

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-510355

(P2005-510355A)

(43) 公表日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B05D 3/06	B05D 3/06 102Z	2H025
C08F 2/48	C08F 2/48	4D075
C09D 4/00	C09D 4/00	4J011
C09D 5/32	C09D 5/32	4J038
G03F 7/004	G03F 7/004 501	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2003-547465 (P2003-547465)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成14年11月21日 (2002.11.21)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月26日 (2004.5.26)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/013065		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02003/046017	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開日	平成15年6月5日 (2003.6.5)		弁理士 津国 肇
(31) 優先権主張番号	60/336, 362	(74) 代理人	100075225
(32) 優先日	平成13年11月26日 (2001.11.26)		弁理士 篠田 文雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	スハドルニク, ジョセフ
(31) 優先権主張番号	60/413, 935		アメリカ合衆国、ニューヨーク 10598、
(32) 優先日	平成14年9月26日 (2002.9.26)		ヨークタウン・ハイツ、ハロックス・ミル・ロード 337
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UV吸収剤、アシルホスフィンオキシドおよびヒドロキシケトン光開始剤を含む硬化性混合物

(57) 【要約】

耐久性のある、および/または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール紫外線吸収剤 (UVA) を含む光硬化性被覆配合物は、 - ヒドロキシケトンとビスアシルホスフィンオキシド光開始剤の組み合わせを用いて効果的に光硬化される。光開始剤、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と 1 - ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンの組み合わせが、この目的に特に効果的である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

保護被覆膜の形成方法であって、

被覆組成物を紫外線、または日光もしくは日光と同等の光源により照射して、前記組成物を硬化することを含み、

前記被覆組成物が、

a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和重合性化合物と、

b) 少なくとも 1 種の耐久性のある、および / または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール UV 吸収剤と、

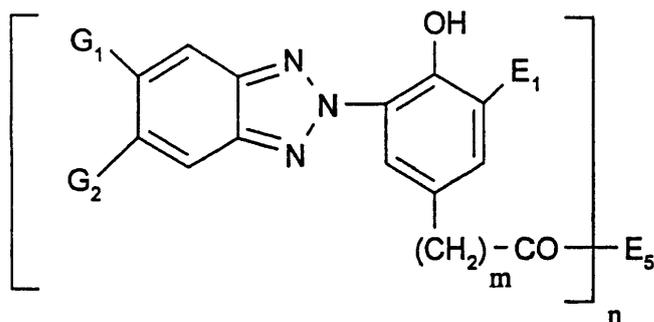
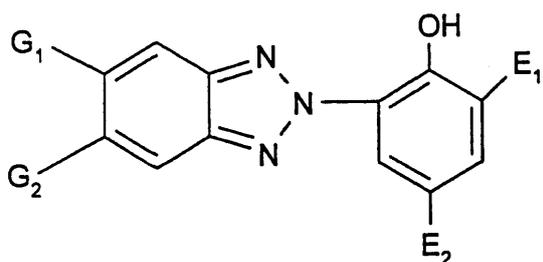
c)

i) 少なくとも 1 種の - ヒドロキシケトン光開始剤、および

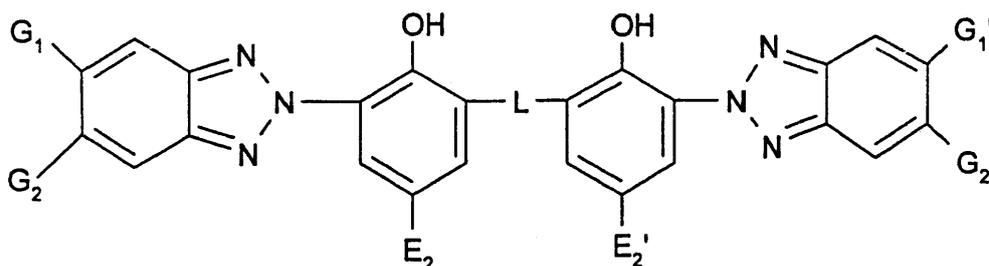
ii) 少なくとも 1 種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤を含む光開始剤の組み合わせ、とを含み、

成分 b) の前記ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、下記式：

【化 1】



または



〔式中、

G_1 および G_1' は、独立して、水素またはハロゲンであり、

10

20

30

40

50

G_2 および G_2 は、独立して、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素原子1~12個のペルフルオロアルキル、 $-COOG_3$ 、 $-P(O)(C_6H_5)_2$ 、 $-CO-G_3$ 、 $-CO-NH-G_3$ 、 $-CO-N(G_3)_2$ 、 $-N(G_3)-CO-G_3$ 、 E_3SO もしくは E_3SO_2 であるか；または G_2 は、水素でもあり、

G_3 は、水素、炭素原子1~24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2~18個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5~12個のシクロアルキル、炭素原子7~15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1~4個のアルキル1~4個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり；

E_1 は、水素、炭素原子1~24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2~24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5~12個のシクロアルキル、炭素原子7~15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1~4個のアルキル1~4個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであるか；または、 E_1 は1もしくは2個のヒドロキシ基で置換されている炭素原子1~24個のアルキルであり、

E_1 が、炭素原子7~15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1~4個のアルキル1~4個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルである場合、 G_2 は、水素であることもでき、

E_2 および E_2 は、独立して、炭素原子1~24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2~18個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5~12個のシクロアルキル、炭素原子7~15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1~4個のアルキル1~3個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであるか；あるいは E_2 および E_2 は、独立して、1個以上の $-OH$ 、 $-O-CO-E_{11}$ 、 $-OE_4$ 、 $-NCO$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOE_{11}$ 、 $-NHE_4$ もしくは $-N(E_4)_2$ またはそれらの混合物により置換されている炭素原子1~24個の前記アルキルもしくは炭素原子2~18個の前記アルケニルであり、ここで E_4 は、炭素原子1~24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルであるか；または1個以上の $-O-$ 、 $-NH-$ もしくは $-NE_4-$ 基またはそれらの混合物で中断され、非置換または1個以上の $-OH$ 、 $-OE_4$ もしくは $-NH_2$ 基またはそれらの混合物で置換されていることができる前記アルキルもしくは前記アルケニルであり、

E_3 は、炭素原子1~20個のアルキル、炭素原子2~20個のヒドロキシアルキル、炭素原子2~9個のアルコキシカルボニルで置換されているアルキル、炭素原子3~18個のアルケニル、炭素原子5~12個のシクロアルキル、炭素原子7~15個のフェニルアルキル、炭素原子6~10個のアリール、あるいは炭素原子1~4個のアルキル1個もしくは2個または1,1,2,2-テトラヒドロペルフルオロアルキル(ここでペルフルオロアルキル部分は、炭素原子6~16個のものである)で置換されている前記アリールであり、

n は、1または2であり、

n が1の場合、

E_5 は、 OE_6 もしくは NE_7E_8 であるか、あるいは E_5 は、 $-PO(OE_{12})_2$ 、 $-OSi(E_{11})_3$ もしくは $-OCO-E_{11}$ 、または $-O-$ 、 $-S-$ もしくは $-NE_{11}$ で中断され、非置換または $-OH$ もしくは $-OCO-E_{11}$ で置換されていることができる直鎖状もしくは分岐鎖状 C_1-C_{24} アルキル、非置換または $-OH$ で置換されている C_5-C_{12} シクロアルキル、非置換または $-OH$ で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状 C_2-C_{18} アルケニル、 C_7-C_{15} アラルキル、 $-CH_2-CHOH-E_{13}$ またはグリシジルであるか、あるいは

E_5 は、 $-X-(Z)_p-Y-E_{15}$

(ここで、

X は、 $-O-$ または $-N(E_{16})-$ であり、

Y は、 $-O-$ または $-N(E_{17})-$ であり、

10

20

30

40

50

Zは、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、1～3個の窒素原子、酸素原子もしくはその混合物で中断されている $C_4 \sim C_{12}$ アルキレン、またはそれぞれヒドロキシル基で置換されている $C_3 \sim C_{12}$ アルキレン、プテニレン、ブチニレン、シクロヘキシレンもしくはフェニレンである)であり、

mは、0、1または2であり、

pは1であるか、またはXおよびYが、それぞれ $-N(E_{16})-$ および $-N(E_{17})-$ である場合、pは0でもあり、

E_6 は、水素、非置換または1個以上のOH、 OE_4 もしくは NH_2 基で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであるか、あるいは $-OE_6$ は、 $-(OCH_2CH_2)_wOH$ または $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ (ここで、wは、1～12であり、そして E_{21} は、炭素原子1～12個のアルキルである)であり、

10

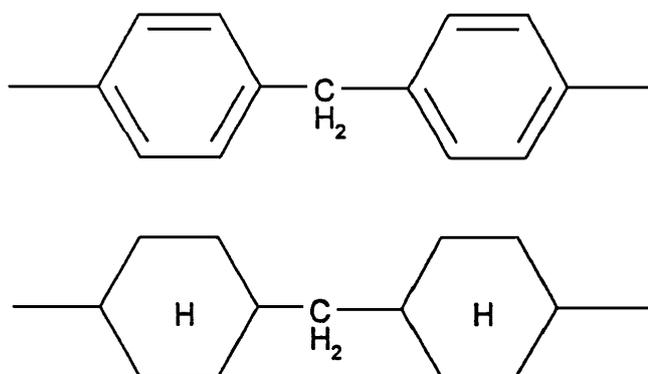
E_7 および E_8 は、独立して、水素、炭素原子1～18個のアルキル、 $-O-$ 、 $-S-$ もしくは $-NE_{11}-$ で中断されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_3 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアルまたは $C_1 \sim C_3$ ヒドロキシルアルキルであるか、あるいは E_7 および E_8 は、N原子と一緒に、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、もしくはモルホリン環であり、

E_9 は、 $C_2 \sim C_8$ アルキレン、 $C_4 \sim C_8$ アルケニレン、 C_4 アルキニレン、シクロヘキシレンであるか、 $-O-$ または $-CH_2-CHOH-CH_2-O-E_{14}-O-CH_2-CHOH-CH_2-$ で中断されている直鎖状若しくは分岐鎖状 $C_4 \sim C_{10}$ アルキレンであり、

E_{10} は、 $-O-$ 、シクロヘキシレンまたは下記式：

20

【化2】



または

30

で中断されていることができる直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンであるか、あるいは

E_{10} および E_{11} は、2個の窒素原子と一緒に、ピペラジン環を形成し、

E_{11} は、水素、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアルまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルであり、

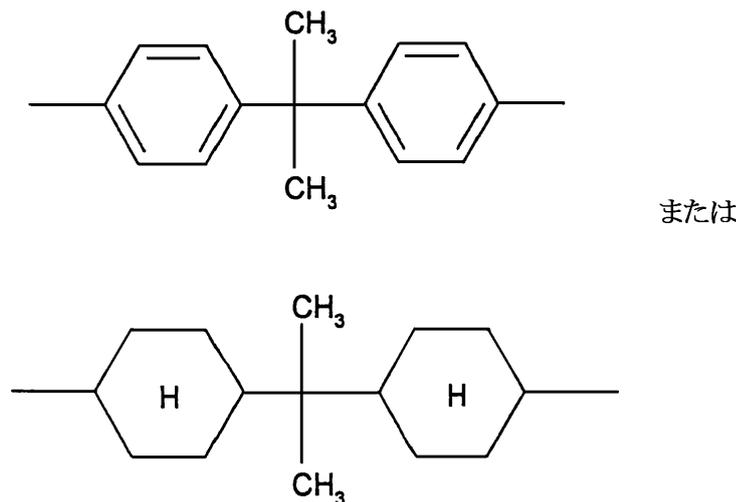
40

E_{12} は、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{16}$ アリアルまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルであり、

E_{13} は、H、 $-PO(OE_{12})_2$ で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、非置換またはOH、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルもしくは $-CH_2OE_{12}$ で置換されているフェニルであり、

E_{14} は、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_2 \sim C_8$ アルキレンであるか、 $-O-$ 、シクロアルキレン、アリーレンまたは下記式：

【化3】



10

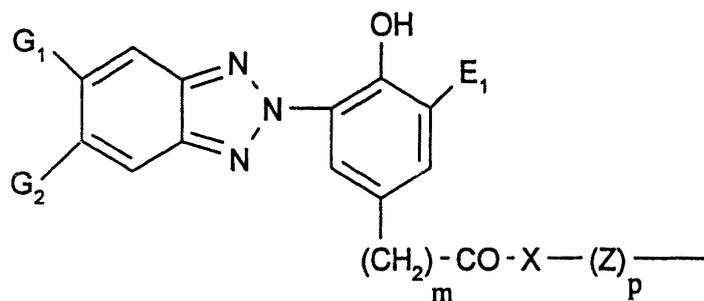
で中断されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_4 \sim C_{10}$ アルキレンであり、

ここで、 E_7 および E_8 は、独立して、水素、炭素原子 1 ~ 18 個のアルキルであるか、あるいは E_7 および E_8 は、一緒になって、炭素原子 4 ~ 6 個のアルキレン、3 - オキサペンタメチレン、3 - イミノペンタメチレンまたは 3 - メチルイミノペンタメチレンであり、

20

E_{15} は、基 - $CO - C(E_{18}) = C(H)E_{19}$ であるか、または Y が - $N(E_{17}) -$ である場合、 E_{17} と一緒になって、基 - $CO - CH = CH - CO -$ 形成し、ここで、 E_{18} は、水素またはメチルであり、そして E_{19} は、水素、メチルまたは - $CO - X - E_{20}$ であり、ここで E_{20} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは下記式：

【化4】



30

(式中、 E_1 、 G_2 、 X 、 Z 、 m および p は、上記と同義である) の基であり、 E_{16} および E_{17} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、1 ~ 3 個の酸素原子で中断されている $C_3 \sim C_{12}$ アルキルであるか、あるいはシクロヘキシルまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルであり、 E_{16} は、また、 Z がエチレンである場合、 E_{17} と一緒になって、エチレンを形成し、

40

L は、炭素原子 1 ~ 12 個のアルキレン、炭素原子 2 ~ 12 個のアルキリデン、ベンジリデン、 p - キシリレン、 m - テトラメチル - m - キシリレンまたはシクロアルキリデンであり、

n が 2 の場合、

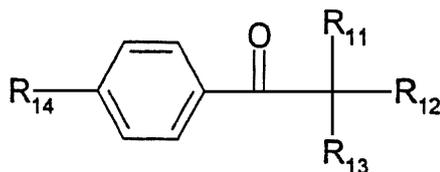
G_2 のうちの 1 個が、水素でもあり、そして

E_5 は、二価基 - $O - E_9 - O -$ または - $N(E_{11}) - E_{10} - N(E_{11}) -$ のうちの 1 個である) で示されるものであり、

成分 i) の - ヒドロキシケトン光開始剤が、下記式：

50

【化5】



〔式中、

R_{11} および R_{12} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $OSiR_{16}(R_{17})_2$ または $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、あるいは

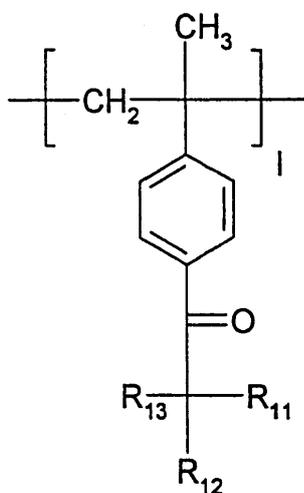
R_{11} および R_{12} は、それらが結合している炭素原子と一緒に、シクロヘキシル環を形成し、

q は $1 \sim 20$ の数であり、

R_{13} は、 OH 、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシまたは $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

R_{14} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $-OCH_2CH_2-OR_{15}$ 、基 $CH_2=C(CH_3)-$ であるか、または下記式：

【化6】



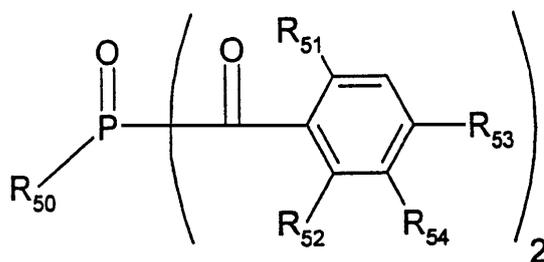
(式中、 1 は、 $2 \sim 10$ の数である) であり、

R_{15} は、水素、 $-COCH=CH_2$ または $-COC(CH_3)=CH_2$ であり、そして

R_{16} および R_{17} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたはフェニルである) で示されるものであり、

成分 ii) のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤が、下記式：

【化7】



10

20

30

40

50

〔式中、

R_{50} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、シクロヘキシル、非置換または1～4個のハロゲンもしくは $C_1 \sim C_8$ アルキルで置換されているフェニルであり、

R_{51} および R_{52} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

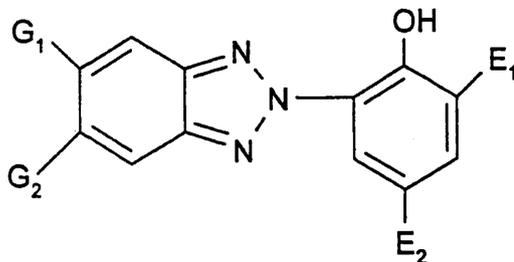
R_{53} は、水素または $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、そして

R_{54} は、水素またはメチルである〕で示されるものであることを含む方法。

【請求項2】

ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、下記式：

【化8】



10

〔式中、

G_1 は、水素であり、

G_2 は、水素、シアノ、クロロ、フルオロ、 $-CF_3$ 、 $-CO-G_3$ 、 E_3SO - または E_3SO_2 - であり、

G_3 は、炭素原子1～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2～18個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5～12個のシクロアルキル、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個のアルキル1～4個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり、

E_1 は、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個のアルキル1～4個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり、

E_2 は、炭素原子1～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2～18個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5～12個のシクロアルキル、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個のアルキル1～3個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくはフェニルアルキルであるか；あるいは E_2 は、1個以上の $-OH$ 、 $-OCE_{11}$ 、 $-OE_4$ 、 $-NCO$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOE_{11}$ 、 $-NHE_4$ もしくは $-N(E_4)_2$ またはそれらの混合物により置換されている炭素原子1～24個の前記アルキルもしくは炭素原子2～18個の前記アルケニルであり、ここで E_4 は、炭素原子1～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルであるか；または1個以上の $-O-$ 、 $-NH-$ もしくは $-NE_4$ -基またはそれらの混合物で中断され、非置換または1個以上の $-OH$ 、 $-OE_4$ もしくは $-NH_2$ またはそれらの混合物で置換されることができ、前記アルキルもしくは前記アルケニルであるか、

E_3 は、炭素原子1～20個のアルキル、炭素原子2～20個のヒドロキシアルキル、炭素原子3～18個のアルケニル、炭素原子5～12個のシクロアルキル、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、炭素原子6～10個のアリール、あるいは炭素原子1～4個のアルキル1もしくは2個または1, 1, 2, 2-テトラヒドロペルフルオロアルキル（ここでペルフルオロアルキル部分は、炭素原子6～16個のものである）で置換されている前記アリールであるか、

あるいは

G_1 は、水素であり、

G_2 は、クロロ、フルオロ、 $-CF_3$ 、 E_3SO - または E_3SO_2 - であり、

20

30

40

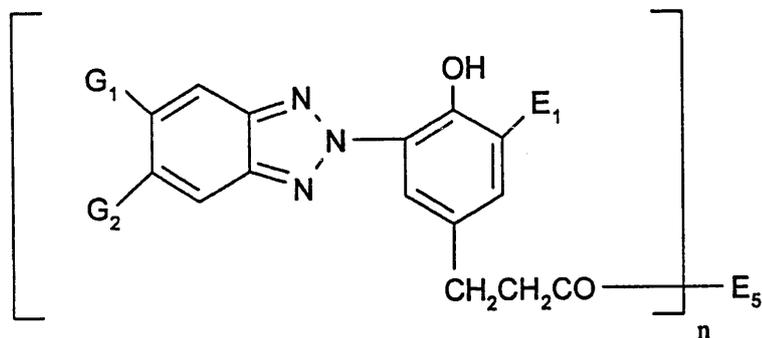
50

E_1 は、水素または炭素原子1~24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルであり、
 E_2 は、上記と同義であり、そして
 E_3 は、炭素原子1~7個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルである〕で示されるものである、請求項1記載の方法。

【請求項3】

ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、下記式：

【化9】



10

〔式中、

20

G_1 は、水素であり、

G_2 は、 $-CF_3$ またはフルオロであり、

E_1 は、水素、炭素原子1~24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、または炭素原子7~15個のフェニルアルキルであり、

E_1 が炭素原子7~15個のフェニルアルキルである場合、 G_2 は、水素であることもでき、

E_5 は、 $-OE_6$ もしくは $-NE_7E_8$ であるか、または

E_5 は、 $-X-(Z)_p-Y-E_{15}$ であり、

(ここで、

X は、 $-O-$ または $-N(E_{16})-$ であり、

30

Y は、 $-O-$ または $-N(E_{17})-$ であり、

Z は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、1~3個の窒素原子、酸素原子もしくはその混合物で中断されている $C_4 \sim C_{12}$ アルキレン、またはそれぞれヒドロキシル基で置換されている $C_3 \sim C_{12}$ アルキレン、ピテニレン、プチニレン、シクロヘキシレンもしくはフェニレンである)であり、

m は0、1、2または3であり、

p は1であるか、または X および Y が、それぞれ $-N(E_{16})-$ および $-N(E_{17})-$ である場合、 p は0でもあり、

E_{15} は、基 $-CO-C(E_{18})=C(H)E_{19}$ であるか、または Y が $-N(E_{17})-$ である場合、 E_{17} と一緒に、基 $-CO-CH=CH-CO-$ を形成し、ここで、 E_{18} は、水素またはメチルであり、そして E_{19} は、水素、メチルまたは $-CO-X-E_{20}$ であり、ここで E_{20} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは下記式：

40

G_2 は、 $-CF_3$ であり、

E_1 は、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個のアルキル1～4個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり、

E_2 は、炭素原子1～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2～18個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5～12個のシクロアルキル、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個のアルキル1～3個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであるか；あるいは E_2 は、1個以上の $-OH$ 、 $-OCE_{11}$ 、 $-NH_2$ もしくは $-NHCOE_{11}$ またはそれらの混合物により置換されている炭素原子1～24個の前記アルキルもしくは炭素原子2～18個の前記アルケニルであるか；または1個以上の $-O-$ で中断され、非置換または1個以上の $-OH$ で置換されることができ、前記アルキルもしくは前記アルケニルであるか、

10

あるいは

G_1 は、水素であり、

G_2 は、 $-CF_3$ であり、

E_1 は、水素、炭素原子4～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、または炭素原子7～15個のフェニルアルキルであり、そして

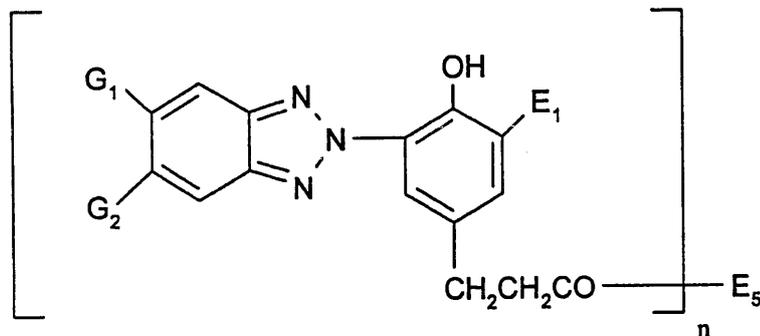
E_2 は上記と同義である〕で示されるものである、請求項1記載の方法。

【請求項6】

20

ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、下記式：

【化13】



30

〔式中、

G_1 は、水素であり、

G_2 は、 $-CF_3$ であり、

E_1 は、水素、炭素原子4～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、または炭素原子7～15個のフェニルアルキルであり、

E_5 は、 $-OE_6$ もしくは $-NE_7E_8$ であり、

40

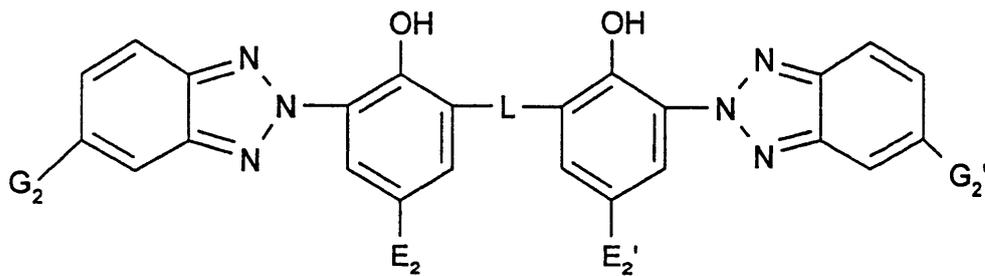
E_6 は、水素、非置換または1個以上の OH 基で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであるか、あるいは $-OE_6$ は、 $-(OCH_2CH_2)_wOH$ または $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ （ここで、 w は、1～12であり、そして E_{21} は、炭素原子1～12個のアルキルである）であり、

E_7 および E_8 は、独立して、水素、炭素原子1～18個のアルキル、 $-O-$ 、 $-S-$ もしくは $-NE_{11}-$ で中断されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_3 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアルまたは $C_1 \sim C_3$ ヒドロキシアルキルであるか、あるいは E_7 および E_8 は、 N 原子と一緒に、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、もしくはモルホリン環である〕で示されるものである、請求項1記載の方法。

【請求項7】

50

ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、下記式：
【化14】



10

〔式中、

G_2 は、 $-CF_3$ であり、

G_2' は、水素または $-CF_3$ であり、

E_2 および E_2' は、独立して、炭素原子 1 ~ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子 2 ~ 18 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子 5 ~ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ~ 15 個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル 1 ~ 3 個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり、そして、

20

L はメチレンである〕で示されるものである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、

(a) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール；

(b) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール；

(c) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - オクチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール；

(d) 2, 2 - メチレン - ビス〔6 - (5 - トリフルオロメチル - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - tert - オクチルフェノール〕； (e) メチレン - 2 - {4 - tert - オクチル - 6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール} 2 - {4 - tert - ブチル - 6 - (5 - トリフルオロメチル - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール}；

30

(f) 3 - (5 - トリフルオロメチル - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロクエイ皮酸；

(g) メチル 3 - (5 - トリフルオロメチル - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート；

(h) イソオクチル 3 - (5 - トリフルオロメチル - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート；

40

(i) 5 - トリフルオロメチル - 2 - {2 - ヒドロキシ - 5 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル} - 2H - ベンゾトリアゾール；

(j) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール；

(k) 5 - オクチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - クミルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール；

(l) 5 - ドデシルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール；

(m) 5 - オクチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - オクチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール；

50

- (n) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (o) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - ノニルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (p) 5 - トリフルオロメチル - 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (q) 5 - トリフルオロメチル - 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (r) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - アミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (s) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (t) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシル - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (u) 5 - トリフルオロメチル - 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (v) 5 - トリフルオロメチル - 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (w) 5 - トリフルオロメチル - 2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (x) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (y) 5 - フルオロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (z) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (aa) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (bb) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (cc) 5 - フェニルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (dd) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (ee) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (ff) イソオクチル 3 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート ;
- (gg) 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (hh) 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミル - フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (ii) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ; 及び
- (jj) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール

からなる群より選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

- ヒドロキシケトン光開始剤において、

R₁₁ および R₁₂ が、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₆ アルキルまたはフェニルであるか

10

20

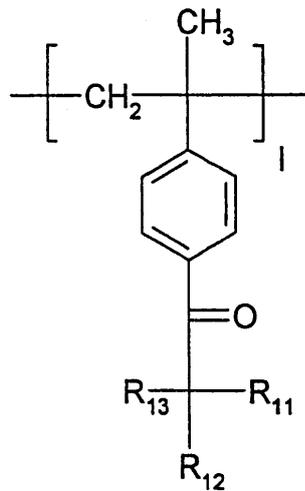
30

40

50

、あるいは R_{11} および R_{12} が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し、 R_{13} がOHであり、そして R_{14} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $-OCH_2CH_2OR_{15}$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ であるか、または下記式：

【化15】



10

20

である、請求項1記載の方法。

【請求項10】

- ヒドロキシケトン光開始剤において、

R_{11} および R_{12} が、互いに独立して、メチルまたはエチルであるか、あるいは R_{11} および R_{12} が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し、 R_{13} が水素であり、そして R_{14} が、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたは $-OCH_2CH_2OH$ である、請求項1記載の方法。

【請求項11】

- ヒドロキシケトン光開始剤が、

- ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、

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 - 2 - メチル - 1 - (4 - イソプロピルフェニル)プロパノン、

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - ドデシルフェニル)プロパノン及び

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [(2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパノンからなる群より選択される、請求項1記載の方法。

【請求項12】

ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤において、

R_{50} が、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキル、シクロヘキシル、あるいは非置換または1～4個の $C_1 \sim C_4$ アルキル、ClもしくはBrで置換されているフェニルである、請求項1記載の方法。

【請求項13】

ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤において、

R_{50} が、 $C_4 \sim C_{12}$ アルキルまたはシクロヘキシルであり、 R_{51} および R_{52} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、そして R_{53} が、水素または $C_1 \sim C_8$ アルキルである、請求項1記載の方法。

【請求項14】

ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤において、

R_{51} および R_{52} が、メチルであり、 R_{53} が、水素またはメチルであり、そして R_{50} が、イソブチルまたはフェニルである、請求項1記載の方法。

【請求項15】

30

40

50

ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、被覆組成物の重量に基づき、約 0.5 重量% ~ 約 5 重量% で存在する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

- ヒドロキシケトン光開始剤が、被覆組成物の重量に基づき、約 1 重量% ~ 約 7 重量% で存在する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 17】

ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤が、被覆組成物の重量に基づき、約 0.1 重量% ~ 約 2 重量% で存在する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】

- ヒドロキシケトン成分 i) とビスアシルホスフィンオキシド成分 ii) の重量比が、約 5 : 1 ~ 約 15 : 1 である、請求項 1 記載の方法。 10

【請求項 19】

保護被覆膜の厚さが、約 5 μ ~ 約 125 μ である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 20】

a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和重合性化合物と、
b) 少なくとも 1 種の耐久性のある、および / または赤方偏移している、請求項 1 記載のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール UV 吸収剤と、

c)

i) 少なくとも 1 個の - ヒドロキシケトン光開始剤、および

ii) 少なくとも 1 個の請求項 1 記載のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤を含む光開始剤の組み合わせ、とを含む光硬化性被覆組成物。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性のある、および / または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール紫外線吸収剤 (UVA) を含む被覆配合物を、光硬化する方法を目的とする。

【0002】

耐久性のある、および / または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、例えば、米国特許第 5,977,219 号に開示されている。耐久性のある、および / または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールを含む太陽熱制御膜は、米国特許第 6,187,845 号および第 6,191,199 号に開示されている。 30

【0003】

驚くべきことに、耐久性のある、および / または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール UV 吸収剤を含む光硬化性被覆配合物は、- ヒドロキシケトンとビスアシルホスフィンオキシド光開始剤の組み合わせを用いて効果的に光硬化される。UV 吸収剤は、光硬化に必要な光を阻止するので、これは驚くべきことである。赤方偏移のためより多くの UV 光線を吸収することから、現在のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールのような極めて効果的な UV 吸収剤にとって、これは驚くべきことである。

【0004】

本発明の目的は、高性能の耐久性のある、および / または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール UV 吸収剤を含む、光硬化された薄い保護被覆を提供することである。 40

【0005】

開示されているものは、保護被覆膜の形成方法であって、

被覆組成物を紫外線、または日光もしくは日光と同等の光源により照射して、前記組成物を硬化することを含み、

前記被覆組成物が、

a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和重合性化合物と、

b) 少なくとも 1 種の耐久性のある、および / または赤方偏移しているヒドロキシフェ 50

ニルベンゾトリアゾール UV 吸収剤と、

c)

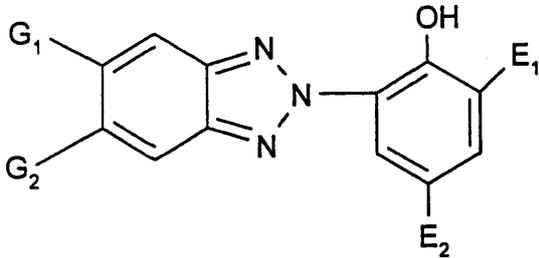
i) 少なくとも 1 種の α -ヒドロキシケトン光開始剤、および

ii) 少なくとも 1 種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤を含む光開始剤の組み合わせ、とを含み、

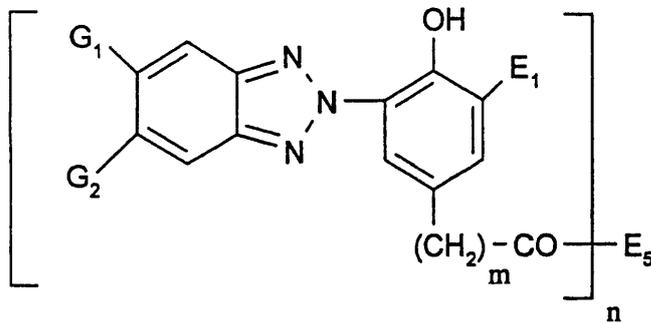
成分 b) のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールが、下記式：

【 0 0 0 6 】

【 化 1 6 】



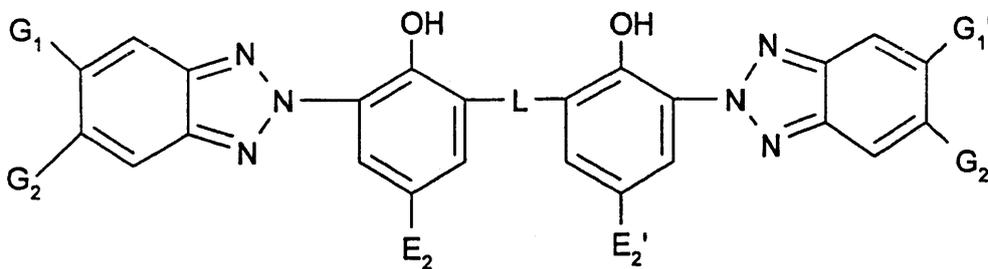
10



20

または

30



40

【 0 0 0 7 】

〔 式中、

G_1 および G_1' は、独立して、水素またはハロゲンであり、

G_2 および G_2' は、独立して、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素原子 1 ~ 12 個のペルフルオロアルキル、 $-COOG_3$ 、 $-P(O)(C_6H_5)_2$ 、 $-CO-G_3$ 、 $-CO-NH-G_3$ 、 $-CO-N(G_3)_2$ 、 $-N(G_3)-CO-G_3$ 、 E_3SO- もしくは E_3SO_2- であるか；または G_2 は、水素でもあり、

G_3 は、水素、炭素原子 1 ~ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子 2 ~ 18 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子 5 ~ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ~ 15 個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル 1

50

～ 4 個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり；

E_1 は、水素、炭素原子 1 ～ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子 2 ～ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子 5 ～ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ～ 15 個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子 1 ～ 4 個のアルキル 1 ～ 4 個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであるか；または E_1 は、1 もしくは 2 個のヒドロキシ基で置換されている炭素原子 1 ～ 24 個のアルキルであり、

E_1 が、炭素原子 7 ～ 15 個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子 1 ～ 4 個のアルキル 1 ～ 4 個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルである場合、 G_2 は、水素であることもでき、

E_2 および E_2 は、独立して、炭素原子 1 ～ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子 2 ～ 18 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子 5 ～ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ～ 15 個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子 1 ～ 4 個のアルキル 1 ～ 3 個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであるか；あるいは E_2 および E_2 は、独立して、1 個以上の -OH、-COE₁₁、-OE₄、-NCO、-NH₂、-NHCOE₁₁、-NHE₄ もしくは -N(E₄)₂ またはそれらの混合物により置換されている炭素原子 1 ～ 24 個の前記アルキルもしくは炭素原子 2 ～ 18 個の前記アルケニルであり、ここで E_4 は、炭素原子 1 ～ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルであるか；または 1 個以上の -O-、-NH- もしくは -NE₄- 基またはそれらの混合物で中断され、非置換または 1 個以上の -OH、-OE₄ もしくは -NH₂ 基またはそれらの混合物で置換されていることができる前記アルキルもしくは前記アルケニルであり、

E_3 は、炭素原子 1 ～ 20 個のアルキル、炭素原子 2 ～ 20 個のヒドロキシアルキル、炭素原子 2 ～ 9 個のアルコキシカルボニルで置換されているアルキル、炭素原子 3 ～ 18 個のアルケニル、炭素原子 5 ～ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ～ 15 個のフェニルアルキル、炭素原子 6 ～ 10 個のアリール、あるいは炭素原子 1 ～ 4 個のアルキル 1 個もしくは 2 個、または 1, 1, 2, 2-テトラヒドロペルフルオロアルキル（ここでペルフルオロアルキル部分は、炭素原子 6 ～ 16 個のものである）で置換されている前記アリールであり、

n は、1 または 2 であり、

n が 1 の場合、

E_5 は、OE₆ もしくは NE₇E₈ であるか、あるいは E_5 は、-PO(OE₁₂)₂、-OSi(E₁₁)₃ もしくは -OCO-E₁₁、または -O-、-S- もしくは -NE₁₁ で中断され、非置換または -OH もしくは -OCO-E₁₁ で置換されていることができる直鎖状もしくは分岐鎖状 C₁ ～ C₂₄ アルキル、非置換または -OH で置換されている C₅ ～ C₁₂ シクロアルキル、非置換または -OH で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状 C₂ ～ C₁₈ アルケニル、C₇ ～ C₁₅ アラルキル、-CH₂-CHOH-E₁₃ またはグリシジルであるか、あるいは

E_5 は、-X-(Z)_p-Y-E₁₅

（ここで、

X は、-O- または -N(E₁₆)- であり、

Y は、-O- または -N(E₁₇)- であり、

Z は、C₂ ～ C₁₂ アルキレン、1 ～ 3 個の窒素原子、酸素原子もしくはその混合物で中断されている C₄ ～ C₁₂ アルキレン、またはそれぞれヒドロキシ基で置換されている C₃ ～ C₁₂ アルキレン、ブテニレン、ブチニレン、シクロヘキシレンもしくはフェニレンである）であり、

m は、0、1 または 2 であり、

p は 1 であるか、または X および Y が、それぞれ -N(E₁₆)- および -N(E₁₇)- である場合、 p は 0 でもあり、

10

20

30

40

50

E_6 は、水素、非置換または1個以上のOH、 OE_4 もしくは NH_2 基で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであるか、あるいは $-OE_6$ は、 $-(OCH_2CH_2)_wOH$ または $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ (ここで、 w は、1~12であり、そして E_{21} は、炭素原子1~12個のアルキルである)であり、

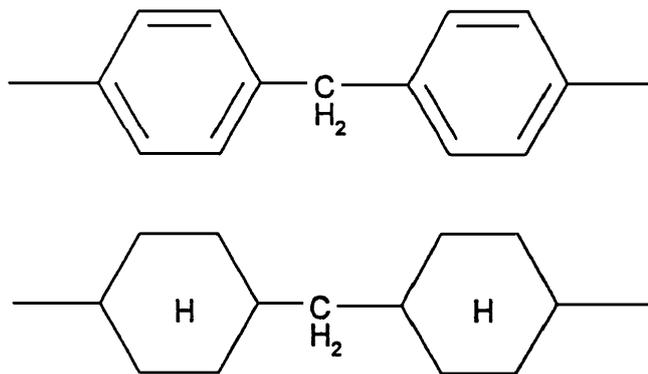
E_7 および E_8 は、独立して、水素、炭素原子1~18個のアルキル、 $-O-$ 、 $-S-$ もしくは $-NE_{11}-$ で中断されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_3 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールまたは $C_1 \sim C_3$ ヒドロキシアルキルであるか、あるいは E_7 および E_8 は、N原子と一緒に、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、もしくはモルホリン環であり、

E_9 は、 $C_2 \sim C_8$ アルキレン、 $C_4 \sim C_8$ アルケニレン、 C_4 アルキニレン、シクロヘキレンであるか、 $-O-$ または $-CH_2-CHOH-CH_2-O-E_{14}-O-CH_2-CHOH-CH_2-$ で中断されている直鎖状若しくは分岐鎖状 $C_4 \sim C_{10}$ アルキレンであり、

E_{10} は、 $-O-$ 、シクロヘキシレンまたは下記式：

【0008】

【化17】



20

【0009】

で中断されていることができる直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンであるか、あるいは

30

E_{10} および E_{11} は、2個の窒素原子と一緒に、ピペラジン環を形成し、

E_{11} は、水素、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルであり、

E_{12} は、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{16}$ アリールまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルであり、

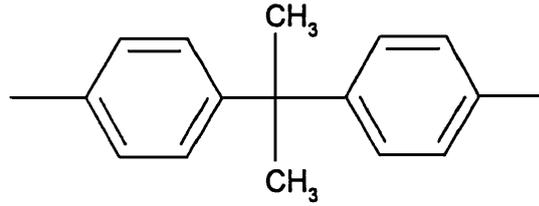
E_{13} は、H、 $-PO(OE_{12})_2$ で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、非置換またはOH、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルもしくは $-CH_2OE_{12}$ で置換されているフェニルであり、

40

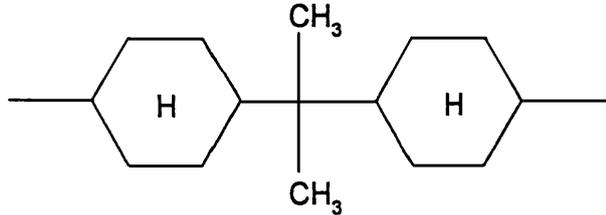
E_{14} は、直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_2 \sim C_8$ アルキレンであるか、 $-O-$ 、シクロアルキレン、アリーレンまたは下記式：

【0010】

【化18】



または



10

【0011】

で中断されている直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_4 \sim C_{10}$ アルキレンであり、

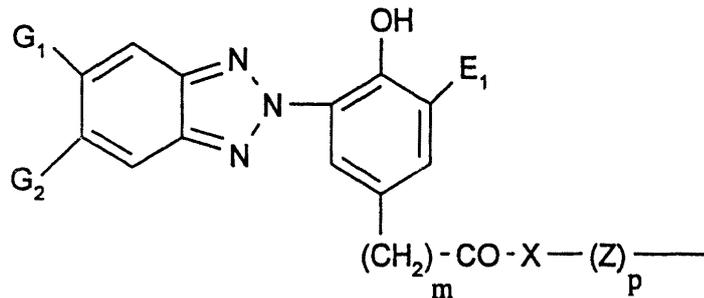
ここで、 E_7 および E_8 は、独立して、水素、炭素原子 1 ~ 18 個のアルキルであるか、あるいは E_7 および E_8 は、一緒になって、炭素原子 4 ~ 6 個のアルキレン、3 - オキサペンタメチレン、3 - イミノペンタメチレンまたは 3 - メチルイミノペンタメチレンであり、

20

E_{15} は、基 - $CO - C(E_{18}) = C(H)E_{19}$ であるか、または Y が - $N(E_{17}) -$ である場合、 E_{17} と一緒になって、基 - $CO - CH = CH - CO -$ を形成し、ここで、 E_{18} は、水素またはメチルであり、そして E_{19} は、水素、メチルまたは - $CO - X - E_{20}$ であり、ここで E_{20} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは下記式：

【0012】

【化19】



30

【0013】

(式中、 E_1 、 G_2 、 X 、 Z 、 m および p は、上記と同義である) の基であり、 E_{16} および E_{17} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、1 ~ 3 個の酸素原子で中断されている $C_3 \sim C_{12}$ アルキルであるか、あるいはシクロヘキシルまたは $C_7 \sim C_{15}$ アルキルであり、 E_{16} は、また、 Z がエチレンである場合、 E_{17} と一緒になって、エチレンを形成し、

40

L は、炭素原子 1 ~ 12 個のアルキレン、炭素原子 2 ~ 12 個のアルキリデン、ベンジリデン、 p - キシリレン、 m - テトラメチル - m - キシリレンまたはシクロアルキリデンであり、

n が 2 の場合、

G_2 のうちの 1 個が、水素でもあり、そして

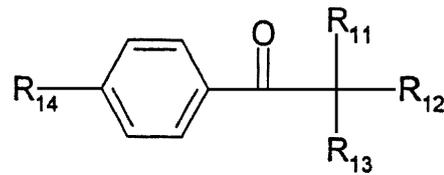
E_5 は、二価基 - $O - E_9 - O -$ または - $N(E_{11}) - E_{10} - N(E_{11}) -$ のうちの 1 個である] で示されるものであり、

50

成分 i) の - ヒドロキシケトン光開始剤が、下記式：

【 0 0 1 4 】

【 化 2 0 】



【 0 0 1 5 】

10

(式中、

R_{11} および R_{12} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $OSiR_{16}(R_{17})_2$ または $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、あるいは

R_{11} および R_{12} は、それらが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、

q は 1 ~ 20 の数であり、

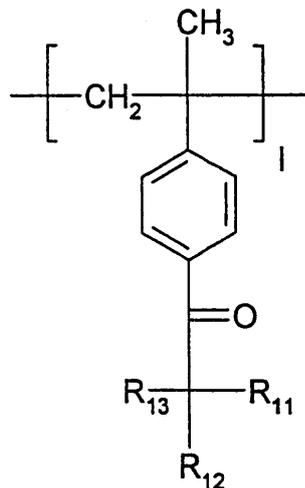
R_{13} は、OH、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシまたは $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

R_{14} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $-OCH_2CH_2-OR_{15}$ 、
基 $CH_2=C(CH_3)-$ であるか、または下記式：

20

【 0 0 1 6 】

【 化 2 1 】



30

【 0 0 1 7 】

(式中、 1 は、2 ~ 10 の数である) であり、

R_{15} は、水素、 $-COCH=CH_2$ または $-COC(CH_3)=CH_2$ であり、そして

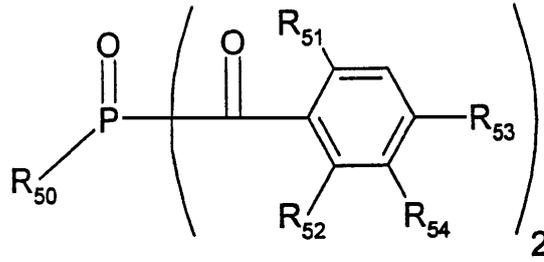
40

R_{16} および R_{17} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキルまたはフェニルである) で示されるものであり、

成分 ii) のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤が、下記式：

【 0 0 1 8 】

【化 2 2】



10

【0019】

〔式中、

R₅₀は、C₁～C₁₂アルキル、シクロヘキシル、非置換または1～4個のハロゲンもしくはC₁～C₈アルキルで置換されているフェニルであり、

R₅₁およびR₅₂は、互いに独立して、C₁～C₈アルキルであり、

R₅₃は、水素またはC₁～C₈アルキルであり、そして

R₅₄は、水素またはメチルである〕で示されるものであることを含む方法である。

【0020】

本発明の耐久性のある、および/または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、既知であり、米国特許第5,977,219号、第6,166,218号、および第6,262,151号、ならびに米国特許出願第09/851,453号、2001年5月8日出願、および第09/772,245号、2001年1月29日出願に記載されている(関連する開示は、参照として本明細書に組み込まれる)。

20

【0021】

本発明の - ヒドロキシケトンおよびビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、既知であり、例えば、米国特許第5,942,290号、第5,534,559号および第6,020,528号に記載されている(関連する開示は、参照として本明細書に組み込まれる)。

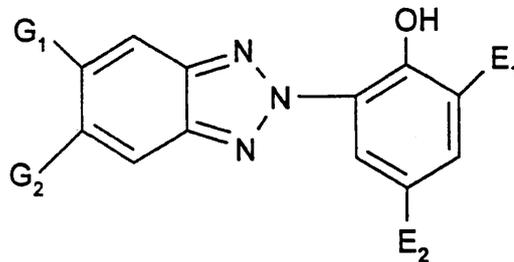
【0022】

例えば、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、下記式：

30

【0023】

【化 2 3】



40

【0024】

〔式中、

G₁は、水素であり、

G₂は、水素、シアノ、クロロ、フルオロ、-CF₃、-CO-G₃、E₃SO-またはE₃SO₂-であり、

G₃は、炭素原子1～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2～18個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5～12個のシクロアルキル、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個のアルキル1～4個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり、

E₁は、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個

50

のアルキル 1 ~ 4 個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり、

E_2 は、炭素原子 1 ~ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子 2 ~ 18 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子 5 ~ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ~ 15 個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル 1 ~ 3 個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくはフェニルアルキルであるか；あるいは E_2 は、1 個以上の $-OH$ 、 $-OCO E_{11}$ 、 $-OE_4$ 、 $-NCO$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCO E_{11}$ 、 $-NHE_4$ もしくは $-N(E_4)_2$ またはそれらの混合物により置換されている炭素原子 1 ~ 24 個の前記アルキルもしくは炭素原子 2 ~ 18 個の前記アルケニルであり、ここで E_4 は、炭素原子 1 ~ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルであるか；または 1 個以上の $-O-$ 、 $-NH-$ もしくは $-NE_4$ - 基またはそれらの混合物で中断され、非置換または 1 個以上の $-OH$ 、 $-OE_4$ もしくは $-NH_2$ またはそれらの混合物で置換されることが出来る前記アルキルもしくは前記アルケニルであるか、

E_3 は、炭素原子 1 ~ 20 個のアルキル、炭素原子 2 ~ 20 個のヒドロキシアルキル、炭素原子 3 ~ 18 個のアルケニル、炭素原子 5 ~ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ~ 15 個のフェニルアルキル、炭素原子 6 ~ 10 個のアリール、あるいは炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル 1 もしくは 2 個または 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロペルフルオロアルキル (ここでペルフルオロアルキル部分は、炭素原子 6 ~ 16 個のものである) で置換されている前記アリールであるか、

あるいは

G_1 は、水素であり、

G_2 は、クロロ、フルオロ、 $-CF_3$ 、 E_3SO- または E_3SO_2- であり、

E_1 は、水素または炭素原子 1 ~ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルであり、

E_2 は、上記と同義であり、そして

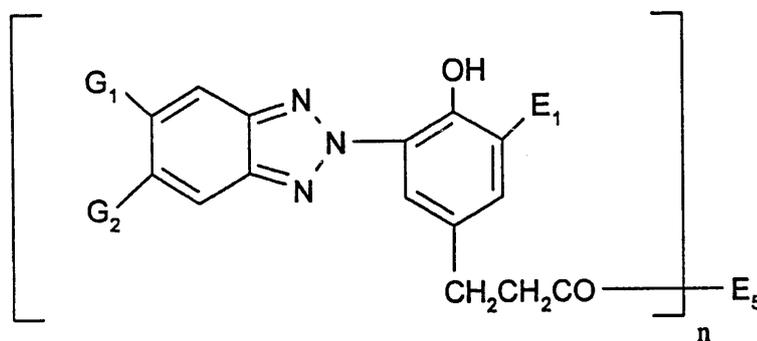
E_3 は、炭素原子 1 ~ 7 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルである) で示されるものである。

【0025】

別の実施態様では、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール UV 吸収剤 (UVA's) が、下記式：

【0026】

【化24】



【0027】

〔式中、

G_1 は、水素であり、

G_2 は、 $-CF_3$ またはフルオロであり、

E_1 は、水素、炭素原子 1 ~ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、または炭素原子 7 ~ 15 個のフェニルアルキルであり、

E_1 が炭素原子 7 ~ 15 個のフェニルアルキルである場合、 G_2 は、水素であることもでき、

10

20

30

40

50

E_5 は、 $-O E_6$ もしくは $-N E_7 E_8$ であるか、または

E_5 は、 $-X - (Z)_p - Y - E_{15}$ であり、

(ここで、

X は、 $-O -$ または $-N(E_{16}) -$ であり、

Y は、 $-O -$ または $-N(E_{17}) -$ であり、

Z は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、1 ~ 3 個の窒素原子、酸素原子もしくはその混合物で中断されている $C_4 \sim C_{12}$ アルキレン、またはそれぞれヒドロキシ基で置換されている $C_3 \sim C_{12}$ アルキレン、プテニレン、プチニレン、シクロヘキシレンもしくはフェニレンである) であり、

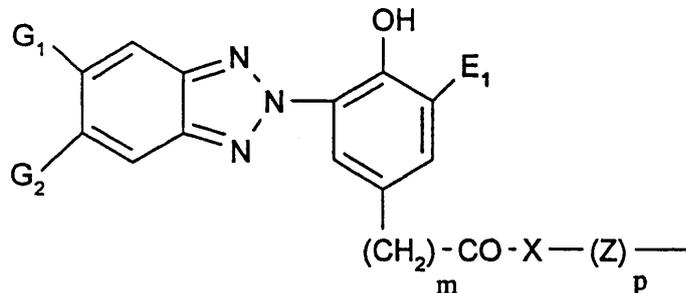
m は 0、1、2 または 3 であり、

p は 1 であるか、または X および Y が、それぞれ $-N(E_{16}) -$ および $-N(E_{17}) -$ である場合、 p は 0 でもあり、

E_{15} は、基 $-CO - C(E_{18}) = C(H) E_{19}$ であるか、または Y が $-N(E_{17}) -$ である場合、 E_{17} と一緒になって、基 $-CO - CH = CH - CO -$ を形成し、ここで、 E_{18} は、水素またはメチルであり、そして E_{19} は、水素、メチルまたは $-CO - X - E_{20}$ であり、ここで E_{20} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは下記式：

【0028】

【化25】



【0029】

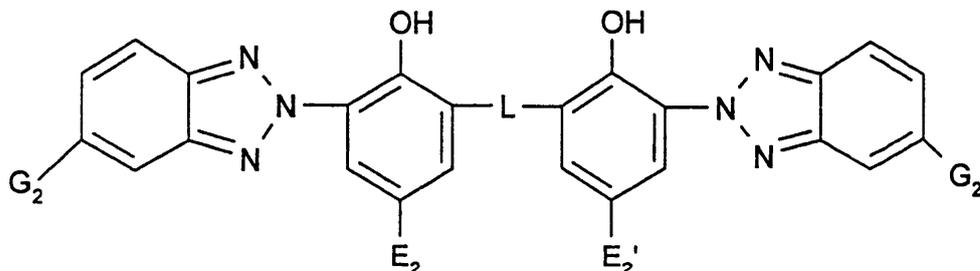
の基である) で示されるものである。

【0030】

更に別の実施態様では、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール UV 吸収剤が、下記式：

【0031】

【化26】



【0032】

[式中、

G_2 は、 $-CF_3$ であり、

G_2' は、水素または $-CF_3$ であり、

E_2 および E_2' は、独立して、炭素原子 1 ~ 24 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子 2 ~ 18 個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子 5 ~ 12 個のシクロアルキル、炭素原子 7 ~ 15 個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子 1 ~ 4

10

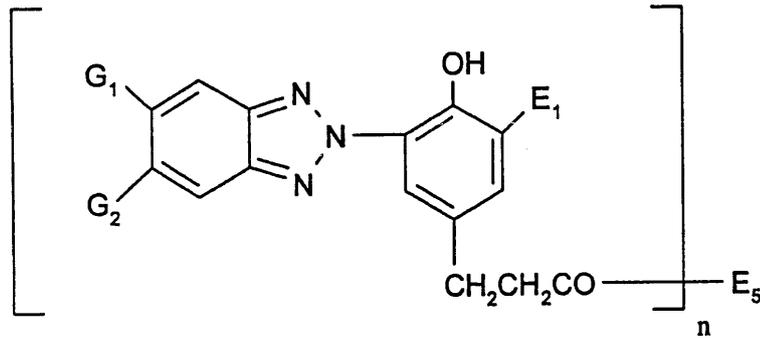
20

30

40

50

【化 2 8】



10

【 0 0 3 8 】

〔式中、

G₁は、水素であり、G₂は、-CF₃であり、E₁は、水素、炭素原子4～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、または炭素原子7～15個のフェニルアルキルであり、E₅は、-OE₆もしくは-NE₇E₈であり、E₆は、水素、非置換または1個以上のOH基で置換されている直鎖状もしくは分岐鎖状C₁～C₂₄アルキルであるか、あるいは-OE₆は、-(OCH₂CH₂)_wOHまたは-(OCH₂CH₂)_wOE₂₁(ここで、wは、1～12であり、そしてE₂₁は、炭素原子1～12個のアルキルである)であり、

20

E₇およびE₈は、独立して、水素、炭素原子1～18個のアルキル、-O-、-S-もしくは-NE₁₁-で中断されている直鎖状もしくは分岐鎖状C₃～C₁₈アルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル、C₆～C₁₄アリアルまたはC₁～C₃ヒドロキシアルキルであるか、あるいはE₇およびE₈は、N原子と一緒に、ピロリジン、ペペリジン、ペペラジン、もしくはモルホリン環である)で示されるものである。

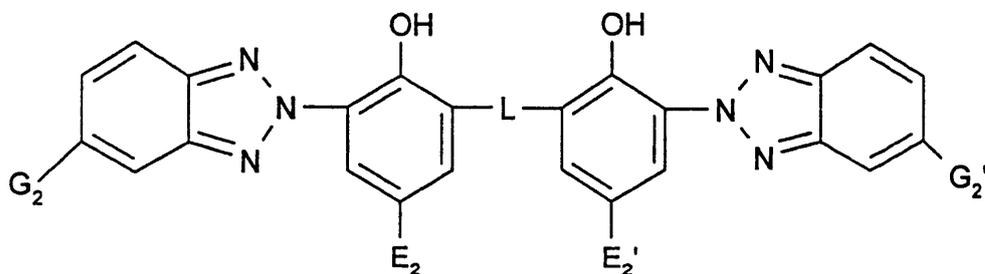
【 0 0 3 9 】

例えば、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、下記式：

30

【 0 0 4 0 】

【化 2 9】



40

【 0 0 4 1 】

〔式中、

G₂は、-CF₃であり、G₂は、水素または-CF₃であり、E₂およびE₂'は、独立して、炭素原子1～24個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル、炭素原子2～18個の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル、炭素原子5～12個のシクロアルキル、炭素原子7～15個のフェニルアルキル、フェニル、または炭素原子1～4個のアルキル1～3個によりフェニル環で置換されている前記フェニルもしくは前記フェニルアルキルであり、そして、

50

Lはメチレンである]で示されるものである。

【0042】

例えば、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールUV吸収剤は、

- (a) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (b) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (c) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (d) 2 , 2 - メチレン - ビス [6 - (5 - トリフルオロメチル - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - tert - オクチルフェノール] ; (e) メチレン - 2 - [4 - tert - オクチル - 6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール] 2 - [4 - tert - ブチル - 6 - (5 - トリフルオロメチル - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール] ;
- (f) 3 - (5 - トリフルオロメチル - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロケイ皮酸 ;
- (g) メチル 3 - (5 - トリフルオロメチル - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート ;
- (h) イソオクチル 3 - (5 - トリフルオロメチル - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート ;
- (i) 5 - トリフルオロメチル - 2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (j) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (k) 5 - オクチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (l) 5 - ドデシルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (m) 5 - オクチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (n) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (o) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - ノニルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (p) 5 - トリフルオロメチル - 2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (q) 5 - トリフルオロメチル - 2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (r) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - アミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (s) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (t) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシル - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (u) 5 - トリフルオロメチル - 2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (v) 5 - トリフルオロメチル - 2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (w) 5 - トリフルオロメチル - 2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール ;

10

20

30

40

50

- (x) 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (y) 5 - フルオロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (z) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (aa) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (bb) 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (cc) 5 - フェニルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (dd) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (ee) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (ff) イソオクチル 3 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート ;
- (gg) 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (hh) 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミル - フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ;
- (ii) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール ; 及び
- (jj) 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール
- からなる群より選択される化合物である。

10

20

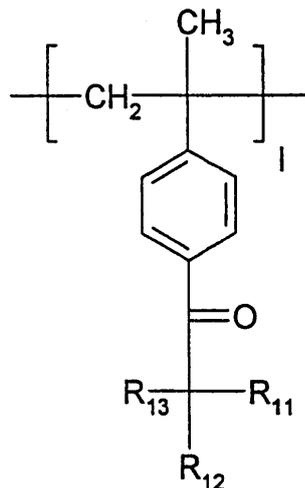
【0043】

興味深い - ヒドロキシケトン光開始剤は、 R_{11} および R_{12} が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはフェニルであるか、あるいは R_{11} および R_{12} が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し、 R_{13} が OH であり、そして R_{14} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $-OCH_2CH_2OR_{15}$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ であるか、または下記式：

30

【0044】

【化30】



40

【0045】

50

である、ものである。

【0046】

例えば、 -R_{11} -ヒドロキシケトン光開始剤として適切なものは、 R_{11} および R_{12} が、互いに独立して、メチルまたはエチルであるか、あるいは R_{11} および R_{12} が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し、 R_{13} が水素であり、そして R_{14} が、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシまたは $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である、ものである。

【0047】

例えば、適切な -R_{11} -ヒドロキシケトン光開始剤は、

-R_{11} -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、

10

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-2-メチル-1-(4-イソプロピルフェニル)プロパノン、

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-ドデシルフェニル)プロパノン及び

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパノン

である。

【0048】

本発明の -R_{11} -ヒドロキシケトン光開始剤は、例えば、Irgacure(登録商標)184としてCiba Specialty Chemicalsから入手可能である、 -R_{11} -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

【0049】

20

例えば、ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤において、 R_{50} は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、シクロヘキシル、あるいは非置換または1~4個の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、 C_1 もしくは Br で置換されているフェニルである。

【0050】

別の実施態様では、 R_{50} は、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ アルキル、シクロヘキシル、あるいは非置換または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルにより2-, 3-, 4-若しくは2, 5-位置で置換されているフェニルである。

【0051】

例えば、 R_{50} は、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ アルキルまたはシクロヘキシルであり、 R_{51} および R_{52} は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであり、そして R_{53} は、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルである。

30

【0052】

例えば、 R_{51} および R_{52} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、そして R_{53} は、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルである。

【0053】

別の実施態様では、 R_{51} および R_{52} は、メチルであり、 R_{53} は、水素またはメチルであり、そして R_{50} は、イソブチルまたはフェニルである。

【0054】

例えば、 R_{51} 、 R_{52} および R_{53} はメチルである。

【0055】

40

別の実施態様では、 R_{51} 、 R_{52} および R_{53} は、メチルであり、そして R_{54} は、水素である。

【0056】

別の実施態様では、 R_{50} は、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ アルキルである。

【0057】

例えば、 R_{50} はイソブチルである。

【0058】

例えば、 R_{50} は、フェニルである。

【0059】

本発明のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、例えば、Ciba Specialty Chemicals

50

Isから入手可能である、Irgacure (登録商標) 819、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である。

【0060】

直鎖状もしくは分岐鎖状アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルまたはドデシルである。

【0061】

本発明のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、被覆組成物の重量に基づき、約0.5重量%~約5重量%で使用される。例えば、本発明のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、被覆組成物の重量に基づき、約0.5重量%~約4重量%、約0.5重量%~約3重量%、約0.5重量%~約2重量%または約0.5重量%から約1重量%で使用される。例えば、本発明のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、被覆組成物の重量に基づき、約1重量%~約5重量%、約2重量%~約5重量%、約3重量%~約5重量%または約4重量%から約5重量%で使用される。例えば、本発明のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは、被覆配合物の重量に基づき、約1重量%~約4.5重量%または約2重量%~約4重量%で使用される。

【0062】

- ヒドロキシケトン光開始剤は、被覆組成物の重量に基づき、約1重量%~約7重量%で本発明の被覆組成物に存在する。例えば、
- ヒドロキシケトン光開始剤は、被覆配合物の重量に基づき、約1重量%~約2重量%、約1重量%~約3重量%、約1重量%~約4重量%、約1重量%~約5重量%または約1重量%~約6重量%で存在する。例えば、
- ヒドロキシケトン光開始剤は、被覆組成物の重量に基づき、約2重量%~約7重量%、約3重量%~約7重量%、約4重量%~約7重量%、約5重量%~約7重量%または約6重量%~約7重量%で存在する。例えば、
- ヒドロキシケトン光開始剤は、被覆組成物の重量に基づき、約2重量%~約6重量%、または約3重量%~約5重量%で存在する。

【0063】

本発明のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、被覆組成物の重量に基づき、約0.1重量%~約2重量%で使用される。例えば、本発明のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、被覆配合物の重量に基づき、約0.1重量%~約1.5重量%、約0.1重量%~約1重量%または約0.1重量%~約0.5重量%で使用される。例えば、本発明のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、被覆組成物の重量に基づき、約0.2重量%~2重量%、約0.5重量%~約2重量%または約0.7重量%~約2重量%で使用される。例えば、本発明のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、被覆組成物の重量に基づき、約0.2重量%~約1.5重量%または約0.5重量%~約1重量%で使用される。

【0064】

- ヒドロキシケトン光開始剤は、例えば、ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤の過剰量において使用される。

【0065】

- ヒドロキシケトンとビスアシルホスフィンオキシドの重量比は、例えば、約5:1~約15:1である。例えば、
- ヒドロキシケトンとビスアシルホスフィンオキシドの重量比は、約5:1~約12:1、約5:1~約10:1、約5:1~約9:1、約5:1~約8:1、または約5:1~約7:1である。例えば、
- ヒドロキシケトンとビスアシルホスフィンオキシドの重量比は、約7:1~約15:1、約8:1~約15:1、約9:1~約15:1、約10:1~約15:1、または約12:1~約15:1である。例えば、
- ヒドロキシケトンとビスアシルホスフィンオキシドの重量比は、約7:1~約12:1、または約8:1~約11:1である。

【0066】

本発明の被覆の効果的な硬化は、
- ヒドロキシケトン光開始剤のみにより可能である

。

【0067】

エチレン性不飽和重合性化合物は、1個または1個以上のオレフィン二重結合を有することができる。これらは、低分子化合物（モノマー）または高分子化合物（オリゴマー）であってよい。

【0068】

1個の二重結合を有するモノマーの典型的な例は、アルキルもしくはヒドロキシアルキルアクリラートまたはメタクリラートであり、例えば、メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルおよび2-ヒドロキシエチルアクリラート、アクリル酸イソボルニル、ならびにメタクリル酸メチルおよびエチルである。これらのモノマーの更なる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキルスチレン、ハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンである。

10

【0069】

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ジアクリラート、プロピレングリコールジアクリラート、ネオペンチルグリコールジアクリラート、ヘキサメチレングリコールジアクリラート、ビスフェノールAジアクリラート、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリトリトールトリアクリラートおよびテトラアクリラート、ペンタエリトリトールジビニルエーテル、アクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、コハク酸ジビニル、フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリルまたはトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌラートである。高分子量（オリゴマー）ポリ不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化ポリエーテル、アクリル化ポリウレタンおよびアクリル化ポリエステルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、通常、マレイン酸、フタル酸および1個以上のジオールから調製され、約500を超える分子量を有する不飽和ポリエステル樹脂である。この種類の不飽和オリゴマーは、プレポリマーとしても知られている。

20

【0070】

不飽和化合物の典型的な例は、エチレン性不飽和カルボン酸のエステルおよびポリオールまたはポリエポキシド、ならびにエチレン性不飽和基を鎖もしくは側基に有するポリマーであり、不飽和ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタン、ならびにそれらのコポリマー、ポリブタンジエンとブタンジエンのコポリマー、ポリイソブレンとイソブレンのコポリマー、（メタ）アクリル基を側鎖に有するポリマーおよびコポリマー、ならびにそのようなポリマーの1個以上の混合物が含まれる。

30

【0071】

不飽和カルボン酸の例示は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、不飽和脂肪酸、例えば、リノレン酸もしくはオレン酸である。

【0072】

適切なポリオールは、芳香族、脂肪族および脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールは、典型的には、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ならびにノボラックおよびクレゾールである。ポリエポキシドには、前述のポリオールに基づくもの、例えば、芳香族ポリオールおよびエピクロロヒドリンに基づくものが含まれる。更なる適切なポリオールは、ヒドロキシル基をポリマー鎖または側基に有するポリマーおよびコポリマーであり、例えば、ポリビニルアルコールおよびそのコポリマー、またはヒドロキシアルキルポリメタクリラートもしくはそのコポリマーである。他の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。

40

【0073】

脂肪族および脂環式ポリオールの例示は、例えば炭素原子2~12個を有するアルキレ

50

ンジオールであり、エチレングリコール、1, 2 - または 1, 3 - プロパンジオール、1, 2 -、1, 3 - または 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、例えば 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 - または 1, 4 - シクロヘサンジオール、1, 4 - ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(- ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトールおよびソルビトールが含まれる。

【0074】

ポリオールは、1個または異なる不飽和カルボン酸により部分的に、または完全にエステル化されていてよく、この場合、部分エステルの遊離ヒドロキシ基は改質されている、例えば、エーテル化、または他のカルボン酸によりエステル化されていることができる。

10

【0075】

エステルの例示は下記である：トリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールエタントリアクリラート、トリメチロールプロパントリメタクリラート、トリメチロールエタントリメタクリラート、テトラメチレングリコールジメタクリラート、トリエチレングリコールジメタクリラート、テトラエチレングリコールジアクリラート、ペンタエリトリトールジアクリラート、ペンタエリトリトールトリアクリラート、ペンタエリトリトールテトラアクリラート、ジペンタエリトリトールジアクリラート、ジペンタエリトリトリトールトリアクリラート、ジペンタエリトリトリトールテトラアクリラート、ジペンタエリトリトリトールペンタアクリラート、ジペンタエリトリトリトールヘキサアクリラート、トリペンタエリトリトリトールオクタアクリラート、ペンタエリトリトリトールジメタクリラート、ペンタエリトリトリトールトリメタクリラート、ジペンタエリトリトリトールジメタクリラート、ジペンタエリトリトリトールテトラメタクリラート、トリペンタエリトリトリトールオクタメタクリラート、ペンタエリトリトリトールジイタコナート、ジペンタエリトリトリトールトリスイタコナート、ジペンタエリトリトリトールペンタイタコナート、ジペンタエリトリトリトールヘキサイタコナート、エチレングリコールジアクリラート、1, 3 - ブタンジオールジアクリラート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリラート、1, 4 - ブタンジオールジイタコナート、ソルビトールトリアクリラート、ソルビトールテトラアクリラート、ペンタエリトリトリトール改質トリアクリラート、ソルビトールテトラメタクリラート、ソルビトールペンタアクリラート、ソルビトールヘキサアクリラート、オリゴエステルアクリラートおよびメタクリラート、グリセロールジアクリラートおよびトリアクリラート、1, 4 - シクロヘキサンジアクリラート、200 ~ 1500 の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリラートおよびビスメタクリラート、またはこれらの混合物。多官能化モノマーおよびオリゴマーは、例えば、UCB Chemicals, Smyrna, Georgia および Sartomer, Exton, Pennsylvania から入手可能である。

20

30

【0076】

また、適切なエチレン性不飽和重合性化合物は、例えば 2 ~ 6 個、例えば 2 ~ 4 個のアミノ基を有する芳香族、脂環式および脂肪族ポリアミンの同一または異なる不飽和カルボン酸のアミドでもある。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1, 2 - または 1, 3 - プロピレンジアミン、1, 2 -、1, 3 - または 1, 4 - ブチレンジアミン、1, 5 - ペンチレンジアミン、1, 6 - ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ビス(- アミノエチル)エーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ビス(- アミノエトキシ)エタンまたはビス(- アミノプロポキシ)エタンである。他の適切なポリアミンは、追加のアミノ基を側鎖に有することができるポリマーおよびコポリマー、ならびにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。

40

【0077】

50

そのような不飽和アミドの例は下記である：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、N-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルアクリルアミド。

【0078】

適切な不飽和ポリエステルおよびポリアミドは、典型的に、マレイン酸およびジオールまたはジアミンから誘導される。マレイン酸は、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸またはクロロマレイン酸のような他のジカルボン酸により部分的に置き換えることができる。ポリエステルの反応性を制御し、架橋密度に影響を及ぼし、したがって生成物の特性に影響を及ぼすために、不飽和ジカルボン酸に加えて、異なる量のフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、コハク酸またはアジピン酸のような飽和ジカルボン酸を使用することが可能である。不飽和ポリエステルは、スチレンのようなエチレン性不飽和モノマーと一緒に使用することができる。また、ポリエステルおよびポリアミドは、ジカルボン酸およびエチレン性不飽和ジオールまたはジアミンから、特に、典型的に6~20個の炭素原子を有する長鎖のものから誘導されることができる。ポリウレタンは、典型的に、飽和または不飽和ジイソシアナート、ならびに不飽和および飽和ジオールから誘導されるものである。

10

【0079】

適切なアクリル酸ポリエステルまたはアクリル化ポリエステルは、オリゴマー、典型的にはエポキシド、ウレタン、ポリエーテルまたはポリエステルの、アクリル酸ヒドロキシエチルまたはアクリル酸ヒドロキシプロピルのようなアクリレートと反応させて得られる。

20

【0080】

ポリブタジエンおよびポリイソプレン、ならびにそのコポリマーは既知である。適切なモノマーには、エチレン、プロペン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレンまたは塩化ビニルのようなオレフィンが含まれる。(メタ)アクリレート基を側鎖に有するポリマーも既知である。これらは、典型的には、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物、(メタ)アクリル酸でエステル化されたポリビニルアルコールもしくはそのヒドロキシアルキル誘導体のホモ-またはコポリマー、あるいはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモ-およびコポリマーであることができる。

30

【0081】

モノマーは、例えば、アルキル-もしくはヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート、スチレン、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もしくはビスフェノール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、ペンタエリトリールトリアクリレートもしくはテトラアクリレート、例えば、アクリレート、スチレン、ヘキサメチレングリコールもしくはビスフェノール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またはトリメチロールプロパントリアクリレートである。

40

【0082】

オリゴマーポリ不飽和化合物は、マレイン酸、フマル酸、フタル酸および1個または1個以上のジオールから調製され、典型的に約500~3000の分子量を有する、例えば、アクリル酸ポリエステルまたは不飽和ポリエステル樹脂である。

【0083】

不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸およびメタクリル酸である。

【0084】

光重合性化合物は、それ自体またはあらゆる所望の混合物で使用される。ポリオール(メタ)アクリレートの混合物の使用が適切である。

50

【0085】

結合剤を不飽和光重合性化合物に加えることもできる。結合剤の添加は、光重合性化合物が液体または粘性物質である場合、特に有用である。結合剤の量は、組成物の全体に基づき、5～95重量%、例えば、10～90重量%、例えば、40～90重量%であることができる。結合剤の選択は、使用分野、ならびに組成物の水性および有機溶媒系中で展開する能力、支持体への接着性および酸素に対する感受性のような所望の特性に左右される。

【0086】

適切な結合剤は、典型的に約5,000～2,000,000、例えば、10,000～1,000,000の分子量を有するポリマーである。例示は下記である：メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸のコポリマー、ポリ(メタクリル酸アルキル)、ポリ(アクリル酸アルキル)を含むアクリラートおよびメタクリラートのホモ-およびコポリマー；酢酸セルロース、アセト酪酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロースのようなセルロースエステルおよびエーテル；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化生ゴム、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフランのようなポリエーテル；ポリスチレン、ポリカルボナート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/塩化ビニリデンのコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリルと、メタクリル酸メチルと、酢酸ビニルとのコポリマー、酢酸ポリビニル、コポリ(エチレン/酢酸ビニル)、ポリカプロラクタムおよびポリ(ヘキサメチレンアジパミド)のようなポリマー、ポリ(エチレングリコールテレフタレート)およびポリ(ヘキサメチレングリコールスクシナート)のようなポリエステル。

【0087】

不飽和化合物は、非光重合性膜形成成分と混合して使用することもできる。これらの成分は、物理的に乾燥させたポリマーであるか、または有機溶媒、例えばニトロセルロースもしくはアセト酪酸セルロース中のその溶液であることができる。光重合性不飽和モノマーは、ラジカルカチオン硬化性ブレンドのようなラジカルイオン硬化性ブレンドの成分であることができる。また、重要なものは、粉末被覆、積層物、特定の接着剤およびコンフォーマルコーティングで使用されるような熱および光誘導硬化サイクルの両方を受ける系である。

【0088】

更なる不飽和モノマーを追加的に含有する、プレポリマーとポリ不飽和モノマーの混合物は、塗料系において頻繁に使用されている。この場合のプレポリマーは、主に塗膜の特性を決定し、それを変えることにより、当業者は、硬化皮膜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、塗膜を不溶性にする架橋剤として作用する。モノ不飽和モノマーは、反応性希釈剤として作用し、その助けにより、溶媒を使用することなく粘性を低下させる。更に、硬化速度、架橋密度および表面特性のような硬化組成物の特性は、モノマーの選択により左右される。

【0089】

不飽和ポリエステル樹脂は、通常、モノ不飽和モノマー、例えばスチレンと一緒に、2成分系で使用される。

【0090】

電子豊富(electron-rich)/電子不足(electron-poor)モノマー2成分系は、多くの場合、厚い着色被覆で使用される。例えば、ビニルエーテル/不飽和ポリエステル系が、粉末被覆系で使用され、スチレン/不飽和ポリエステル系が、ゲルコートで使用される。

【0091】

適切な方法は、エチレン性不飽和重合性化合物が、少なくとも1個のオリゴマー化合物と少なくとも1個のモノマーとの混合物である、ものである。

【0092】

興味深い方法は、エチレン性不飽和重合性化合物が、1)不飽和ポリエステル、特にマ

10

20

30

40

50

レイン酸、フマル酸および/またはフタル酸、ならびに1個以上のジオールから調製され、500~3,000の分子量を有するものと、2)アクリラート、メタクリラートもしくはスチレン、またはこれらの組み合わせとの混合物である、ものである。

【0093】

重要な方法は、また、エチレン性不飽和重合性化合物が、1)不飽和ポリエステルと、2)アクリラートもしくはメタクリラート、またはそれらの組み合わせとの混合物である、ものである。

【0094】

興味深い別の方法は、エチレン性不飽和重合性化合物が、1)不飽和ポリエステルアクリラートと、2)アクリラートもしくはメタクリラート、またはそれらの組み合わせとの混合物である、ものである。

【0095】

本発明の光重合性被覆組成物は、更なる添加剤を追加的に含有することができる。その例は、早期重合を防ぐことを意図する熱抑制剤、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトール、または2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾールのような立体障害フェノールである。暗闇保存安定性を向上させるため、ナフテン酸銅、ステアリン酸銅もしくはオクチル酸銅を含む銅化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイトもしくはトリベンジルホスファイトを含むリン化合物、テトラメチルアンモニウムクロリドもしくはトリメチルベンジルアンモニウムクロリドのような第四級アンモニウム化合物、またはN-ジエチルヒドロキシルアミンのようなヒドロキシルアミン誘導体を加えることが可能である。重合中における大気酸素の排除は、パラフィンまたは同様のロウ様物質を加えることにより実施することができ、それらは、ポリマーにおいて溶解性が乏しいため、重合の開始時に表面に移動し、空気が系に進入することを防ぐ透明皮膜を形成する。同様に、酸素不透過性層を塗布することもできる。UV吸収剤、典型的に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、オキサニリドもしくはヒドロキシフェニル-s-トリアジン型、またはこれらを組み合わせたものが、光安定剤として加えることができる。UV光線を吸収しない光安定剤、例えば、立体障害アミン(HALS)類のものを加えることが有利でありうる。UV吸収剤またはHALSの種類から選択される光安定剤は、個別に、または任意の組み合わせで使用することができる。

【0096】

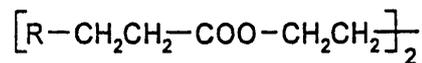
そのような標準的なUV吸収剤及び光安定剤の例は下記である。

1. 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3-sec-ブチル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ビス(ジメチルベンジル)-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)-カルボニルエチル]-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニル

エチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-ドデシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、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]-2H-ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物; 下記式:

【0097】

【化31】



【0098】

(式中、Rは、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニルである); 2-[2-ヒドロキシ-3-(, -ジメチルベンジル)-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェニル]ベンゾトリアゾール; 2-[2-ヒドロキシ-3-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-5-(, -ジメチルベンジル)-フェニル]ベンゾトリアゾール。

【0099】

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-トリヒドロキシおよび2-ヒドロキシ-4,4-ジメトキシ誘導体。

【0100】

3. 置換又は非置換の安息香酸のエステル類、例えば、4-tert-ブチル-フェニルサリチラート、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、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、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、ヘキサデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、2-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート。

【0101】

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

【0102】

5. 立体障害アミン類、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバカート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシナート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバカート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバカート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)n-ブチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロナート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合物、N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの直鎖または環式縮合物

10

20

30

40

50

、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセタート、
 テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタ
 ン-テトラカルボキシラート、1, 1-(1, 2-エタンジイル)-ビス(3, 3, 5
 , 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピ
 ペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(1
 , 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ
 -3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル)マロナート、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9
 -テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ〔4.5〕デカン-2, 4-ジオン、ビス
 (1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)セバカート、ビス(1
 -オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)スクシナート、N, N
 -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと
 4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの直鎖または環式縮合物
 、2-クロロ-4, 6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピ
 ペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタ
 ンとの縮合物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-
 ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス-(3-アミノプロ
 ピルアミノ)エタンとの縮合物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラ
 メチル-1, 3, 8-トリアザスピロ〔4.5〕デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル
 -1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン
 、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ピロリジ
 ン-2, 5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-及び4-ステアリルオキシ-2, 2, 6
 , 6-テトラメチルピペリジンの混合物、N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチ
 ル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジ
 クロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ
)エタンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、ならびに4-ブチルアミ
 ノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの縮合物(CAS Reg. No. [136504-96-6
]) ; N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシン
 イミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルス
 クシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-
 ジアザ-4-オキソ-スピロ〔4.5〕デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シ
 クロウンデシル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ〔4, 5〕デカンとエ
 ピクロロヒドリンとの反応生成物、1, 1-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-
 4-ピペリジルオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテン、N, N-
 ビス-ホルミル-N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘ
 キサメチレンジアミン、4-メトキシ-メチレン-マロン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペン
 タメチル-4-ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ〔メチルプロピル-3-オキ
 シ-4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)〕シロキサン、マイレン酸
 無水物-オレフィン-コポリマーと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリ
 ジンまたは1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジンとの反応生成物。

10

20

30

40

50

【0103】

6. ヒドロキシ置換アルコキシ基によりN原子が置換されている立体障害アミン、例えば
 、1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-4-オクタデカノイルオキシ-2,
 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)
 -4-ヘキサデカノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-オキシ
 ル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとt-アミルアルコール
 の炭素ラジカルとの反応性生成物、1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-4
 -ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(2-ヒドロキシ-2-
 メチルプロポキシ)-4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(1
 -(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ
 ン-4-イル)セバカート、ビス(1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-2

, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アジパート、ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) スクシナート、ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) グルタラートおよび 2, 4 - ビス{N - [1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル] - N - ブチルアミノ} - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジンのような化合物。

【0104】

7. オキサミド類、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 - ブトキシオキサニリド、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 - エトキシオキサニリドおよびそれと 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - tert - ブトキシオキサニリドとの混合物、o - および p - メトキシ - ジ置換オキサニリドの混合物、ならびに o - および p - エトキシ - ジ置換オキサニリドの混合物。

【0105】

8. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン類、例えば、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(4 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - トリデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシ - プロピルオキシ) フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ) フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [4 - (ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 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、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシ - プロポキシ) - 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 - ヘキシルオキシ) フェニル - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス[2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - ブトキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - {2 - ヒドロキシ - 4 - [3 - (2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ) - 2 - ヒドロ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、4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ノニルオキシプロポキシ) - 5 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - フェニル] - 1, 3, 5 - トリアジン。

【0106】

9. ホスファイト類およびホスホナイト類、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)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジス

10

20

30

40

50

テアリルペンタエリトリールジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリス(tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4-ビフェニレンジホスホナイト、6-イソオクチルオキシ-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、6-フルオロ-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]-ジオキサホスホシン、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、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、2, 2, 2-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3, 5, 5-テトラ-tert-ブチル-1, 1-ビフェニル-2, 2-ジイル)ホスファイト]、2-エチルヘキシル(3, 3, 5, 5-テトラ-tert-ブチル-1, 1-ビフェニル-2, 2-ジイル)ホスファイト。

【0107】

加えて、中でも充填剤、流動助剤、定着剤、ヒュームドシリカのようなレオロジー改質剤、顔料、染料、蛍光増白剤、湿潤剤および界面活性剤のような種類から選択される添加剤を、本発明の方法および組成物に使用することができる。

【0108】

有利には、本発明のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールの1種以上の混合物が使用される。別の特定の実施態様では、ヒドロキシフェニルトリアジンUV吸収剤およびヒンダードアミン光安定剤からなる群より選択される追加の添加剤が使用される。ヒンダードアミン光安定剤は、N原子において任意の置換基、例えば、アルコキシおよびヒドロキシ置換アルコキシ基を有する立体障害アミン添加剤を包含する、一般的用語である。

【0109】

本発明の被覆膜の厚さ(乾燥皮膜厚)は、例えば、約5 μ ~約125 μ である。例えば、本発明の乾燥(硬化)皮膜厚は、約5 μ ~約100 μ 、約5 μ ~約75 μ 、約5 μ ~約50 μ 、または約5 μ ~約25 μ である。例えば、本発明の乾燥皮膜厚は、約12.5 μ ~約125 μ 、約25 μ ~約125 μ 、約50 μ ~約125 μ 、約75 μ ~約125 μ 、または約100 μ ~約125 μ である。例えば、本発明の乾燥被覆膜厚は、約12.5 μ ~約87.5 μ 、または約25 μ ~約62.5 μ である。

【0110】

本発明により調製される皮膜は、例えば、ウィンドウフィルム、グラフィックオーバーコート、太陽熱制御膜、バックライトディスプレイフィルム、オーバーラミネートフィルム(エクステリアまたはインテリアデジタルグラフィック等)、標識、積層艶消し、インクジェット媒体被覆、エレクトロクロミック/フォトクロミック用途、オプティカルライトフィルム(optical light film)、安全ガラス/フロントガラス中間層、金型膜、転写式ステッカー、落書き防止膜、特殊包装用、コンパクトディスクコート、ポリマー支持体用(例えば、機械および自動車部品のようなプラスチック製部品用)の保護覆、および他の高性能薄膜用途に有利に使用される。

【0111】

本発明の皮膜は、下にある支持体をUV放射線の悪影響から防ぐために特に効果的である。例えば、下にある支持体に存在する染料または顔料を退色から保護するために特に効果的である。

【0112】

上記支持体に液体組成物、溶液または懸濁液を塗布することにより、支持体表面を被覆することができる。溶媒およびその濃度の選択は、主に配合物の種類および使用される被

覆方法に左右される。溶媒は、不活性であるべきであり、換言すれば、成分とあらゆる化学反応を起こすべきではなく、被覆操作の後、乾燥工程で再び除去することができるべきである。適切な溶媒の例は、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサソ、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、酢酸n-ブチルおよびエチル3-エトキシプロピオネートのような、ケトン、エーテルおよびエステル類である。懸濁液は、スピンコート、浸漬塗り、流し塗り、ナイフコート、はけ塗り、噴霧またはリバースロール塗布のような既知の被覆技術により支持体に均一に塗布される。感光層を仮の軟質支持体に塗布し、次に積層により層を移転して最終支持体、例えば、銅積層回路基板を被覆することも可能である。 10

【0113】

本発明の方法は、更に放射線硬化性粉末被覆に使用することができる。粉末被覆は、固体樹脂、ならびに反応性二重結合を含むモノマー、例えば、マレアート、ビニルエーテル、アクリラート、アクリルアミドおよびその混合物に基づくことができる。ラジカルUV硬化性粉末被覆は、例えば、文献"Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmannに記載されているように、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリルアミド(例えば、メチルメタクリルアミドグリコラート)および本発明のラジカル光開始剤系と混合して調製することができる。同様に、ラジカルUV硬化性粉末被覆は、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリラート、メタクリラートまたはビニルエーテルおよび本発明の光開始剤系と混合して調製することができる。粉末被覆は、また、例えば、DE-A-4228514およびEP-A-0636669に記載されている結合剤を含むことができる。UV硬化性粉末被覆は、また、白色または着色顔料を含んでもよい。したがって、例えば、ルチル型二酸化チタンを、硬化された粉末被覆に良好な隠蔽力を与えるため、50重量%までの濃度で使用することができる。この方法には、通常、粉末を静電または摩擦静電(tribostatic)吹付けにより支持体、例えば、金属または木材に塗布し、加熱して粉末を溶融し、平滑な膜が形成された後、例えば、中圧水銀灯、メタルハライドランプまたはキセノンランプを使用する紫外線および/または可視光線を用いて被覆を放射線硬化することが含まれる。放射線硬化性粉末被覆のその熱硬化性対応物に対する特に有利な点は、平滑で非常に光沢のある被覆の形成を確実にするため、粉末粒子が溶融した後、流動時間を選択的に延長できることである。熱硬化性系と異なり、放射線硬化性粉末被覆は、相対的に低い温度で溶融するので、寿命を縮める好ましくない影響がなく調製することができる。このため、木材またはプラスチックのような感熱性支持体の被覆としても適している。本発明の光開始剤系に加えて、粉末被覆配合物は、UV吸収剤を含むこともできる。適切な例は、上記項目1~8に示されている。 20 30

【0114】

本発明の組成物の感光性は、一般的に、UV領域(約200nm)から約600nmまでの範囲である。適切な放射線は、例えば、日光または人工光源からの光を含む。したがって、多数の非常に異なる種類の光源を使用することができる。点光源および平面放熱器(ランプカーペット)の両方が適している。例は、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ、中圧、高圧および低圧水銀灯、所望であれば金属ハロゲン化物でドーブされているもの(金属ハロゲンランプ)、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマーランプ、超化学線蛍光管、蛍光灯、アルゴン白熱灯、電子閃光灯、写真用投光ランプ、電子線およびX線である。例えば、Hgランプ、鉄ドーブHgランプまたはGaドーブHgランプが適している。日光と同等の人工光源を使用することができ、例えば、Philips TL05またはTL09特殊蛍光灯のような特殊蛍光灯のような低強度ランプである。ランプと被覆される本発明の支持体との間隔は、用途、ランプの種類および/または強度に応じて変えることができ、例えば、2cm~150cmである。また適切なものは、例えば、可視領域のレーザーである。硬化は、透明層(例えば、ガラスまたはプラスチックシートをはめた窓)の後ろで 40 50

実施することができる。

【0115】

低強度で発光する光源を使用する場合、複雑で高価な装置は不必要であり、この場合の組成物は、特に特殊な外部用途に使用することができる。日光または日光と同等な光源による硬化は、UV硬化の標準ベルト移動法 (the standard moving belt method) の代替法である。平面部品に特に適切なベルト移動法と対照的に、日光硬化は、静止物および固定物または構造物の外表面被覆に使用することができる。これらは、典型的に、とりわけEP-A-160723に開示されているように、建物、建物の正面、橋、船または道路および用地のマーキングの被覆である。

【0116】

日光または日光と同等な光源による硬化は、省エネルギー型の方法であり、外面の塗装において揮発性有機成分の環境への放出が起こらない。しかし、日光または日光と同等な光源による硬化は、角度のある部分が日光に曝されるように設置されている物体の連続硬化にも適している。これに関連して、鏡または反射鏡を使用することもできる。

【0117】

硬化性組成物も本発明の主題である。したがって、更に開示されているものは、光硬化性被覆組成物であって、

前記被覆組成物が、

- a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和重合性化合物と、
- b) 少なくとも1種の耐久性のある、および/または赤方偏移しているヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールUV吸収剤と、
- c)
 - i) 少なくとも1種の - ヒドロキシケトン光開始剤、および
 - ii) 少なくとも1種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤を含む光開始剤の組み合わせ、とを含むものである。

個別の成分およびその選択肢は、既に上記で示されており、それらもこの組成物に適用される。

【0118】

下記の実施例は説明目的のためである。

【0119】

実施例1：溶液中のUV吸収スペクトル

本発明のベンゾトリアゾールは、ベンゾトリアゾールのベンゾ環の5位に種々の電子求引置換基を有し、フェニル環の3位および5位に種々の置換基を有する。UV吸収スペクトルを、約20 mg/L濃度の酢酸エチル中で測定した。本発明の化合物は、ベンゾ環の5位に水素のみを有する化合物と比べて、明らかに赤方偏移した。

【0120】

【表1】

化合物	λ_{\max} (nm)	吸光度
		375 nm
A	343	0.22
B	354	0.36

化合物Aは、オクチル3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメートである。

化合物Bは、2-(1-メチル-1-フェニル-エチル)-4-(1,1,3,3-テ

10

20

30

40

50

トラメチル - ブチル) - 6 - (5 - トリフルオロメチル - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - フェノールである。

【 0 1 2 1 】

実施例 2 : U V 硬化性配合物

ウレタンアクリラートオリゴマー (2 0 g、Bomar、BR 5824)、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリラート (2 0 g、Sartomer、SR 601)、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリラート (3 2 g、Sartomer、SR492)、ジ - トリメチロールプロパントラアクリラート (2 5 g、Sartomer、SR 355)、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 (0 . 3 3 g、Ciba、Irgacure (登録商標) 819)、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (2 . 6 7 g、Ciba、Irgacure (登録商標) 184)、および場合により本発明のベンゾトリアゾール (3 g、配合物の重量に基づき 3 %) を、必要な補助装置を備えた実験室規模の反応器に加えた。混合物を攪拌し、5 0 ~ 8 0 で 1 時間穏やかに加熱し、その後、塊を周囲温度に冷却し、更に 1 時間攪拌した。

【 0 1 2 2 】

U V 硬化皮膜の調製

Bird Filmアプリーケーターを使用してアクリラート樹脂をガラスプレートに塗布し、続いて窒素雰囲気下、Fusionコンベヤーベルトシステム (窒素不活性化能力を有する Fusion U V モデル DRS-10/12 コンベヤーシステム) で U V 光線に曝露することにより、5 0 μ 厚膜を調製した。ランプは、“ D-lamp ” (F e ドープ水銀電球) を備えた Fusion VPS/I600 (F600 シリーズ) 照射器である。微量酸素分析器 (Alpha Omega Instruments、Series 20 00 モデル) を使用して、光硬化している間、O₂ レベルを測定した。窒素のパーセント下、コンベヤーベルトの速度 5 0 ft/min で、酸素レベルは、典型的には < 2 0 0 ppm であった。

【 0 1 2 3 】

VPS 600 ユニットは、異なる電圧設定で操作され、それにより光の出力強度を制御した。ベルトの速度は、全操作の間中、5 0 ft/min の速度に維持した。

【 0 1 2 4 】

実施例 3 : M E K 二重摩擦試験 (Double Rub Test)

耐溶剤性は、M E K (メチルエチルケトン) 二重摩擦試験を使用して測定した。この手順は、Z. Jovanovic et al Verfkroniek 2001, 74(11), 29-32 で見出される。被覆の表面を破損または損傷するために必要な二重摩擦の回数は、Crockmeter (Am. Assoc. of Textile Chemist Colorants、米国特許第 2 , 1 1 4 , 8 3 1 号) を使用して測定した。

【 0 1 2 5 】

M E K 二重摩擦は、耐溶剤性と相互に関連し、硬化度を増加させる。硬化度は、光開始剤を活性化するために使用される光線の量と関連する。一般的に、M E K 二重値は、光線量の増加関数であり、ある一定の平坦値に達する。M E K 二重摩擦の最大値 1 0 0 は、これらの被覆が完全に硬化されていると解釈され、換言すれば、M E K 値の 1 0 0 以上が得られた場合、耐溶剤性は、光線量と無関係である。

【 0 1 2 6 】

【表 2】

出力 (P)	線量 mJ/cm ²	MEK 摩擦 試験結果 UVA なし	MEK 摩擦 試験結果 3% 化合物 B	
30%P	16	75	<10	10
40%P	85	75	75	
50%P	192.3	75	75	
60%P	323	>100	>100	
100%P	829	>100	>100	20
100%Pで 2個合格	1658	>100	>100	

【0127】

UVA = 紫外線吸収剤

化合物 B は、2 - (1 - メチル - 1 - フェニル - エチル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチル - ブチル) - 6 - (5 - トリフルオロメチル - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - フェノールである。

30

【0128】

これは、被覆が赤方偏移ベンゾトリアゾールの存在下で容易に硬化され、それが硬化率または硬化速度に有害ではないということ実証した。

【0129】

実施例 4 : 親指ひねり試験 (Thumb-Twist Test)

親指ひねり試験を使用して硬化の程度を評価し、これは合否判定試験であった。この試験の参考は、C. Lowe, Volume VI, Test methods for UV & EB Curable Systems, p. 74 (Wiley/SITA Series in Surface Coatings Technology, SITA Technology Limited, 1996) である。UV 線量を増加させながら曝露して、一連の被覆を実施した。親指ひねりが表面の損傷を起こした場合に不合格とし、それは被覆が硬化不足であることを示している。

40

【0130】

【表 3】

出力 (P)	線量 mJ/cm ²	UVA なし	3% 化合物 B	
30%P	16	不合格	不合格	
40%P	85	合格	合格	10
50%P	192.3	合格	合格	
60%P	323	合格	合格	
100%P	829	合格	合格	
100%Pで 2個合格	1658	合格	合格	20

【0131】

UVA = 紫外線吸収剤

化合物 B は、2 - (1 - メチル - 1 - フェニル - エチル) - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - ブチル) - 6 - (5 - トリフルオロメチル - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - フェノールである。

【0132】

これは、被覆が赤方偏移ベンゾトリアゾールの存在下で容易に硬化され、それが硬化率または硬化速度に有害ではないということ更に実証した。 30

【0133】

実施例 5 : UV 安定性および耐光脱色性

UV 吸収スペクトルを硬化皮膜から取って、UV 硬化の間に UV 吸収剤の光脱色が起こるかどうかを測定した。光学濃度がほとんどか、全く変化しないことが、極めて望ましい。

【0134】

【表 4】

出力 (P)	線量 mJ/cm ²	波長 (nm)	光学密度 (OD)
40%P	85	398	0.99
100%P	829	398	1.01
100%Pで 16個合格	13264	398	0.93

10

【0135】

配合物は、それぞれ、3重量%の2-(1-メチル-1-フェニル-エチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチル-ブチル)-6-(5-トリフルオロメチル-ベンゾトリアゾール-2-イル)-フェノールを含有する。

20

【0136】

UV吸収剤から起こった吸収(光学密度)は、実験の誤差の範囲内であり、光線量に対して不変である。硬化被覆におけるUV吸収剤のUV吸収スペクトルに変化が起らなかったという事実は、本発明の化合物が、UV曝露条件下で残存できることを実証した。更に、極めて高い光曝露下(>13J/cm²)においても、これらの化合物の光退色が起らなかったことが見出された。この結果は、本発明の化合物が、現在研究中のものよりもさらに高い曝露を必要とする光硬化性被覆にも使用することができることを実証した。

【0137】

実施例 6

1重量%のヒンダードアミン光安定剤、例えば、Ciba Specialty Chemicalsから入手可能なTinuvin(登録商標)123、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバカートを含めて、実施例2~5を繰り返した。すばらしい結果が得られた。

30

【0138】

実施例 7

UVAを、2種のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールの1:1混合物またはヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールとヒドロキシフェニルトリアジンの1:1混合物に代えて、実施例2~6を繰り返した。例えば、

2-(1-メチル-1-フェニル-エチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチル-ブチル)-6-(5-トリフルオロメチル-ベンゾトリアゾール-2-イル)-フェノール及び2-(1-メチル-1-フェニル-エチル)-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)-フェノール又は

40

2-(1-メチル-1-フェニル-エチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチル-ブチル)-6-(5-トリフルオロメチル-ベンゾトリアゾール-2-イル)-フェノール及び2-[4-(ドデシルオキシ/トリデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-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

の1:1混合物である。

すばらしい結果が得られた。

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/13065
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F2/48 C09D4/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 106 627 A (CIBA SC HOLDING AG) 13 June 2001 (2001-06-13) claims 1,7,12 -----	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 March 2003		Date of mailing of the international search report 09/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 02/13065**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

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

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP 02 13065

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Present claims 1-20 relate to a product/method comprising a component b) defined (inter alia) by reference to the following parameter(s):

P1: a durable UV absorber and/or

P2: a red-shifted benzotriazole UV absorber

The use of these parameters in the present context without inclusion of terms regarding to the exact amount of a) durability or b) frequency shift is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT. It is impossible to compare the parameters the applicant has chosen to employ with what is set out in the prior art. The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible. Consequently, the search has been restricted to the identifiable UV absorbing compounds used in ex 4, 5, 7.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/13065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1106627	A	13-06-2001	BR 0005761 A	17-07-2001
			CA 2327641 A1	08-06-2001
			CN 1304940 A	25-07-2001
			EP 1106627 A1	13-06-2001
			JP 2001172308 A	26-06-2001
			US 2002107298 A1	08-08-2002

フロントページの続き

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

(72) 発明者 ウッド, マービン・ゲイル
アメリカ合衆国、アラバマ 36609、モービル、カーライル・ウェイ 4320、アパートメント・ナンバー312

(72) 発明者 ラビチャンドラン, ラマナサン
アメリカ合衆国、ニューヨーク 10901、サファーン、キャディ・レーン 1

(72) 発明者 レンツ, ウォルター・エル
アメリカ合衆国、コネチカット 06804、ブルックフィールド、マーフィーズ・レーン 12

(72) 発明者 ロバーツ, アンドレア・アール
アメリカ合衆国、ニューヨーク 12594、ウィングデール、ホイト・ロード 10

(72) 発明者 クリフ, ナンシー・ナセ
アメリカ合衆国、ニュージャージー 07456、リングウッド、ロングビュー・レーン 17

(72) 発明者 スイツマン, ユージン・バレンタイン
アメリカ合衆国、ニューヨーク 10530、ハーツデール、ハーバード・ドライブ 107

(72) 発明者 ブラマー, デビッド
アメリカ合衆国、ニューヨーク 10579、ブットマン・パレー、フィナティ・プレイス 24

Fターム(参考) 2H025 AA11 AB15 AB20 AC01 AD01 BC13 BC42 CA03 CA35 CC02
4D075 EB13 EC37 EC47
4J011 QA02 QA03 QA05 QA06 QA08 QA09 QA13 QA14 QA15 QA18
QA23 QA24 QA25 QA26 QA27 SA02 SA04 SA06 SA16 SA19
SA20 SA84 TA02 UA01 UA06
4J038 DB211 DG191 FA061 FA071 FA091 FA121 FA131 FA201 JB35 KA12
NA19 PA17 PB09