(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年6月17日(17.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/117880 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/50 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/046328

(22) 国際出願日： 2020年12月11日(11.12.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-225693 2019年12月13日(13.12.2019) JP

(71) 出願人: ＫＪケミカルズ株式会社(**KJ CHEMICALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町３丁目３－６ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平田 明理(**HIRATA Meiri**); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町３丁目３－６ ＫＪケミカルズ株式会社 本社内 Tokyo (JP). 小林 大輔(**KOBAYASHI Daisuke**); 〒8660081 熊本県八代市興国町１－３ ＫＪケミカルズ株式会社 八代工場内 Kumamoto (JP). 竹田 賀美(**TAKEDA Yoshimi**); 〒8660081 熊本県八代市興国町１－３ ＫＪケミカルズ株式会社 八代工場内 Kumamoto (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR

(54) 発明の名称： 光重合開始剤

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing a photopolymerization initiator that is highly compatible with a monomer used together therewith, has an inhibited odor or bleed-out problem, and has high sensitivity to long-wavelength light. [Solution] The present invention has been achieved through discovery of a photopolymerization initiator having, in the molecule, at least one ethylenically unsaturated bond and at least one photopolymerization-initiating functional group. As the ethylenically unsaturated bond, at least one selected from an acrylamide group, an acrylate group, a vinyl group, an allyl group, a maleimide group, and the like can be suitably used. As the photopolymerization-initiating functional group, a benzophenone compound having a specific structure can be suitably used. [Selected figure] None

(57) 要約：【要約】 【課題】併用モノマーとの相溶性が高く、臭気やブリードアウト問題を抑制し、かつ長波長光線に対する感度が高い光重合開始剤を提供することを課題とする。 【解決手段】分子内に一つ以上のエチレン性不飽和結合と一つ以上の光重合開始性官能基を有する光重合開始剤を見出し、本発明に至ったものである。エチレン性不飽和結合としてアクリルアミド基、アクリレート基、ビニル基、アリル基、マレイミド基等から選択される１種以上を好適に用いることが出来、光重合開始性官能基として特定の構造を有するベンゾフェノン化合物を好適に用いることが出来る。 【選択図】なし

WO 2021/117880 A1

明　細　書

発明の名称 ： 光重合開始剤

技術分野

[0001] 本発明は、不飽和結合を有する光重合開始剤及びそれを含有する光硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 紫外線（ＵＶ）等の活性エネルギー線を用いた光硬化反応は、一般に光重合開始剤を添加した組成物に光照射することによりラジカル（ラジカル系）やイオン（カチオン系又はアニオン系）を発生させ、不飽和基やエポキシ基等を有する原料を重合させ、液体の組成物を短時間に固形化（硬化）するものであり、塗料やコーティング材、粘着材や接着剤、エラストマー系の材料、インクジェットインク、シーリング用材料や封止材、歯科衛生材料、光学材料等幅広い分野に使用されている。特に任意の場所や形状で硬化可能な点から、ジェルネイル等の爪化粧料としての利用や、三次元光造形用の材料として３Ｄプリンタでの活用が広がっている。

[0003] 中でもラジカル系光重合開始剤を用いた光硬化性樹脂組成物は硬化性が高く、汎用の単官能や多官能の（メタ）アクリルモノマーや（メタ）アクリル基を導入したオリゴマーやポリマー等を組みあわせることで、幅広い物性を実現できることから広く用いられている。又、近年において、ＵＶ硬化性インクや塗料等の普及に連れ、ＵＶ硬化装置の大型化と共に、３００ｎｍ以下の光線が一切出せない等、光源に対する安全性強化の要求が高まってきて、水銀フリーランプ、ＬＥＤランプやブラックライト等の光源が提案されてきた。しかし、これらの光源の主な出力光線は３６５ｎｍ（ブラックライト）、３７５ｎｍ（ＵＶ－ＬＥＤ）と４０５ｎｍ（ＬＥＤランプ）であり、光線の安全性を確保できたとしても、汎用の光重合開始剤の吸収波長は長くても３５０ｎｍ前後で、３７５ｎｍ以上の吸収は殆ど見られず、不完全硬化や必要な硬化時間が長く、不均一硬化による硬化物の物性が満足できない問題が新

たに発生した。

[0004] ラジカル系光重合開始剤は、光照射によりラジカル活性種を発生する分子内開裂型と水素引抜き型が挙げられる。分子内開裂型光重合開始は光重合の開始効率が高いが、熱に対する安定性が低いため、開始剤及びそれを配合した樹脂組成物の保存安定性に問題がある。又、未反応の開始剤や反応（分子内開裂）後の残基が低分子化合物として硬化物中に残存し、それらが硬化物から経時的にブリードアウトするため、硬化物の物性低下、耐久性低下、臭気発生等の原因となり、特に安全性について問題視されてきた。

[0005] 後者の水素引抜き型光重合開始剤はベンゾフェノンのようなジアリールケトン構造を有し、水素供与体から水素を引抜き、ラジカル活性種を発生するため、反応後の残基問題が改善でき、近年、注目度が高まっている。しかしながら、この型の開始剤は、熱に対する安定性が高い反面、光重合開始の効率が低く、添加剤としてアミン等の水素供与体や光増感剤、硬化促進剤と併用する必要があり、未反応の添加剤や反応後の残基、分解物等も低分子化合物であり、これらが硬化物中残存することによって、同様に硬化物の物性低下、耐久性の低下、臭気の発生及び経時的着色等の問題が発生しうる。

[0006] 水素引抜き型のベンゾフェノン類光重合開始剤の課題であるラジカル活性種の発生効率を向上させるため、特許文献１は、高感度の光重合開始剤として分子中に多数の過酸エステル構造を有するベンゾフェノン誘導体を合成した。しかし、過酸エステル構造の導入により感度を高めることができたが、過酸エステル構造自体は光や熱により分解しやすいことが知られており、光照射による重合反応後に残渣として低分子化合物が発生してしまう課題があった。

[0007] 又、特許文献２は光活性部分としてベンゾフェノン基及び、共開始剤として作用するアミン官能基や第３アミノ基を有する高分子光開始剤を提案した。特許文献２によるとアミノ基を含むことで酸素による阻害が減少され、硬化速度が向上することができる。しかし、アミンもアミノ基も一般的にアミン臭を有する官能基として認識され、又、光照射によりこれらの官能基が非常

に着色しやすいことが知られている。更に、特許文献２の光重合開始剤は高分子量であるため、低い移動性を示し、一般にラジカル生成の効率も光重合の反応性（硬化速度）も低下するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０００－１５９８２７号公報

特許文献2：特開２０１３－５００３０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、光照射によりラジカル、カチオン、又はアニオンといった成長活性種を発生し、光硬化性組成物を硬化させると共に、分子中の不飽和結合を利用して光硬化性組成物の構成成分として光硬化反応により硬化物に組み込まれることが可能な光硬化性を有する光重合開始剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、分子内に一つ以上のエチレン性不飽和結合と一つ以上の光重合開始性官能基を有する光重合開始剤が、前記課題を解決できることを見出し本発明に至った。該光重合開始剤は、光重合開始性官能基と光重合性官能基を併せ持ち、且つ、波長３００ｎｍ以上の長波長光線に対する感度が高く、汎用モノマーやオリゴマーに対して良好な溶解性を有する。該光重合開始剤は、光硬化性樹脂の構成成分として硬化後の硬化物の一部となり、又成長活性種発生時に低分子分解物が副生せず、低臭気、高安全性の硬化物を取得できる。更に、エチレン性不飽和結合として、（メタ）アクリルアミド基を分子内に一つ以上を有する場合、波長３６０ｎｍ以上の高安全性光線に対する感度が高く、光硬化性が良く、良好な強度や伸度、耐久性、耐加水分解性を有する硬化物を取得することができる。

[0011] すなわち、本発明は、

（１）分子内に一つ以上のエチレン性不飽和結合と一つ以上の光重合開始性官能基を有する光重合開始剤、

（２）エチレン性不飽和結合は（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される１種又は２種以上の結合である前記（１）に記載の光重合開始剤、

（３）エチレン性不飽和結合として（メタ）アクリルアミド基を一つ以上有することを特徴とする前記（１）又は（２）に記載の光重合開始剤、

（４）光照射によりラジカル、カチオン、アニオンのいずれか１種以上の成長活性種を発生することを特徴とする前記（１）～（３）のいずれか一項に記載の光重合開始剤、

（５）光照射によりラジカル及び、カチオン或いはアニオンの成長活性種を発生することを特徴とする前記（１）～（４）のいずれか一項に記載の光重合開始剤、

（６）分子内及び／又は分子間で生じる水素引抜き反応によりラジカルを発生する光重合開始性官能基を有する前記（１）～（５）のずれか一項に記載の光重合開始剤、

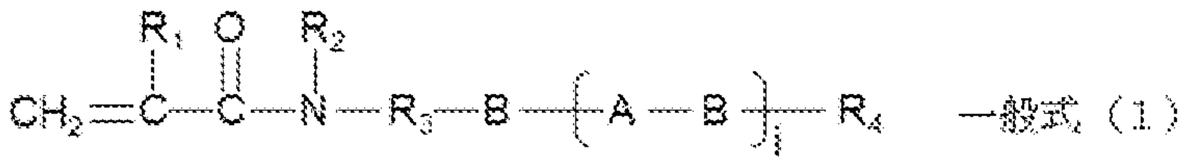
（７）分子内に光重合開始性官能基の個数とエチレン性不飽和結合の個数の比は１／１０～１０／１であることを特徴とする前記（１）～（６）のいずれか一項に記載の光重合開始剤、

（８）分子内に光重合開始性官能基として一つ以上のベンゾフェノン構造を有する前記（１）～（７）のいずれか一項に記載の光重合開始剤、

（９）分子内に、一つ以上のウレタン結合を有する前記（８）に記載の光重合開始剤、

（１０）一般式（１）で表される前記（１）～（９）のいずれか一項に記載の光重合開始剤、

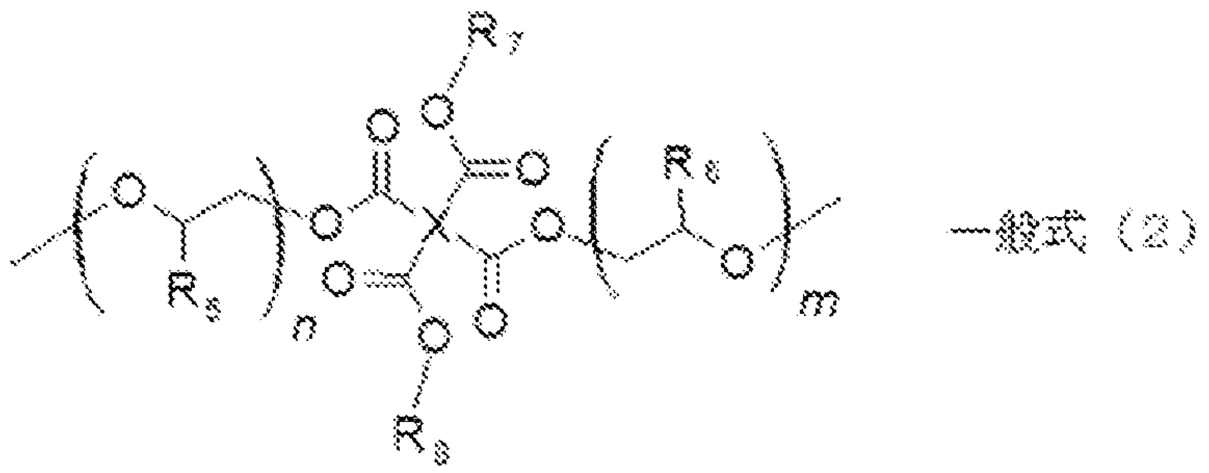
[化1]



一般式（１）

（式中、Ｒ１は水素原子又はメチル基を表し、Ｒ２は炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表し、Ｒ３は炭素数１～２４の直鎖状のアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキレン基、炭素数３～３６の分岐状のアルキレン基、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表し、Ｒ４はエチレン性不飽和結合で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。又、Ｒ４中のエチレン性不飽和結合は（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される１種又は２種以上の結合である。Ａは一般式（２）で表されるベンゾフェノン誘導体を表し、Ｂはウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基又はイミド基を有する二価以上の有機基を表し、ｉは１～２５の整数を表す。）

[化2]

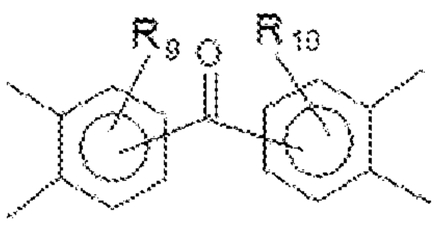


一般式（２）

（式中、Ｒ５とＲ６は各々独立にエーテル基、環状エーテル基、エステル基或

いはハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。R_7とR_8は各々独立にハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。Ｘは一般式（３）で示される四価の有機基を表す。ｎ、ｍは各々独立に１～１０の整数を表す。）

[化3]



一般式（３）

（式中、R_9、R_{10}は各々独立に水素原子、炭素数１～８の直鎖状のアルキル基、炭素数３～８の分岐状アルキル基表す。）

（１１）前記一般式（１）に記載の光重合開始剤は、Ｂがウレタン基を１個以上有する二価以上の有機基であって、数平均分子量が１０００～１０００００であることを特徴とする前記（１０）に記載の光重合開始剤、

（１２）波長３００～４５０ｎｍの光に対する重合開始性を有する前記（１）～（１１）のいずれか一項に記載の光重合開始剤、

（１３）前記（１）～（１２）のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する光重合性樹脂組成物

を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、不飽和結合を有する光重合開始剤は、光照射により成長活性種を発生し、光硬化性樹脂組成物を硬化させると共に、該光重合開始剤も光硬化反応により硬化物中に構成成分として組み込まれ、低臭気且つ高安全性の硬化物を取得することができる。又、本発明の光重合開始剤は不飽和結合として（メタ）アクリルアミドを用いた場合、波長３００ｎｍ以上の長波

長光線に対する感度が向上され、汎用モノマーやオリゴマーに対する溶解性が改善され、更に得られる硬化物の強度、伸度や耐久性、耐加水分解性等も良好であった。これらの特異効果は、平面構造単位を有する低極性の光重合開始機能を有する官能基と、高極性且つ不飽和結合を有する（メタ）アクリルアミド基とのコラボレーションによるものと発明者らは推測している。多くの光重合開始機能を有する官能基は芳香族の平面構造単位を有し、かつ電子吸引性を示すものが多い。そこに強力な電子供与性のアミド基を導入することにより電子の共役領域が広がり、長波長光線に対する吸収感度が高くなり、硬化性も向上されたと考えている。

[0013] 特に、本発明の一実施形態である、分子内に一つ以上の(メタ)アクリルアミド基と一つ以上のウレタン結合とを有するベンゾフェノン誘導体を含有する光重合開始剤は、優れる光重合開始機能と光硬化性を有するため、硬化性を向上させるアミン系水素供与体やチオキサントン系増感剤等の併用は不要である。これは、ウレタン基がベンゾフェノンテトラエステル構造近傍にあること及び／又は分子内に(メタ)アクリルアミド基を含むことにより、光重合開始剤の分子内及び／又は分子間における効率的な水素引抜きが実現可能になっているからと発明者らは推測している。更に、ベンゾフェノンテトラエステル構造の近傍にウレタン結合を有する場合、波長３６０ｎｍ以上の長波長光線から波長４５０ｎｍ程度の可視光に対する感度が向上され、特別な光照射装置を用いなくても光重合開始剤として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本実施形態を詳細に説明する。

本開示の光重合開始剤は、分子内に一つ以上のエチレン性不飽和結合と一つ以上の光重合開始性官能基を有する。又、長波長光線に対する光重合開始性と光硬化性を向上する観点、及び光重合開始後に確実に共有結合を介して硬化物中に入り込める観点から、分子内のエチレン性不飽和結合を二つ以上有することが好ましい。更に、分子内のエチレン性不飽和結合と光重合開始性官能基の個数の比は１／１０～１０／１であることが好ましく、１／８～８

／１がより好ましく、１／５～５／１が特に好ましい。この個数の比は０．１（１／１０）未満である場合、光重合開始剤が光重合反応（硬化）終了しても、共有結合を介して硬化物中に構造単位として固定されず、その結果、光重合開始剤の分子量にもよるが、低分子量の光重合開始剤がフリーの低分子として硬化物中に存在し、硬化物の臭気問題や経時的着色しやすい問題が十分に解決できない恐れがある。一方、この個数の比は１０．０（１０／１）を超える場合、光硬化性樹脂組成物中の光重合開始剤の含有量にもよるが、光硬化性樹脂組成物の光重合速度が著しく向上し、重合熱により温度が急激に上昇し、プラスチック基材向けの粘着剤、接着剤、光学部材用封止材としても、ジェルネイル等の爪用化粧料としても、使用されにくい欠点がある。

[0015] 本開示の光重合開始剤が有するエチレン性不飽和結合は、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、メチルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される１種又は２種以上の結合である。又、光重合開始剤がエチレン性不飽和結合を二つ以上有する場合、それらは同一であっても、異なってもよい。更に、エチレン性不飽和結合として（メタ）アクリルアミド基を少なくとも一つ有することが好ましい。ラジカル系光重合開始剤においては、（メタ）アクリルアミド基の含有により光の吸収波長が長波長側にシフトし、高エネルギーで危険性の高い短波長光線を使用しなくてもよいため光硬化反応の安全性が高くなり、又、（メタ）アクリルアミド基の重合性が高いため、それを含有する樹脂組成物の光硬化性が高くなる。カチオン系光重合開始剤とアニオン系光重合開始剤においては、（メタ）アクリルアミド基が酸性条件下でも、塩基性条件下でも、優れる耐加水分解性を有するため、硬化前の組成物の安定性も硬化後の硬化物の耐久性も良好となる。

[0016] 光重合開始剤において、光照射により成長活性種としてラジカルを発生させるものは光ラジカル重合開始剤、光照射により成長活性種として酸(カチオン)を発生させるものは光カチオン重合開始剤、光照射により成長活性種として

塩基(アニオン)を発生させるものは光アニオン重合開始剤である。本開示の光重合開始剤に用いられる光重合開始性官能基は光照射によりラジカル、カチオン、アニオンのいずれか１種以上の成長活性種を発生するものである。又、同じ波長の光に対して、異なる種の成長活性種を発生するものや、異なる波長の光に対して、同じ種又は異なる種の成長活性種を発生するものがある。中でも、ラジカル系は古くから汎用されたため、成長活性種としてラジカルを発生することが好ましい。更に、ラジカル系に特有の酸素による重合阻害を改善できる観点から、ラジカルとカチオンを同時発生すること、又は、ラジカルとアニオンを同時発生するハイブリッド式のものがより好ましい。本開示の光重合開始剤は熱重合開始剤を併用するデュアル式に用いることもできる。光重合と熱重合は同時に或いは前後任意の順番でも行うことができるが、光重合は速度が速い反面残存モノマーが多いことから、先に光重合を行い、その後熱重合により重合反応や架橋反応を完結させることが好ましい。

[0017] 本開示の光重合開始剤に用いられる光ラジカル重合開始性官能基は、光照射により活性ラジカルを発生させるであれば、特に限定されない。例えば、光吸収後分子内開裂によりラジカルを発生する分子内開裂型、水素や電子のやり取りによりラジカルを発生する水素引抜き型と電子供与型の光ラジカル重合開始性官能基が挙げられる。又、光重合反応後、硬化物中に共有結合を介して構造単位として存在できる観点及び工業的に入手、製造しやすい観点から、光重合開始剤は水素引抜き型光ラジカル重合開始性官能基を有することが好ましい。これらの光重合開始性官能基は１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0018] 本開示の光重合開始剤に用いられる光ラジカル重合開始性官能基が分子内開裂型の光重合開始性官能基として、ベンゾイン誘導体、ベンジルケタール、α－ヒドロキシアセトフェノン、α－アミノアセトフェノン、アシルフォスフィンオキサイド、チタノセン類とｏ－アシルオキシム型が挙げられる。これらの光重合開始性官能基は１種又は２種以上を組み合わせて用いることが

できる。

[0019] 本開示の光重合開始剤に用いられる光ラジカル重合開始性官能基は、水素引抜き型の光重合開始性官能基として、ベンゾフェノン、アルキルジアミノベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルサルファイド等のジアリールケトン骨格を有するベンゾフェノン誘導体、２－ヒドロキシチオキサントン等のチオキサントン骨格を有するチオキサントン誘導体が挙げられる。又、高い光重合開始性と良好な耐着色性が両立できる観点から、ベンゾフェノン誘導体が好ましい。これらの光重合開始性官能基は１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0020] 本開示の光重合開始剤に用いられる光カチオン重合開始性官能基は、光の照射によって酸（カチオン）を生成し、これらの酸によって本開示の光重合開始剤が有するエチレン性不飽和結合、例えば、ビニルエーテル基の二重結合等が開裂し、重合する。又、これらの酸によってエポキシ基やオキセタン基も開裂させることができ、これらの官能基を含有する化合物が光硬化性樹脂組成物の構成成分として併用される場合、光重合開始剤による光カチオン重合の開始や、光ラジカル重合と光カチオン重合の同時進行を行うことができる。光カチオン重合開始性官能基として、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩系の化合物が挙げられる。これらの化合物は１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0021] 本開示の光重合開始剤に用いられる光アニオン重合開始性官能基は、光の照射によって、塩基（アニオン）を生成し、これらの塩基によって本開示の光重合開始剤が有するエチレン性不飽和結合、例えば、ビニル基等の重合を促進する。又、これらの塩基によってエポキシ基やチオール基の光重合反応やシラノールの縮合反応を開始、促進させることができ、これらの官能基を含有する化合物が光硬化性樹脂組成物の構成成分として併用される場合、光重合開始剤による光アニオン重合の開始や、光ラジカル重合と光アニオン重合

の同時進行を行うことができる。光アニオン重合開始性官能基として、ｏ－ニトロベンジルカルバメート誘導体、ｏ－アシルオキシル誘導体、ｏ－カルバモイルオキシムアミジン誘導体、カルバミン酸塩、アルキルグアニジウム塩、グアニジン塩等が挙げられる。これらの化合物は１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0022] 本開示の光重合開始剤に各種の光重合性官能基を導入する方法は特に限定しないが、例えば、汎用の水酸基を有する光重合開始剤と不飽和結合を有するカルボン酸やエポキシ、イソシアネート、アルコール等との反応や、汎用のアミノ基を有する光重合開始剤と不飽和結合を有するカルボン酸による中和反応や不飽和結合を有する四級化剤による四級化反応等が挙げられる。又、原料である、各種の光重合性官能基及び不飽和結合を有する各種反応性化合物の構造、分子量を適宜に選定、組み合わせることにより、光重合開始剤の極性、溶解性、分子量等を任意に調整することができる。

[0023] 本開示の光重合開始剤は、前記の各種原料（光重合開始剤や光重合開始性官能基を有する化合物、不飽和結合を有する各種反応性化合物等）を用いて公知の方法により製造することができる。その製造方法は限定されないが、例えば、（１）水酸基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有するカルボン酸や酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物、エポキシ化合物と反応させ、エステル構造を有する光重合開始剤を得る方法；（２）水酸基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有するアルコールと反応させ、エーテル構造を有する光重合開始剤を得る方法；（３）水酸基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有するイソシアネートと反応させ、ウレタン構造を有する光重合開始剤を得る方法；（４）水酸基を有する光重合開始剤と、複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物と反応させ、マイケル付加体構造を有する光重合開始剤を得る方法；（５）アミノ基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有するカルボン酸や酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物と反応させ、アミド構造を有する光重合開始剤を得る方法；（６）アミノ基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有す

るエポキシ化合物と反応させ、アミノ基と水酸基を有する光重合開始剤を得る方法；（７）アミノ基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有するイソシアネートと反応させ、ウレア構造を有する光重合開始剤を得る方法；（８）アミノ基を有する光重合開始剤と、複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物と反応させ、マイケル付加体構造を有する光重合開始剤を得る方法；（９）アミノ基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有するエステル化合物と反応させ、アミド構造を有する光重合開始剤を得る方法；（１０）アミノ基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有するカルボン酸、スルホン酸等の有機酸と中和反応させ、中和塩構造を有する光重合開始剤を得る方法；（１１）第三級アミンのアミノ基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有する四級化剤と反応させ、第四級塩構造を有する光重合開始剤を得る方法；並びに（１２）カルボキシル基、スルホ基等の有機酸官能基、チオール基、フェノール基、オキサゾリン基等の反応性基を有する光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有する、これらの反応性基と反応できる化合物と反応させ、様々な構造を有する光重合開始剤を得る方法が挙げられる。

[0024] 本開示の光重合開始剤の分子量は、前記各原料の分子量を組み合わせることで任意に調整することができるが、数平均で２００～１０００００が好ましい。数平均分子量が２００以上であれば、１分子の光重合開始剤が１個以上のエチレン性不飽和結合を有することが可能であり、又、数平均分子量が１０００００以下であれば、得られる光重合開始剤の極性（親水性と疎水性のバランス）を調整しやすく、光硬化性樹脂組成物に用いる各成分に対する溶解性が高く、光重合開始剤を溶解した組成物の粘度を塗布、噴射、押出等の各種作業に適した範囲内に制御することが可能となり、光硬化性樹脂組成物の透明性も確保できる。更に、本発明の光重合開始剤は分子量によって、低分子量のモノマータイプ（数平均分子量が２００～１０００未満）、中分子量のオリゴマータイプ光重合開始剤（数平均分子量が１，０００～１０００未満）と高分子量のポリマータイプ（数平均分子量が１００００～１００

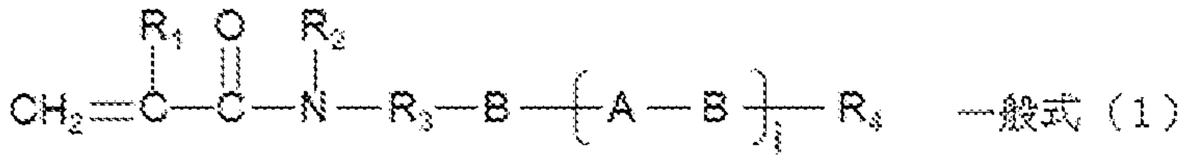
０００）と分類することができる。モノマータイプの光重合開始剤は主に光重合開始官能基とエチレン性不飽和結合を有するものであり、オリゴマータイプの光重合開始剤は主にポリエステル骨格、ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリオレフィン骨格、ポリアクリル骨格から選択される一種以上の骨格、光重合開始官能基及びエチレン性不飽和結合を有するものであり、又ポリマータイプの光重合開始剤は主にポリカーボネート骨格、ポリオレフィン骨格、ポリアクリル骨格から選択される一種以上の骨格、光重合開始官能基及びエチレン性不飽和結合を有し、且つこれらの成分が繰り返して含有するものである。中でも、オリゴマータイプの光重合開始剤は、光硬化性樹脂組成物に用いられる各種汎用な有機溶媒、ラジカル系、カチオン系とアニオン系重合性モノマーと重合性オリゴマーに対する溶解性が良く、光硬化性樹脂組成物の粘度を適宜に調整することができ、優れる作業性を有しながら、光に対する重合開始性、特に３００～４５０ｎｍの長波長光線に対する感度が高いため、特に好ましい。

[0025] 本開示の光重合開始剤が水素引抜き型の光ラジカル重合開始性官能基である場合、水素供与基となりうる官能基を分子内に有することが好ましい。水素供与基となりうる官能基としては特に限定されないが、例えば、アミド基、ウレタン基、ウレア基、水酸基、チオール基、カルボン酸等が挙げられる。中でも、耐着色性に優れるウレタン基を有することがより好ましい。また、水素供与基となりうる官能基は光重合開始性官能基に直接結合していても良く、その他の官能基を介して結合することは、水素引抜きは分子間でも分子内でもでき、波長３６０ｎｍからの高安全性の長波長光に対しても十分な重合開始性を示すため、特に好ましい。

[0026] 本開示の光重合開始剤は、分子内に一つ以上のエチレン性不飽和結合と一つ以上の光重合開始性官能基を有すれば、その構造は特に限定されないが、一般式（１）で表される（メタ）アクリルアミド基を有するベンゾフェノン誘導体は、光重合開始性、光硬化性、光硬化性樹脂組成物を構成する他の成分との溶解性、及び得られる光硬化物の性能を容易に調整することができ、特

に好ましい。

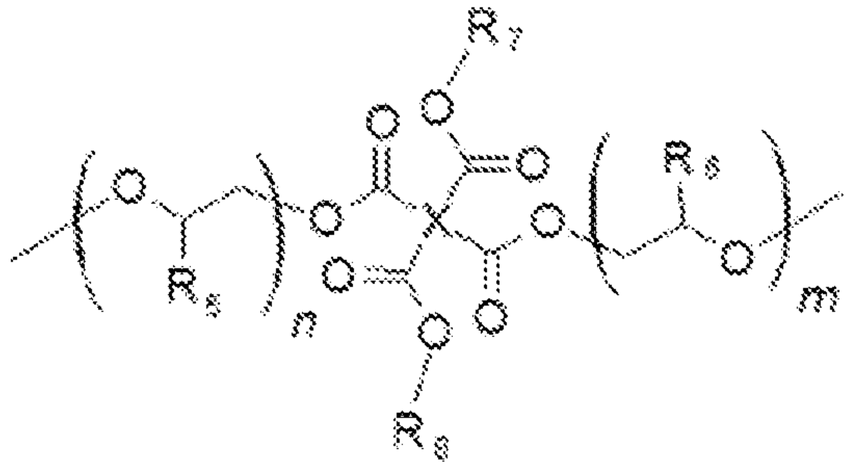
[化4]



一般式（１）

（式中、Ｒ１は水素原子又はメチル基を表し、Ｒ２は炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或いは脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表し、Ｒ３は炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～３６の分岐状のアルキレン基、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表し、Ｒ４はエチレン性不飽和結合で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或いは脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。又、Ｒ４中のエチレン性不飽和結合は（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される１種又は２種以上の結合である。Ａは一般式（２）で表されるベンゾフェノン誘導体を表し、Ｂはウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基又はイミド基を有する二価以上の有機基を表し、ｉは１～２５の整数を表す。）

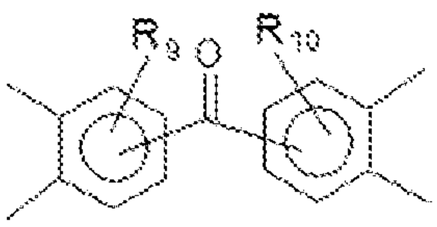
[化5]



一般式（２）

（式中、R_5とR_6は各々独立にエーテル基、環状エーテル基、エステル基或いはハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。R_7とR_8は各々独立にハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。Ｘは一般式（３）で示される四価の有機基を表す。ｎ、ｍは各々独立に１～１０の整数を表す。）

[化6]



一般式（３）

（式中、R_9、R_{10}は各々独立に水素原子、炭素数１～８の直鎖状のアルキル基、炭素数３～８の分岐状アルキル基表す。）

[0027] 前記一般式（１）で表される（メタ）アクリルアミド基を有するベンゾフェノン誘導体の製造方法は、本開示所定の目的化合物を取得できれば、特に限定されるものではないが、例えば、（１）分子中に１個以上の（メタ）アクリルアミド基と１個以上の反応性基を有する化合物と、（２）分子中に１個以上のベンゾフェノン誘導体と１個以上の反応性基を有する化合物と、（３）分子中に２個以上の反応性基を有する化合物とを反応させることで得ることが可能である。本開示における反応性基とは、水酸基、チオール基、アミン基、アミノ基、カルボン酸、酸無水物、スルホン酸、イソシアネート、オキサゾリン基、カルボジイミド基、グリシジル基、ハロゲン基、エチレン性不飽和基、四級化剤、有機や無機の酸と塩基からなる群より選択される１種以上である。又、（３）の反応性基は（１）及び（２）の反応性基と、有機反応或いは無機反応(中和等)することができる。結果として、（３）は（１）と（２）の連結部分となり、（メタ）アクリルアミド基を有するベンゾフ

ェノン誘導体が取得される。

[0028] 前記（２）分子中に１個以上のベンゾフェノン誘導体と１個以上の反応性基を有する化合物は、例えば、反応性基として２個以上の水酸基を有する化合物（ベンゾフェノン誘導体を有するポリオール）である場合、その製造方法としては例えば下記の方法が挙げられる。なお、ベンゾフェノン誘導体を有するポリオールの製造方法は下記方法に限定することはない。例えば、ベンゾフェノン基を有するカルボン酸とエポキシ基含有化合物と水酸基含有化合物との一括又は逐次の反応やベンゾフェノン基を有するカルボン酸無水物とエポキシ基含有化合物と水酸基含有化合物との一括又は逐次の反応で得ることができる。製造は公知の条件に準じて行うことができる。原料は一括仕込みでも一つ以上の原料の滴下仕込みでもよく、反応温度は室温から９０℃であることが好ましい。必要に応じて、溶剤、触媒、その他添加剤を使用してもよい。原料及び生成物が有するベンゾフェノン基やベンゾフェノン基誘導体の光照射による成長活性種の発生を抑制するために、それらを吸収する波長の光を遮断した環境下で反応することが好ましい。具体的には遮光下、又は紫外線を主に吸収する場合は、紫外線を照射しない蛍光灯下や赤色の暗室用セーフライト下等で反応を行うことが好ましい。

[0029] ベンゾフェノン基を有するカルボン酸又はカルボン酸無水物としては、例えば、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、３－（３，４－カルボキシベンゾイル）－１，２－ベンゼンジカルボン酸、３，３’－カルボニルビス（１，２－ベンゼンジカルボン酸）、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－カルボニルビス（１，３－イソベンゾフランジオン）等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。ベンゾフェノン基を有するカルボン酸又はカルボン酸無水物は、１種を単独、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0030] エポキシ基含有化合物としては、エーテル基、環状エーテル基、エステル基

或いはハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素基、炭素数６～２４の芳香族炭化水素基を有するエポキシが挙げられ、例えば、１，２－ブチレンオキシド、１，２－エポキシヘキサン、１，２－エポキシドデカン、１，２－エポキシテトラデカン、１，２－エポキシヘキサデカン、２－（２－メチルプロピル）オキシラン、２－（２，５－ジメチルヘキシル）オキシラン、２－（５，７－ジエチルオクチル）オキシラン、２－エトキシオキシラン、２－［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］オキシラン、ブチルグリシジルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、２－［（ブトキシメトキシ）メチル］オキシラン、１，２－エポキシシクロヘキサン、２－（２－フェニルブチル）オキシラン、２－（２－シクロプロピルプロピル）オキシラン、オキシラン－２－エタノール、１，２－エポキシ－４－ブチル－４－オクタノール、オキシラン-2-ペンタノール、１－（２－オキシラニル）－２－プロパノン、５－ヒドロキシ－１－（２－オキシラニル）－２－ペンタノン、３－メチル－４－（２－オキシラニル）－２－ブタノン、オキシラン－２－カルボン酸メチル、４－（オキシラン－２－イル）ブタン酸メチル、１－（オキシラン－２－イル）プロパン－２－オン、３－（オキシラン－２－イル）－２－オキソプロパン酸メチル、ネオデカン酸オキシラニルメチル等が挙げられる。中でも、得られるベンゾフェノン誘導体を有するポリオールの溶解性が良好な１，２－ブチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、２－［（ブトキシメトキシ）メチル］オキシラン、１，２－エポキシドデカン、１，２－エポキシテトラデカン、１，２－エポキシヘキサデカンが好ましい。エポキシ基含有化合物は、１種を単独、又は２種以上を組み合

わせて用いることができる。

[0031] 水酸基含有化合物は分子内に１個の水酸基を有するモノオールと２個以上の水酸基を有するポリオールの両方が使用できる。モノオールは分子内に１個の水酸基を有する化合物であれば特に限定されない。例えば、ハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或いは脂環式炭化水素基、炭素数６～２４の芳香族炭化水素基を有するモノオールが挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒ－ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンメタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トリフルオロエタノール、テトラフルオロプロパノール等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒ－ブタノールが好ましい。水酸基含有化合物は、１種を単独、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0032] ポリオールは分子内に２個以上の水酸基を有する化合物であれば特に限定されないが、ハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或いは脂環式炭化水素基、炭素数６～２４の芳香族炭化水素基を有するジオールが挙げられる。具体的には、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジ

オール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，２４－テトラコサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘプタンジオール、２，７－ノルボルナンジオール等が挙げられる。

[0033] 前記（２）分子中に１個以上のベンゾフェノン誘導体と１個以上の反応性基を有する化合物を製造する際には溶媒を用いてもよい。溶媒として有機溶剤を使用する場合、例としてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、塩化メチレン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ’－ジメチルプロピオンアミド、３－ブトキシ－Ｎ，Ｎ’－ジメチルプロピオンアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が挙げる。溶媒として原料及び生成物と反応しない重合性（光又は熱によるラジカル系、カチオン系或いはアニオン系重合）化合物を用いることもできる。例えば、鎖状及び／又は環状炭化水素基（炭素数１～２２）或いはアルコキシ基（炭素数１～２２）を置換基として導入した各種の（メタ）アクリル酸エステル、各種のＮ－置換（メタ）アクリルアミドとＮ，Ｎ－ジ置換（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルフォリン等が挙げられる。

[0034] 前記（２）分子中に１個以上のベンゾフェノン誘導体と１個以上の反応性基を有する化合物を製造する際に用いられる反応触媒として、例えば、第４級アンモニウム塩、第３級ホスフィン誘導体、第３級アミン誘導体、有機金属化合物等が挙げられる。第４級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニムブロマイド等が挙げられる。第３級ホスフィンとしては、例えば、トリフェニルホ

スフィン、トリベンジルホスフィン、トリトリルホスフィン等のトリアリールホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリシクロアルキルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等トリアルキルホスフィン等が挙げられる。第３級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン等のジアルキルアリールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。有機金属化合物としては、エポキシ基の開環反応に用いられる触媒であればいずれも使用することができ、例えば、亜鉛、錫、鉛、ジルコニウム、ビスマス、コバルト、マンガン、鉄等の金属とオクテン酸、ナフテン酸等の有機酸との金属塩等、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、錫２－エチルヘキサノエート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナート、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトン銅、アセチルアセトン亜鉛の金属キレート化合物等、アルキルホスホン酸のカリウムもしくはナトリウム塩等、炭素数８～２０の脂肪酸のナトリウム、カリウム塩等が挙げられる。又、これらは単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。中でも、触媒効果の高い第４級アンモニウム塩、第３級ホスフィン誘導体、錫系、ジルコニウム系、鉄系の有機金属化合物がより好ましい。

[0035] 前記反応触媒使用量は特に制限されるものではないが、各原料の全質量に対して質量比で０．００１～５．０％であることが好ましい。０．００１％以上であれば、反応が速やかに進行でき、５．０％以下の場合、触媒による着色が抑制できるため好ましい。更に０．０１～１．０％であることがより好ましい。

[0036] 前記（１）分子中に１個以上の（メタ）アクリルアミド基と１個以上の反応性基を有する化合物は、特に限定されるものではない。分子内に１個以上の（メタ）アクリルアミド基を有し、又水酸基、アミノ基、カルボキシル基か

ら選択されるいずれか1種以上の構造を有する化合物が好ましい。

[0037] 水酸基を有する（メタ）アクリルアミド基含有化合物は、一つ以上の（メタ）アクリルアミド基と一つ以上の水酸基を有する化合物であれば、モノオール或いはポリオールとしても使用できる。例えば、Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等のＮ－ヒドロキシアルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチルヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチルヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等のＮ－アルキル（炭素数１～２２）ヒドロキシアルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のＮ，Ｎ－ジヒドロキシアルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。特に、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドが、高屈折率（１．５０２）を有するため優れた透明性を提供でき、皮膚刺激性（ＰＩＩ＝０）が低いため安全性が高くて取り扱い易く、又高純度な工業品を安易に入手できるため好ましい。これらの水酸基を有する（メタ）アクリルアミド基含有化合物は１種を単独でも、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0038] アミノ基を有する（メタ）アクリルアミド基含有化合物としては、一つ以上の（メタ）アクリルアミド基と一つ以上のアミノ基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、Ｎ－アミノアルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アミノアルキル（炭素数１～２２）－Ｎ－アルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアミノアルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらアミノ基を有する（メタ）アクリルアミドは１種を単独でも、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] カルボキシル基を有する（メタ）アクリルアミド基含有化合物としては、一つ以上の（メタ）アクリルアミド基と一つ以上のアミノ基を有する化合物で

あれば特に限定されないが、例えば、Ｎ－カルボキシアルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－カルボキシアルキル（炭素数１～２２）－Ｎ－アルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジカルボキシアルキル（炭素数１～２２）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらカルボキシル基を有する（メタ）アクリルアミドは１種を単独でも、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0040] 前記（３）分子中に２個以上反応性基を有する化合物は、前記（１）及び（２）と反応できる化合物であればよく、特に限定されるものではない。該化合物が有する反応性基は、前記（１）及び（２）の反応性基の応じて適宜に選定することができる。又、前記一般式（１）に記載のＢはウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基又はイミド基を有する二価以上の有機基であることが好ましい観点から、該化合物に有する反応性基は、イソシアネート基、アミン基、アミノ基、カルボン酸基であることが好ましい。これらの反応性基と前記（１）及び（２）の反応性基である水酸基、アミン基、カルボン酸無水物等と反応することによって、本開示の光重合開始剤の分子内に水素供与官能基としてウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基又はイミド基を導入することができ、光重合開始性が向上される。

[0041] 前記（１）、（２）と（３）を反応して得られる光重合開始剤は、ベンゾフェノン基にエステル基が直接結合される構造を有する場合、ベンゾフェノン基の光重合開始性が向上されるため、好ましい。同様な観点で、一般式（２）に示すベンゾフェノンテトラエステル構造を有することがより好ましい。又、明確なメカニズムは不明であるが、ベンゾフェノン基、ベンゾフェノン基に直接結合している４つのエステル基及びウレタン結合を同一分子内に全て含有する場合、分子間及び／又は分子内におけるこれらの官能基の相互作用により、光重合開始性が高くなると同時に、３６０ｎｍ以上の波長を有する長波長光線に対する感度も向上され、特に好ましい。更に、このような構造を有する光重合開始剤は、光硬化性樹脂組成物中に併用するモノマーやオリゴマー、有機溶剤等に対する溶解性が高く、光硬化性樹脂組成物の粘度を

目的用途に応じて適宜に調整することができ、光硬化後耐着色性のよい硬化物を取得することができる。

[0042] 前記（３）分子中に２個以上の反応性基を有する化合物は、反応性基として２個以上のイソシアネート基を有する場合は、汎用のポリイソシアネートであっても、汎用のポリイソシアネートとポリオールを反応して得られる、ポリオール骨格を有するポリイソシアネートであってもよい。

[0043] 汎用のポリイソシアネートは、分子内に二つ以上のイソシアネート基を有する化合物であり、具体的には、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソンアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，３－水添キシリレンジイソシアネート、１，４－水添キシリレンジイソシアネート、２，５－ノルボルナンジイソシアネート、２，６－ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、又は、これらのポリイソシアネートのアダクトタイプ、イソシアヌレートタイプ、ビュレットタイプ等の多量体が挙げられる。これらのポリイソシアネートは１種類単独で使用してもよいし、又２種類以上併用してもよい。

[0044] ポリオール骨格を有するポリイソシアネートの合成に使用されるポリオールは、分子内に２個以上の水酸基を有する化合物であればよい。例えば、分子

中に２個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、シリコーンポリオールが挙げられる。又、これらのポリオールは１種類単独で使用してもよいし、又２種類以上併用してもよい。

[0045] ポリエーテルポリオールとしては、炭素数２～１８の直鎖、分岐、環状のポリアルキレングリコールが挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコール、グリセリントリ（ポリオキシエチレン）エーテル、トリメチロールプロパントリ（ポリオキシエチレン）エーテル、ペンタエリスリトールテトラ（ポリオキシエチレン）エーテル、ポリ（オキシ－１，３－プロピレン）グリコール、グリセリントリ（ポリオキシ－１，３－プロピレン）エーテル、トリメチロールプロパントリ（ポリオキシ－１，３－プロピレン）エーテル、ペンタエリスリトールテトラ（ポリオキシ－１，３－プロピレン）エーテル、ポリ（オキシ－１，２－プロピレン）グリコール、グリセリントリ（ポリオキシ－１，２－プロピレン）エーテル、トリメチロールプロパントリ（ポリオキシ－１，２－プロピレン）エーテル、ペンタエリスリトールテトラ（ポリオキシ－１，２－プロピレン）エーテル、ポリ（オキシ－１，４－ブチレン）グリコール、ポリ（オキシ－１，５－ペンチレン）グリコール、ポリ（オキシ－３－メチル－１，５－ペンチレン）グリコール、ポリ（オキシ－１，６－ヘキシレン）グリコール等のアルキレングリコール類が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、ポリエチレングリコール、ポリ（オキシ－１，２－プロピレン）グリコール、ポリ（オキシ－１，４－ブチレン）グリコールが好ましい。

[0046] ポリエステルポリオールとしては、ポリカルボン酸とポリオールからなり、分子中にポリエステル骨格を含み末端に水酸基を有するものである。ポリカルボン酸成分として、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、アゼ

ライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、１，２，４－ブタントリカルボン酸、ヘミメリト酸、トリメリット酸、トリメシン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、ピロメリット酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、等が挙げられ、ポリオール成分としては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，２－ノナンジオール、１，９－ノナンジオール、イソソルビド、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、ポリカルボン酸としてアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸の内一つ以上のポリカルボン酸からなるポリエステルポリオールが好ましい。

[0047] ポリカーボネートポリオールはカルボニル成分とポリオールからなり、分子中にカーボネート骨格を含むみ末端に水酸基を有するものである。カルボニル成分としてホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート及びアルキレンカーボネート等が挙げられ、ポリオール成分としては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，２－ノナンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、イソソルビド、ネオペンチルグリコール、グリセリン、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等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、カルボニル成分としてホスゲン、ジメチルカーボネート、ジフェニル

カーボネートの内一つ以上のカルボニル成分からなるポリカーボネートポリオールが好ましい。

[0048] ポリオレフィンポリオールとしては水素添加ポリアルカジエンポリオール、ポリアルカジエンポリオールが挙げられ、水素添加ポリアルカジエンポリオールとしては、１，２－水添ポリブタジエンジオール、１，４－水添ポリブタジエンジオール、水添ポリイソプレンポリオール等が挙げられ、ポリアルカジエンポリオールとしては、１，２－ポリブタジエンジオール、１，４－ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンポリオール等が挙げられる。中でも、耐候性に優れることから、１，２－水添ポリブタジエンジオール、１，４－水添ポリブタジエンジオール、水添ポリイソプレンポリオールが好ましい。

[0049] シリコーンポリオールとしては、分子中にシリコーン主鎖骨格を有し、かつ主鎖骨格の末端又は側鎖に１個以上の水酸基を有するものである。具体的には両末端カルビノール変性ポリジメチルシロキサン、側鎖カルビノール変性ポリジメチルシロキサン、両末端ヒドロキシエトキシエチル変性ポリポリジメチルシロキサン、側鎖ヒドロキシエトキシエチル変性ポリポリジメチルシロキサン両末端ポリエーテル変性ポリポリジメチルシロキサン、側鎖ポリエーテル変性ポリポリジメチルシロキサン等が挙げられる。中でも、ウレタン合成中にゲル化を生じにくいことから、両末端カルビノール変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

[0050] 本開示の光重合開始剤は、１分子あたりのベンゾフェノン誘導体の平均個数が１～２０であることが好ましい。平均個数が１以上であれば、光重合開始剤として十分な光重合開始性を示し、又平均個数が２０を超えると、光重合開始性がかなり高くなり、光硬化性樹脂組成物中に含有される質量にもよるが、光重合反応速度が制御しにくくなる恐れがある。同様な観点で、平均個数は１～１０であることがより好ましい。

[0051] 本開示の光重合開始剤は、１分子あたりのウレタン結合の平均個数が１～４０であることが好ましい。平均個数が１以上であれば、前記とおりの各種ウ

レタン結合由来の効果が提供でき、又平均個数が４０を超えると、光重合開始剤の極性が高くなり、光硬化性樹脂組成物中の併用成分に対する溶解性が低下する傾向がある。同様な観点で、平均個数は２～３０であることがより好ましい。

[0052] 本開示の光重合開始剤は光照射によりラジカル、カチオン、又はアニオンといった成長活性種を発生させることができる。光照射に用いられる光源としては、可視光、電子線、紫外線、赤外線、Ｘ線、α線、β線、γ線等の光エネルギー線が上げられる。中でも活性エネルギー線の発生装置、光重合開始速度及び安全性のバランスから紫外線を使用することが好ましい。又、紫外線源としては、キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ＵＶ－ＬＥＤランプ、マイクロ波方式エキシマランプ等が挙げられ、エネルギーの光への変換効率が高く、高出力化も容易であり、更に有害な水銀を使用していないＵＶ－ＬＥＤランプの使用がより好ましい。

[0053] 本開示の光重合開始剤の光照射によりラジカル、カチオン、又はアニオンといった成長活性種の発生に必要な照射エネルギーは、用途や光源によって多少異なるが、照射エネルギー（積算光量）は５～５００００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲が好ましく、１０～２００００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましい。照射エネルギーがこの範囲内であれば、光重合開始剤から十分な活性を有する成長活性種が発生するため好ましい。

[0054] 本開示の光重合開始剤は、様々な光硬化性樹脂組成物中に含有することで従来の光重合開始剤の代替として使用できる。その含有量は光重合開始剤の構造や光硬化性樹脂組成物の組成によって異なるが、０．１質量％以上を添加すると、光重合が直ちに開始することができ、光照射により光硬化性樹脂組成物が十分に硬化するため、好ましい。又、光重合開始剤はエチレン性不飽和結合を有するため、含有量が１００質量％の場合でも、光硬化性樹脂組成物と同様に十分に硬化できる。硬化物の物性を好適に調整するため、他の不飽和基含有化合物と併用することができ、その場合、光硬化性樹脂組成物全体に対して、光重合開始剤の含有量は０．５～７０質量％であることがより

好ましく、１～５０質量％であることが最も好ましい。

[0055] 不飽和基含有化合物として単官能性不飽和化合物や多官能性不飽和化合物が挙げられる。不飽和基含有化合物の含有量は、光硬化性樹脂組成物全体に対して０～９９質量％であることが好ましい。又、硬化物の物性を好適に調整するため、不飽和基含有化合物の含有量は５０～９９質量％であることがより好ましい。

[0056] 単官能性不飽和化合物としては、（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基及びアセチレン基等を含有する化合物が挙げられ、これらは１種類単独で使用してもよいし、又２種類以上併用してもよい。単官能性不飽和化合物の含有量は、光硬化性樹脂組成物全体に対して０～９０質量％であることが好ましく、５～７０質量％であることがより好ましく、１０～５０質量％であることが最も好ましい。単官能性不飽和化合物は通常低粘度であり、それを適宜に含有することにより光硬化性樹脂組成物の低粘度化、作業性向上等の効果が期待できる。

[0057] （メタ）アクリレート基を含有する単官能性不飽和化合物（光重合開始剤を除く）として具体的には、炭素数が１～２２の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したアルキル（メタ）アクリレート類、炭素数が１～２２の直鎖、分岐、環状のヒドロキシアルキル基を導入したヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、(メタ)アクリル酸とヒドロキシアルキルカルボン酸類からなる（メタ）アクリル酸エチルカルボン酸、（メタ）アクリル酸エチルコハク酸、（メタ）アクリル酸エチルフタル酸、（メタ）アクリル酸エチルヘキサヒドロフタル酸等の（メタ）アクリル酸アルキルカルボン酸類、炭素数が１～２２の直鎖、分岐、環状のアルキルスルホン酸基を導入した（メタ）アクリル酸アルキルスルホン酸類、炭素数が１～２２の直鎖、分岐、環状のアルキルリン酸基を導入した（メタ）アクリル酸アルキルリン酸類、炭素数が１～２２のアルキル基と炭素数１～４のアルキレングリコール基からなる官能基を導入したアルコキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコキシジアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコキシト

リアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類や、フェノキシ基と炭素数１～４のアルキレングリコール基からなる官能基を導入したフェノキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノキシジアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノキシトリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートや、炭素数が１～６のアミノアルキル基を導入したＮ－アルキルアミノ（メタ）アクリレート類や、炭素数が１～６のアミノアルキル基と炭素数１～６のアルキル基からなるＮ－アルキルアミノアルキル基を導入したＮ－アルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類や、炭素数が１～６のアミノアルキル基と炭素数１～６のアルキル基からなるＮ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル基を導入したＮ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類や、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、２－メチル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート等の環状構造を導入した（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等のエポキシ基を導入した（メタ）アクリレート類が挙げられる。中でも、硬化物の諸物性のバランスがとりやすいことから、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、４－ｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0058] （メタ）アクリルアミド基を含有する単官能性不飽和化合物（光重合開始剤を除く）として具体的には、（メタ）アクリルアミド、モノ又はジ置換（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクロイルモルフォリン、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、又、モノ又はジ置換（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、炭素数１～２２の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したＮ－アルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド、炭素数が１～６のヒドロキシアルキル基を導入したＮ－ヒロドキシアルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（ヒロドキシアルキル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシアルキル－Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）（メタ）アクリルアミド、炭素数が１～６のヒドロキシアルキル基及び炭素数１～６のアルキル基を導入したＮ－アルキル－Ｎ－ヒロドキシアルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルキル－Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）（メタ）アクリルアミドや、４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（４－ヒドロキシフェニル）（メタ）アクリルアミド、炭素数が１～６のアルコキシ基と炭素数１～６のアルキレン基からなるアルコキシアルキル基を導入したＮ－アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（アルコキシアルキル）（メタ）アクリルアミド、炭素数が１～６のアルコキシ基と炭素数１～６のアルキレン基からなるアルコキシアルキル基、炭素数が１～６のアルキル基を導入したＮ－アルキル－Ｎ－アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、炭素数が１～６のアルキルスルホン酸基を導入したＮ－スルホアルキルアクリルアミド、炭素数が１～６のアミノアルキル基を導入したＮ－アルキルアミノ（メタ）アクリルアミド、炭素数が１～６のアミノアルキル基と炭素数１～６のアルキル基からなるＮ－アルキルアミノアルキル基を導入したＮ－アルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、炭素数が１～６のアミノアルキル基と炭素数１～６のアルキル基からなるＮ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル基を導入したＮ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド

、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－アクリロイルモルフォリン、ダイアセトンアクリルアミド、Ｎ－（１，１－ジメチル－３－オキソブチル）アクリルアミドが好ましく、中でも、液体であり作業性が高いことから、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－アクリロイルモルフォリンがより好ましい。

[0059] ビニル基を含有する単官能性不飽和化合物（光重合開始剤を除く）として具体的には、炭素数が１～２２のカルボン酸を導入したカルボン酸ビニルエステル、炭素数が１～２２の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したアルキルビニルエーテル、ビニルクロライド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルオキサゾリン、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、炭素数が１～２２の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したマレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルアミド、マレイン酸ジアルキルアミド、マレイン酸アルキルイミド、フマル酸モノアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、フマル酸モノアルキルアミド、フマル酸ジアルキルアミド、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルアミド、イタコン酸ジアルキルアミド、イタコン酸アルキルイミド、ビニルカルボン酸、ビニルスルホン酸、ビニルリン酸等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、無水マレイン酸等が好ましい。

[0060] アリル基を含有する単官能性不飽和化合物（光重合開始剤を除く）として具体的には、炭素数が１～２２のカルボン酸を導入したカルボン酸アリルエステル、炭素数が１～２２の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したアルキルアリルエーテル類、フェニルアリルエーテル、アルキルフェニルアリルエーテル、アリルアミン、分岐、環状のアルキル基を導入したモノ又はジアル

キルアリルアミン等が挙げられる。

[0061] スチリル基を含有する単官能性不飽和化合物（光重合開始剤を除く）として具体的には、スチレン、炭素数１～２２のアルキル基をα位に導入したα－アルキルスチレン、α－メチルスチレンダイマー、炭素数１～２２のアルキル基をフェニル基に導入したｏ－アルキルスチレン、ｍ－アルキルスチレン、ｐ－アルキルスチレン、スルホン酸基を導入したｐ－スチレンスルホン酸等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、スチレンやα－メチルスチレン、αメチルスチレンダイマーが好ましい。

[0062] 多官能性不飽和化合物としては、（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、スチレン基及びアセチレン基等の不飽和基を２個以上含有する化合物が挙げられ、これらの不飽和基は１種類単独を含有した化合物でもよいし、又２種類以上を複合して含有した化合物でもよい。又、良好な硬化性を得るため、不飽和基として少なくとも１個以上の（メタ）アクリレート基或いは（メタ）アクリルアミド基を用いることがより好ましい。多官能性不飽和化合物（光重合開始剤を除く）の含有量は光硬化性樹脂組成物全体に対して０～９９質量％であることが好ましく、１～７０質量％であることがより好ましく、５～５０質量％であることが最も好ましい。多官能性不飽和化合物を適宜に含有することにより得られる硬化物の強度や硬度が高く、優れる耐久性が期待できる。

[0063] 多官能性不飽和化合物としては、アリル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリルアミド、ジアリルアミン、炭素数１～２２のアルキル基を導入したアルキルジアリルアミン、公知の無機酸アニオン又は有機酸アニオンから選ばれる少なくとも１種のアニオンと炭素数１～２２のアルキル基を導入したジアルキルジアリルアンモニウムカチオンを組み合わせることで構成されるオニウム塩類、アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルアクリル酸付加物類、アルコキシル化ビスフェノールＡジアクリレート類、ポリエステルジ（メタ）アクリレート類、ポリカーボネート

ジ（メタ）アクリレート類、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート類、ポリウレタンジ（メタ）アクリルアミド類が挙げられ、又、３官能以上の多官能性不飽和化合物としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの多官能性不飽和化合物は１種類単独で使用してもよいし、又２種類以上併用してもよい。

[0064] 多官能性不飽和化合物の数平均分子量が１００～２００００であることが好ましい。数平均分子量が１００以上である場合には、得られた硬化物の硬化収縮を低く抑えることがき、好ましい。又、数平均分子量が２００００以下であれば、光硬化性樹脂組成物の液粘度を低めに制御でき、操作性に優れるため好ましい。更に、数平均分子量が２００～１００００であることがより好ましい。

[0065] 又、本開示の光重合開始剤は他の増感剤を用いなくとも十分な感度を有しているが、更に感度の向上や硬化後の硬化物の物性を向上させる目的で、増感剤や他の光重合開始剤と併用することが可能である。

[0066] 本開示の光重合開始剤と併用可能な増感剤としては、特に限定されないが、

例えば、ベンゾフェノン類、アントラセン誘導体等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される１，２－ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、アントラキノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、第３級アミン類、チオール類、ジスルフィド類等が挙げられる。これらは必要に応じて任意の比率で使用でき、１種類単独で使用してもよいし、又２種以上併用してもかまわない。

[0067] 本開示の光重合開始剤と併用可能な他の重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル類等のベンゾイン類、アセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン等のアセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類、アミノアセトフェノン類、キサントン類等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらは必要に応じて任意の比率で使用でき、１種類単独で使用してもよいし、又２種以上併用してもかまわない。

[0068] 光硬化性樹脂組成物は有機溶剤を含まず、用いることができる。又、塗布性等の作業性を向上させるため、必要に応じて有機溶剤を添加して液粘度を調製することができる。添加した有機溶剤は光硬化の際に、あらかじめ除去して硬化してもよいし、有機溶剤を含有したまま硬化してもよい。更に硬化後に有機溶剤を除去してもよく、光硬化性樹脂組成物及び得られる硬化物の使用方法、目的に応じて適宜選択することができる。有機溶剤の添加量は特に制限はないが、有機溶剤の除去に必要なエネルギーや時間を低減できる点から光硬化性樹脂組成物全体に対して８０質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましい。

[0069] 光硬化性樹脂組成物に用いられる有機溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール

類、エトキシジエチレングリコール、メトキシプロピレングリコール等のグリコールエーテル類、プロピレングリコールアセテート等のグリコールエステル類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、メチルテトラヒドロピラン、メチルｔｅｒｔ－ブチルエーテルトルエン等のエーテル類、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、β－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、β－ブトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド等のアミドエーテル類、２－ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン等のピロリドン類、Ｎ－メチルピペリジン等のピペリジン類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類等、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は１種類単独で使用してもよいし、又２種類以上併用してもよい。

[0070] 本開示の光重合開始剤は、ＵＶフレキソインキ、ＵＶオフセットインキ、ＵＶスクリーンインキ、ＵＶインクジェットインキ、光硬化性爪化粧料組成物（ジェルネイル）、ＵＶ硬化型粘着剤、ＵＶ硬化型接着剤、シーリング用材料や封止材等に用いられる光硬化性封止剤、自動車、電化製品、家具等の塗料やコート材等に用いられる光硬化性コート剤や、自動車、電化製品の表面コート等に使用される加飾シートに用いられる光硬化性加飾シート用樹脂組成物、自己修復性を有したコート剤、立体造形物、爪装飾材、自動車外装保護、加飾フィルム等の機能部材、デバイス等に用いられる光硬化性自己修復材料用樹脂組成物、透明粘着シートや、緩衝材、パッキン、防振材、吸音材、印刷版、シーリング材、研磨剤等に用いられるエラストマー向けの材料に用いられる光硬化性エラストマー組成物、３Ｄプリンタ用モデル材やサポート材といった光硬化性立体造形用樹脂組成物、自動車用塗料等光硬化性車両用コート材組成物等に好適に使用できる。

実施例

[0071] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。又、以下において「部」及び「％」は特記しない限りすべて質量基準である。

[0072] （１）赤外吸収スペクトル分析（ＩＲ分析）

ＩＲ分析は下記の装置で行った。

Ｎｉｃｏｌｅｔ　ｉＳ５０（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）

（２）液体クロマトグラフィー質量分析（ＬＣ－ＭＳ分析）

ＬＣ－ＭＳ分析は下記の装置と条件で行った。

カラム：ＸＢｒｉｄｇｅ　Ｃ１８、４．６ｍｍ×１５０ｍｍ、３．５μｍ（日本ウォーターズ株式会社製）；溶離液条件：水／メタノール／１％ギ酸水溶液＝６０／３０／１０；測定波長：２５８ｎｍ；カラムオーブン：４０℃

（３）核磁気共鳴スペクトル分析（ＮＭＲ分析）

ＮＭＲ分析は、日本電子株式会社製４００ＭＨｚの装置で行った。

（４）ガスクロマトグラフィー分析（ＧＣ分析）

ＧＣ分析はＧＣ－２０２５（島津製作所株式会社製）とカラム（ＤＢ－１、アジレント・テクノロジー株式会社株式会社製）で行った。

（５）ゲル浸透クロマトグラフィー分析（ＧＰＣ分析）

ＧＰＣ分析は下記の装置と条件で行った。

装置：Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ－ｉ　ＬＣ－２０３０Ｃ（島津製作所株式会社製）；ガードカラム：ＳｈｏｄｅｘのＫＦ－Ｇ　１本（昭和電工株式会社製）；カラム：ＳｈｏｄｅｘのＫＦ－８０６Ｌ　１本（昭和電工株式会社製）；カラム温度：４０℃；移動相：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）；送液速度：０．５ｍＬ／ｍｉｎ；標準サンプル：ポリスチレン

[0073] 実施例及び比較例に用いられるポリオール（Ｅ）、イソシアネート化合物（Ｆ）を以下に示す。

（１）ポリオール（Ｅ）

Ｅ－１：ＫＦ－６０００（信越化学工業製、カルビノール変性シリコーンオ

イル、ジオール型、数平均分子量１７００）

Ｅ－２：クラレポリオールＰ－１０１０（クラレ製、ポリエステルポリオール、ジオール型、数平均分子量１０００）

Ｅ－３：ＵＨ－１００（宇部興産製、１，６－ＨＤのポリカーボネートジオール、数平均分子量１０００）

Ｅ－４：ＧＩ－１０００（日本曹達製、ポリブタジエンジオール、数平均分子量１５００）

Ｅ－５：ユニオールＤ－１０００（日油製、ポリプロピレングリコール、数平均分子量１０００）

Ｅ－６：クラレポリオールＰ－５０１０（クラレ製、ポリエステルポリオール、ジオール型、数平均分子量５０００）

Ｅ－７：ユニオールＤ－４００（日油製、ポリプロピレングリコール、数平均分子量４００）

（２）イソシアネート化合物（Ｆ）

Ｆ－１：１，５－ペンタメチレンジイソシアネート

Ｆ－２：イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）

Ｆ－３：トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）

Ｆ－４：ＩＰＤＩの三量体（ヌレート）（エボニック社製、ＶＥＳＴＡＮＡＴ　Ｔ１８９０／１００）

[0074] 実施例及び比較例に用いられる市販の光重合開始剤（Ｇ）、単官能性不飽和化合物（Ｈ）、多官能性不飽和化合物（Ｉ）、その他成分（Ｊ）を以下に示す。

（１）市販の光重合開始剤（Ｇ）

Ｇ－１：１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ１８４、ＩＧＭ　ＲｅｓｉｎｓＢ．Ｖ．製）

Ｇ－２：１－［４－（２－ヒドロキシエチル）－フェニル］－２－ヒドロキシ－メチルプロパノン（Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、ＩＧＭ　ＲｅｓｉｎｓＢ．Ｖ．製）

Ｇ－３：２－ヒドロキシ－１－（４－（４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオニル）フェノキシ）フェニル）－２－メチルプロパン－１－オン（ＥＳＡＣＵＲＥ　ＫＩＰ　１６０、ＩＧＭ　ＲｅｓｉｎｓＢ．Ｖ．製）

Ｇ－４：ベンゾフェノン

Ｇ－５：４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン

（２）単官能性不飽和化合物（Ｈ）

Ｈ－１：ジメチルアクリルアミド（ＫＪケミカルズ株式会社製、登録商標「Ｋｏｈｓｈｙｌｍｅｒ」「ＤＭＡＡ」）

Ｈ－２：イソボルニルアクリレート

Ｈ－３：アクリロイルモルフォリン（ＫＪケミカルズ株式会社製、登録商標「Ｋｏｈｓｈｙｌｍｅｒ」「ＡＣＭＯ」）

Ｈ－４：４－ｔ－ブチルシクロヘキシルアクリレート（ＫＪケミカルズ株式会社製、登録商標「Ｋｏｈｓｈｙｌｍｅｒ」）

（３）多官能性不飽和化合物（Ｉ）

Ｉ－１：Ａ－４００（新中村化学工業製、ポリエチレングリコール４００ジアクリレート）

Ｉ－２：ＥＢＥＣＲＹＬ２７０（ダイセル・オルネクス製、脂肪族２官能ウレタンアクリレート、平均分子量１５００）

Ｉ－３：ヘキサンジオールジアクリレート（共栄社化学製、ライトアクリレート１，６ＨＸ－Ａ）

Ｉ－４：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（共栄社化学製、ライトアクリレートＤＰＥ－６Ａ）

（４）その他成分（Ｊ）

Ｊ－１：ＴＥＧＯ　Ｒａｄ２１００（エボニック社製、シリコンアクリレート）

Ｊ－２：ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（昭和電工製）

Ｊ－３：ＭＥＫ－ＳＴ－４０（日産化学製、コロイダイシリカ分散液）

[0075] 合成例１　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１）の合成

還流冷却管、撹拌機、温度計と滴下ロートを設けた３００ｍＬ容量のフラスコに、トリフルオロメタンスルホン酸６０．０ｇ（０．４ｍｏｌ）と水７．２ｇ（０．４ｍｏｌ）を冷却しながらゆっくりと混合し、トリフルオロメタンスルホン酸水和物を調製した。４０℃に保ちながら、アクリロニトリル１０．６ｇ（０．２ｍｏｌ）、（Ｇ－１）４０．８ｇ（０．２ｍｏｌ）とフェノチアジン０．１ｇの混合物を滴下ロートからゆっくりと加えた。滴下終了後、７０℃で２時間撹拌を続けた。反応終了後、反応液に水５０ｇとトルエン５０ｇを加え、抽出を行った。得られた有機層を濃縮し、再結晶することにより白色固形物３１．８ｇを得た。ＩＲ分析とＬＣ－ＭＳ分析とＮＭＲ分析を行い、得られた固形物は分子量が２５７である不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１）であることを確認した。又、ＧＣ分析を行い、生成物の純度は９８．５％、収率は６２％であった。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ラジカル系の分子内開裂型）の個数比は１／１であった。

[0076] 合成例２　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－２）の合成

アクリロニトリルの代わりにメタクリロニトリル２６．８ｇ、（Ｇ－１）の代わりに（Ｇ－３）６８．５ｇを用いた以外は合成例１と同様な方法にて合成・分析を行い、分子量が４７７である不飽和結合としてメタクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－２）を得た。純度は９８．８％、収率は６７％であった。なお、エチレン性不飽和結合（メタクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ラジカル系の分子内開裂型）の個数比は１／１であった。

[0077] 合成例３　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－３）の合成

合成例１で用いたものと同様のフラスコに、アクリル酸メチル２０．８ｇ（０．２４ｍｏｌ）、（Ｇ－２）１８．９ｇ（０．２２ｍｏｌ）、シクロヘキサン１００ｇ、フェノチアジン０．１ｇとジオクチルスズオキシド０．１ｇ加えた。撹拌しながら反応液を８０℃に昇温し、更に８０℃で１２時間反応させた。反応終了後、生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸物を留

出させた後、未反応のアクリル酸メチルとシクロヘキサンとの共沸物を留出させ、４－（２－アクリロイルオキシエトキシ）フェニル－（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトンを得た。これを用いて、合成例１と同様な方法にてアクリロニトリルを反応させ、合成例１と同様な方法にて分析を行い分子量が３３１である不飽和結合としてアクリレート基とアクリルアミド基を有する淡黄色透明の粘稠液体である光重合開始剤（Ｃ－３）を得た。純度は９５．２％、収率は５４％であった。なお、エチレン性不飽和結合（アクリレート基及びアクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ラジカル系の分子内開裂型）の個数比は２／１であった。

[0078] 合成例４　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－４）の合成

合成例１で用いたものと同様のフラスコに、２－イソシアナトエチルアクリレート２８．２ｇ（０．２ｍｏｌ）、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＤＬ）０．０２ｇとメチルエチルケトン（ＭＥＫ）５０ｇを加えた。４０℃に保ちながら、ベンゾイン４２．４ｇ（０．２ｍｏｌ）とフェノチアジン０．１ｇの混合物を滴下ロートからゆっくりと加えた。滴下終了後、７０℃で２時間撹拌を続けた。反応終了後、減圧法により溶剤を留去し、再結晶することにより白色固形物を得た。ＩＲ分析とＬＣ－ＭＳ分析とＮＭＲ分析を行い、分子量が３５３である不飽和結合としてアクリレート基を有する光重合開始剤（Ｃ－４）であることを確認した。又、ＧＣ分析を行い、生成物の純度は９７．７％、収率は８８％であった。なお、エチレン性不飽和結合（アクリレート基）と光重合開始性官能基（ラジカル系の分子内開裂型）の個数比は１／１であった。

[0079] 合成例５　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－５）の合成

２－イソシアナトエチルアクリレートの代わりに（Ｆ－２）４４．５ｇ、水酸基を有する光重合開始剤として（Ｇ－１）４０．９ｇを用いた以外は合成例４と同様な方法にてウレタン化反応を行い、中間体としてイソシアネート基を有する化合物を得た。該中間体の溶液中に、７０℃に保ちながら、ヒドロキシエチルマレイミド２８．２ｇ（０．２ｍｏｌ）を滴下ロートからゆっ

くりと加えた。滴下終了後、７０℃で更に４時間撹拌を続けた。反応終了後、減圧法により溶剤を留去し、再結晶することにより白色固形物を得た。ＩＲ分析とＬＣ－ＭＳ分析とＮＭＲ分析を行い、分子量が５２８である不飽和結合としてマレイミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－５）であることを確認した。又、ＧＣ分析を行い、生成物の純度は９６．５％、収率は９２％であった。なお、エチレン性不飽和結合（マレイミド基）と光重合開始性官能基（ラジカル系の分子内開裂型）の個数比は１／１であった。

[0080] 合成例６　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－６）の合成

２－イソシアナトエチルアクリレートの代わりにジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート５２．５ｇ、水酸基を有する光重合開始剤として（Ｇ－１）４０．８ｇを用いた以外は合成例４と同様な方法にてウレタン化反応を行い、中間体としてイソシアネート基を有する化合物を得た。該中間体の溶液中に、３０℃に保ちながら、アリルアミン１１．４ｇ（０．２ｍｏｌ）を滴下ロートからゆっくりと加えた。滴下終了後、４０℃で更に６時間撹拌を続けた。反応終了後、減圧法により溶剤を留去し、再結晶することにより白色固形物を得た。ＩＲ分析とＬＣ－ＭＳ分析とＮＭＲ分析を行い、分子量４６６である不飽和結合としてアリル基を有する光重合開始剤（Ｃ－６）であることを確認した。又、ＧＣ分析を行い、生成物の純度は９３．８％、収率は９４％であった。なお、エチレン性不飽和結合（アリル基）と光重合開始性官能基（ラジカル系の分子内開裂型）の個数比は１／１であった。

[0081] 合成例７　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－１）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）６０．０ｇ、イソプロピルアルコール２２．６ｇ、１，２－エポキシヘキサン４６．６ｇ、酢酸エチル６２ｇ、触媒としてトリフェニルホスフィン（ＴＰＰ）１７．１ｇを添加し、６０℃で撹拌しながら２４時間反応させた。反応終了後、５％硫酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を分取した。これを無水硫酸ナトリウムで乾燥後、乾燥剤をろ別し、減圧濃縮し淡黄色粘性液体１０８．２gを得

た。得られた粘性液体のＩＲ分析により、エステル由来のカルボニル基のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収（１７２５ｃｍ$^{-1}$）が検出され、ＢＴＤＡ由来のカルボニル基のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収（１７７０ｃｍ$^{-1}$、１８５１ｃｍ$^{-1}$）が検出されなかった。ＬＣ－ＭＳ分析により得られたマススペクトラムの分子イオンピークと、計算によって得られる分子量（６４３）との一致をもって、目的のベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－１）の生成を確認した。

[0082] 合成例８　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－２）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコにＢＴＤＡ４０．０ｇ、カルビトール３３．７ｇ、酪酸グリシジル４４．７ｇ、触媒としてエチルトリフェニルホスホニウムブロミド（ＥＴＰＰＢ）１６．１ｇを添加し、９０℃で撹拌しながら１２時間反応させた。反応終了後、合成例７と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１０６．７ｇが目的の分子量８７９であるベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－２）であることを確認した。

[0083] 合成例９　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－３）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコにＢＴＤＡ４５．０ｇ、トリフルオロエタノール２８．２ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５１ｇ、触媒として４－ジメチルアミノピリジン３．４１ｇを添加し、５０℃で撹拌しながら８時間反応させた。その後、溶液にｔｅｒｔ－ブチルグリシジルエーテル４５．５ｇ、触媒として４－ジメチルアミノピリジン２．５６ｇを添加し、７０℃で撹拌しながら１６時間反応させた。反応終了後、合成例７と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１９８．５ｇが目的の分子量７８３であるベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－３）であることを確認した。

[0084] 合成例１０　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－４）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコにＢＴＤＡ４０．０ｇ、エチレングリコールモノアセタート２６．１ｇ、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド（ＫＪケミカルズ株式会社製、登録商標「ＫＪＣＭＰＡ」）４９ｇ、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド８．００ｇを添加し、１

００℃で撹拌しながら１時間反応させた。その後、溶液に１，２－エポキシヘキサン４９．７ｇ、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド９．６０ｇを添加し、１００℃で撹拌しながら１２時間反応させた。反応終了後、合成例７と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体９２．４ｇが目的の分子量８３１であるベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－４）であることを確認した。

[0085] 合成例１１　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－５）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコにＢＴＤＡ２３．０ｇ、ドコサノール４７．１ｇ、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル３３．２ｇ、ＭＥＫ４８ｇ、触媒としてテトラメチルアンモニウムブロミド３．８５ｇを添加し、ＭＥＫ還流下、撹拌しながら１８時間反応させた。反応終了後、合成例７と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体９４．２ｇが目的の分子量１３４８であるベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－５）であることを確認した。

[0086] 合成例１２　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－６）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコにＢＴＤＡ２５．０ｇ、エタノール７．２ｇ、１，２－エポキシドコサン６３．０ｇ、ＤＭＦ２４ｇ、触媒としてＴＰＰ７．８２ｇを添加し、７０℃で撹拌しながら２０時間反応させた。そ反応終了後、合成例７と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体９２．４ｇが目的の分子量１０６４であるベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－６）であることを確認した。

[0087] 合成例１３　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－７）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコにＢＴＤＡ３０．０ｇ、１，２－ブタンジオール１６．９ｇ、酢酸エチル３５ｇ、触媒としてＥＴＰＰＢ６．９１ｇを添加し、６５℃で撹拌しながら４時間反応させた。その後、溶液に３－ペルフルオロブチル－１，２－エポキシプロパン７５．６ｇ、触媒としてＥＴＰＰＢ５．１８ｇを添加し、９０℃で撹拌しながら１６時間反応させた。反応終了後、合成例７と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄

色粘性液体１０１．７ｇが目的の分子量１１５２であるベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－６）であることを確認した。

[0088] 合成例１４　ベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－８）の合成

合成例１に用いた装置と同様に、５００ｍＬのフラスコにＢＴＤＡ　５０．０ｇ、ＤＭＦ　２５０ｇを添加し、プロパノールアミン２４．５ｇを滴下ロートからゆっくりと加えた。滴下終了後、３０℃で２時間撹拌を続けた。その後、溶液を１４５℃で撹拌しながら１０時間反応させた。反応終了後、ろ別し、再結晶することにより淡黄色固形物６１．５ｇを得た。得られた淡黄色固形物のＩＲ分析により、イミド基のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収（１７２５ｃｍ$^{-1}$、１７７５ｃｍ$^{-1}$）、Ｃ－Ｎ－Ｃ伸縮振動による吸収（１３７５ｃｍ$^{-1}$）が検出され、ＢＴＤＡ由来のカルボニル基のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が検出されなかった。ＬＣ－ＭＳ分析により得られたマススペクトラムの分子イオンピークと、計算によって得られる分子量（４３６）との一致をもって、目的のベンゾフェノン基含有化合物（Ｄ－８）の生成を確認した。

[0089] 合成例１５　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－７）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに、（Ｆ－１）３７．４ｇ、（Ｄ－１）７７．９ｇ、Ｎ－メチロールアクリルアミド（ＮＭＡＡ）２４．６ｇ、触媒として錫２－エチルヘキサノエート０．０６ｇ、重合禁止剤としてジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）０．１０ｇと溶媒として酢酸エチル６０ｇを加え、７０℃で撹拌しながら８時間反応を行った。反応終了後、ＩＲ分析によりイソシアネート基の吸収ピークが消失したことを確認した。反応液を濃縮し、メタノールにより沈殿精製を行い、その後真空乾燥を行うことで淡黄色固形物１２８．７ｇを得た。得られた固形物のＩＲ分析により、ウレタン結合のＮ－Ｈ変角振動による吸収（１５３２ｃｍ$^{-1}$）が検出され、（Ｄ－１）由来のケトン基のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収（１６５０ｃｍ$^{-1}$）が検出され、目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－７）の生成を確認した。またＧＰＣ分析により（Ｃ－７）の数平均分子量は１７００と算出した。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基

）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１／２であった。

[0090] 合成例１６　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－８）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに、（Ｄ－２）６８．９ｇ、（Ｅ－１）７８．４ｇ、（Ｆ－２）４３．５ｇ、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド（ＫＪケミカルズ株式会社製、登録商標「Ｋｏｈｓｈｙｌｍｅｒ」、「ＨＥＡＡ」）９．１ｇ、触媒としてアセチルアセトン鉄０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇを加えた。混合物を攪拌しながら７０℃まで昇温し、その後７０℃で１０時間反応した。合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１８９．９ｇが目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－８）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－８）の数平均分子量は７５００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１／１であった。

[0091] 合成例１７　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－９）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに、（Ｄ－３）８０．１ｇ、（Ｅ－２）２５．６ｇ、（Ｆ－３）２６．８ｇ、ヒドロキシプロピルメタクリルアミド７．４ｇ、ＤＢＴＤＬ０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ、「ＡＣＭＯ」６０ｇを加えた。混合物を攪拌しながら６０℃まで昇温し、その後６０℃で１２時間反応し、淡黄色粘性液体１２７．７ｇを得た。合成例１５と同様にＩＲ分析により同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体が目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－９）の「ＡＣＭＯ」溶液であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－９）の数平均分子量は８２００と算出された。なお、（Ｃ－９）において、エチレン性不飽和結合（メタクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１／２であった。

[0092] 合成例１８　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１０）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに、「ＨＥＡＡ」１２．１ｇ、（Ｆ－４）５８．１ｇ、（Ｅ－３）２６．２ｇ、（Ｄ－４）４３．５ｇ、触媒と

してアセチルアセトン亜鉛０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ、溶媒として「ＫＪＣＭＰＡ」６０ｇを加えた。混合液を撹拌しながら８０℃まで昇温し、その後８０℃で６時間反応を行った。反応終了後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１２４．３ｇが目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１０）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１０）の数平均分子量は２４１００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は２／１であった。

[0093] 合成例１９　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１１）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに、（Ｄ－７）４７．０ｇ、（Ｅ－４）４０．８ｇ、（Ｆ－３）３５．５ｇ、ＮＭＡＡ１６．５ｇ、触媒として１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ、ＤＭＦ６０ｇを加えた。混合物を撹拌しながら７０℃まで昇温し、７０℃で７時間反応した後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１２６．８ｇが目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１１）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１１）の数平均分子量は５１００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は４／１であった。

[0094] 合成例２０　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１２）の合成

合成例１に用いた装置と同様のフラスコに、（Ｄ－２）７５．９ｇ、（Ｅ－５）３３．７ｇ、（Ｆ－２）２８．８ｇ、ＮＭＡＡ１．５ｇ、ＤＢＴＤＬ０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ、ＭＥＫ６０ｇを加えた。混合液を撹拌しながら６０℃まで昇温し、その後６０℃で１２時間反応を行った。反応終了後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１２９．１ｇが目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１２）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１２）の数平均分子量は２９１００と算出された。なお、エチレン性不飽和結

合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１／６であった。

[0095] 合成例２１　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１３）の合成

合成例１と同様の装置を用いて、フラスコに（Ｄ－５）３．８ｇ、（Ｅ－６）１２９．０ｇ、（Ｆ－２）７．０ｇ、Ｎ（２－ヒドロキシエチル）マレイミド０．８ｇ、触媒としてアセチルアセトン亜鉛０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇを加えた。混合液を撹拌しながら７５℃まで昇温し、７５℃で更に８時間攪拌し続けた。その後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１２８．９ｇが目的の不飽和結合としてマレイミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１３）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１３）の数平均分子量は７３６００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（マレイミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は２／１であった。

[0096] 合成例２２　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１４）の合成

合成例１と同様の装置を用いて、フラスコに（Ｄ－６）６９．３ｇ、（Ｅ－３）４３．４ｇ、「ＫＪＣＭＰＡ」６０ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇを加えた。７０℃まで昇温しよく混合した。その後、溶液に（Ｆ－３）２２．７ｇ、触媒として錫２－エチルヘキサノエート０．０４ｇを添加し、７０℃で攪拌しながら４時間反応し、ＩＲ分析を行い、イソシアネート基の吸収ピークの減少が停止したことを確認した。その後、溶液にエチレングリコールモノアリルエーテル４．５ｇと錫２－エチルヘキサノエート０．０２ｇを添加し、７０℃で攪拌しながら６時間反応した。反応終了後、ＩＲ分析によりイソシアネート基の吸収ピークが消失したことを確認した。その後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１２３．２ｇが目的の不飽和結合としてアリル基を有する光重合開始剤（Ｃ－１４）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１４）の数平均分子量は９７００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（アリル基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１／１．５であった。

[0097] 合成例２３　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１５）の合成

合成例１と同様の装置を用いて、フラスコにアジピン酸４７．２ｇ、３－メチル－１，５－ペンタンジオール１５．３ｇ、（Ｄ－２）１１３．４ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ加え、常圧、窒素を通しながら１９０℃まで昇温し、混合液に触媒として酸化亜鉛０．０４ｇを添加し、１９５℃の温度で縮合水を留出させながら、反応を行った。反応終了後、酸価４３ｍｇＫＯＨ／ｇであることを確認した（ＪＩＳ　Ｋ００７０：１９９２準拠）。その後、還流冷却器をＤｅａｎ－Ｓｔａｒｋ型共沸分留装置に変え、反応液に（６－ヒドロキシヘキシル）メタクリルアミド２４．０ｇ、濃硫酸２ｇを加え、１２５℃で生成する水をトルエンと共に反応系外に共沸分離した。その後、反応液にメタノールを加え、沈殿精製を行い、真空乾燥により淡黄色粘性液体１８５．２ｇを得た。合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体が（Ｃ－１５）であることを確認した。得られた不飽和結合としてメタクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１５）のＧＰＣ分析により、数平均分子量は４６００と算出した。なお、エチレン性不飽和結合（メタクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１／１であった。

[0098] 合成例２４　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１６）の合成

合成例２３と同様の装置を用いて、フラスコにアジピン酸ジクロリド８７．６ｇ、ヘキサメチレンジアミン４１．７ｇ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）３０ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇを添加してからよく混合し、０℃に保ちながら１時間反応を行った。反応終了後、（Ｄ－２）１７．５ｇを加え、１時間反応を行った。その後、溶液に「ＨＥＡＡ」２３．１ｇを加え、１時間反応した。反応終了後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１５８．２ｇが目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１６）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１６）の数平均分子量は９２００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベン

ゾフェノン基）の個数比は１０／１であった。

[0099] 合成例２５　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１７）の合成

合成例２３と同様の装置を用いて、５００ｍＬのフラスコに無水ピロメリット酸７８．３ｇ、（Ｆ－２）１０６．４ｇ、ＮＭＰ３０ｇ、トリエチレンジアミン２．８５ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇを添加してから２時間かけて１２０℃まで昇温し、５時間反応させた。反応終了後、７０℃まで降温し、（Ｄ－２）１７．５ｇを加え、３時間反応を行った。その後、溶液に「ＨＥＡＡ」２３．１ｇ、ＤＢＴＤＬ０．０４ｇを加え、２時間反応した。反応終了後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１５８．２ｇが目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１７）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１７）の数平均分子量は１１２００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１０／１であった。

[0100] 合成例２６　不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１８）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに、（Ｄ－７）３１．２ｇ、（Ｅ－８）４２．９ｇ、（Ｆ－３）３７．４ｇ、ＨＥＡＡ８．３ｇ、触媒としてアセチルアセトン鉄０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ、ＤＭＦ８０ｇを加えた。混合液を撹拌しながら７０℃まで昇温し、７０℃で１１時間反応した。反応終了後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１０６．９ｇが目的の不飽和結合としてアクリルアミド基を有する光重合開始剤（Ｃ－１８）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｃ－１８）の数平均分子量は５０００と算出された。なお、エチレン性不飽和結合（アクリルアミド基）と光重合開始性官能基（ベンゾフェノン基）の個数比は１／１であった。

[0101] 比較合成例１　エチレン性不飽和結合を有さないベンゾフェノン含有光重合開始剤（Ｋ－１）の合成

合成例１に用いたものと同様のフラスコに、（Ｄ－１）１８．３ｇ、（Ｅ－

５）８５．６ｇ、（Ｆ－１）３１．７ｇ、ｎ－ブタノール４．３ｇ、触媒として錫２－エチルヘキサノエート０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ、ＤＭＦ６０ｇを加えた。混合液を撹拌しながら８０℃まで昇温し、８０℃で１０時間反応した。反応終了後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、得られた淡黄色粘性液体１０６．７ｇがエチレン性不飽和結合を有さないベンゾフェノン含有光重合開始剤（Ｋ－１）であることを確認した。また、ＧＰＣ分析により、（Ｋ－１）の数平均分子量は７５００と算出された。

[0102] 比較合成例２　ウレタンアクリルアミド基オリゴマーとベンゾフェノンの混合物（Ｋ－２）の調製

合成例１に用いた装置と同様に、５００ｍＬのフラスコに（Ｅ－５）１０５．３ｇ、（Ｆ－２）２９．２ｇ、ＮＭＡＡ５．４ｇ、錫２－エチルヘキサノエート０．０６ｇ、ＢＨＴ０．１０ｇ、酢酸エチル６０ｇを加え、７０℃で攪拌しながら１２時間反応を行った。反応終了後、合成例１５と同様に分析、精製、同定等を行い、ウレタンアクリルアミド基オリゴマーを得たことを確認した。その後、ベンゾフェノン２６．０ｇを得られたオリゴマー中加えてよく混合し、淡黄色粘性液体（１０８．１ｇ）としてウレタンアクリルアミド基オリゴマーとベンゾフェノンの混合物（Ｋ－２）を得た。ＧＰＣ分析により、ウレタンアクリルアミド基オリゴマーの数平均分子量は８０００と算出された。

[0103] 実施例１～２４と比較例１～８

各合成例で得られた不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１）～（Ｃ－１８）と公知の光重合開始剤（Ｇ）、エチレン性不飽和結合を有さないベンゾフェノン含有光重合開始剤（Ｋ－１）、ウレタンアクリルアミド基オリゴマーとベンゾフェノンの混合物（Ｋ－２）を用い、表１～表３に示す比例で単官能性不飽和化合物（Ｈ）、多官能性不飽和化合物（Ｉ）及びその他の成分（Ｊ）を計量し、２５℃で３０分間混合し、光硬化性樹脂組成物を調製した。得られた光硬化性樹脂組成物に用いられた各成分の相溶性及び異なる波長の光線に対する硬化性を下記方法により評価し、その結果を表１～３に示す

。

（１）相溶性

調製した光硬化性樹脂組成物の状態を目視により観察し、各成分の相溶性を３段階に分けて評価した。

○：沈殿物や濁りがなく、完全に溶解した透明な状態である。

△：僅かに濁りがある。

×：沈殿物や濁りがある。

（２）硬化性

得られた光硬化性樹脂組成物を厚さ１００μｍのＰＥＴフィルム（「コスモシャインＡ－４１００」東洋紡製）易接着処理面上にバーコーターを用い、膜厚が２０μｍとなるように塗布した後、紫外線を照射して塗膜を硬化させ、硬化物に触れた際のタックがなくなる積算光量を求め、硬化性を４段階に分けて評価した。なお、紫外線照射用ランプは下記１）～３）の３種類を用いた。また、タックがなくなるまでに必要の積算光量が低い程、硬化性が高い。

１）メタルハライドランプ：波長２００～４５０ｎｍ、出力１００ｍＷ／ｃｍ^2

２）ＵＶＬＥＤランプ：波長３８５ｎｍ、出力１００ｍＷ／ｃｍ^2

３）ＵＶＬＥＤランプ：波長４０５ｎｍ、出力１００ｍＷ／ｃｍ^2

◎：積算光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}未満でタックがなくなる。

○：積算光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上、３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}未満でタックがなくなる。

△：積算光量３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上、２００００ｍＪ／ｃｍ^{2}未満でタックがなくなる。

×：積算光量２００００ｍＪ／ｃｍ^{2}でもタックが残留する。

[0104]

[表1]

光硬化性樹脂組成物(wt%)		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
光重合開始剤		C-1	C-1	C-2	C-3	C-3	C-4	C-4	C-5	C-6	C-6
		5	5	5	5	5	5	0.5	5	5	50
H-1		20	20	20	20	20	20	24.5	20	20	20
H-2		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
I-1		25	20	25	25	20	25	20	25	25	
I-2		20	20	20	20	20	20	20	20	20	
J-1			5					5			
J-2						5					
相溶性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化性	メタルハライドランプ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	385nm UVLED	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	405nm UVLED	○	○	○	○	◎	○	△	○	○	◎

[0105] [表2]

光硬化性樹脂組成物(wt%)		実施例													
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
光重合開始剤		C-7	C-8	C-9	C-10	C-10	C-11	C-11	C-12	C-19	C-14	C-15	C-15	C-17	C-18
		5	10	95	1	10	10	90	10	10	10	10	10	10	10
1分子あたりベンゾフェノン基の平均個数		1	2	4	6	6	1	1	12	1	3	2	2	2	2
1分子あたりウレタン結合の平均個数		4	10	12	30	20	10	10	36	22	12				12
H-1		20	20		29	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
H-2		30	30		30	30	30	30	20	30	30	30	30	20	20
I-1		20	20		20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20
I-2		20	20	5	20	20	20	5	20	20	20	20	20	20	20
J-1		5													
J-2								5							
相溶性		○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	△	△
硬化性	メタルハライドランプ	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	385nm UVLED	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎
	405nm UVLED	○	○	◎	△	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	◎

[0106]

[表3]

光硬化性樹脂組成物(wt%)		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
光重合開始剤		G-1	G-2	G-2	G-3	G-4	G-5	K-1	K-2
		5	5	0.5	5	2	5	10	10
1分子あたりベンゾフェノン基の平均個数								1	
1分子あたりウレタン結合の平均個数								10	10
H-1		20	20	24.5	20	20	20	20	20
H-2		30	30	30	30	30	30	30	30
I-1		25	25	20	25	20	25	20	20
I-2		20	20	20	20	20	20	20	20
J-1				5		3			
J-2						5			
相溶性		○	△	×	△	○	○	○	○
硬化性	メタルハライドランプ	○	△	×	○	×	△	△	×
	385nm UVLED	×	×	×	×	×	×	△	×
	405nm UVLED	×	×	×	×	×	×	×	×

[0107] 実施例２５～２９と比較例９～１１

各合成例で得られた不飽和結合を有する光重合開始剤（Ｃ－１）～（Ｃ－１８）と公知の光重合開始剤（Ｇ）、ベンゾフェノン含有光重合開始剤（Ｋ－１）、ベンゾフェノン添加光重合開始剤（Ｋ－２）を用い、表４に示す比例で単官能性不飽和化合物（Ｈ）、多官能性不飽和化合物（Ｉ）及びその他の成分（Ｊ）を計量し、２５℃で３０分間混合し、光硬化性ハードコート用樹脂組成物を調製した。得られた光硬化性ハードコート用樹脂組成物の密着性、鉛筆硬度、耐黄変性、耐候性、耐腐食性を下記方法により評価し、結果を表４に示す。

[0108] （３）密着性

得られた光硬化性ハードコート用樹脂組成物をポリカーボネート（「ＰＣ１６００」タキロンシーアイ製）、ガラス（「イーグルＸＧ」コーニングジャパン製）、ＳＵＳ３０４の各テストピース上にバーコーターを用い、乾燥膜厚が５μｍとなるように塗布し、８０℃の恒温槽で２分間乾燥した。波長３８５ｎｍ、出力１００ｍＷ／ｃｍ^{2}のＵＶＬＥＤランプにより積算光量が３０

００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように照射を行い、硬化膜を作製した。得られた硬化膜を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　５６００に準拠し、カッターナイフで１ｍｍ四方の碁盤目を１００個作製し、市販のセロハンテープを貼りあわせた後に剥離した際のテストピース上に残った碁盤目の個数を４段階に分けて評価した。テストピース上に残る碁番目の個数が多い程、密着性が高い。

◎：残存した碁盤目の個数が１００個である。

○：残存した碁盤目の個数が９０～９９個である。

△：残存した碁盤目の個数が６０～８９個である。

×：残存した碁盤目の個数が６０個未満である。

（４）鉛筆硬度

密着性の評価と同様にポリカーボネートのテストピース上に硬化膜を作製し、ＪＩＳ　Ｋ　５６００に準拠して硬化膜の表面を鉛筆で（４５°の角度、１０ｍｍ程度）引っ掻いた後、硬化膜表面に傷の付かない最も硬い鉛筆を鉛筆硬度とし、４段階に分けて評価した。

◎：鉛筆硬度が２Ｈ以上である。

○：鉛筆硬度がＨＢ～Ｈである。

△：鉛筆硬度が３Ｂ～Ｂである。

×：鉛筆硬度が４Ｂ以下である。

[0109] （５）耐黄変性

得られた光硬化性ハードコート用樹脂組成物を厚さ１００μｍのＰＥＴフィルム（「コスモシャインＡ－４１００」東洋紡製）易接着処理面上にバーコーターを用い、乾燥膜厚が５μｍとなるように塗布し、８０℃の恒温槽で２分間乾燥した。波長３８５ｎｍ、出力１００ｍＷ／ｃｍ^{2}のＵＶＬＥＤランプにより積算光量が３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように照射を行い、硬化膜を作製し、温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下で、２４時間静置した。その後、硬化膜の透過スペクトルを透過色測定専用機（ＴＺ－６０００、日本電色工業製）により測定し、初期ｂ値とした。硬化膜を用いて、８５℃、相対湿度８５％に設定した恒温恒湿機に５００時間を静置し、耐黄変性の加速試

験を行った。試験後の硬化膜を温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下で２４時間静置した後、硬化膜の透過スペクトルを同様の透過色測定専用機で測定し、湿熱後ｂ値とした。湿熱後ｂ値と初期ｂ値の差は変化値Δｂとした（Δｂ＝湿熱後ｂ値－初期ｂ値）。耐黄変性は下記通り３段階に分けて評価した。

○：初期ｂ値、湿熱後ｂ値は共に０．５以下であり、かつ、Δｂは０．２以下である。

△：初期ｂ値、湿熱後ｂ値は何れか一つまたは共に０．５を超えるが、共に１．０以下であり、かつ、Δｂは０．３以下である。

×：初期ｂ値、湿熱後ｂ値は何れか一つまたは共に１．０を超え、或いは、Δｂは０．３を超える。

（６）耐候性

耐黄変性評価と同様にＰＥＴフィルム上に硬化膜を作製し、サンシャインウェザオメーター（スガ試験機製）により２５０時間の促進試験を実施した。光沢計（「ＶＧ７０００」日本電色工業製）にて試験前後の光沢度の変化率を算出し、２段階に分けて評価した。

○：光沢度の変化率が２０％未満である。

×：光沢度の変化率が２０％以上である。

[0110] （７）耐腐食性

得られた光硬化性ハードコート用樹脂組成物を銅のテストピース上にバーコーターを用い、乾燥膜厚が５μｍとなるように塗布し、８０℃の恒温槽で２分間乾燥した。波長３８５ｎｍ、出力１００ｍＷ／ｃｍ^{2}のＵＶＬＥＤランプにより積算光量が３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように照射を行い、硬化膜を作製し、温度６０℃、相対湿度９５％に設定した恒温恒湿機に１６８時間静置した。その後、硬化膜をテストピースから剥がして、目視でテストピースの表面を観察し、４段階に分けて耐腐食性を評価した。

◎：腐食なし

○：僅かに腐食

△：少し腐食

×：著しい腐食

[0111] [表4]

光硬化性ハードコート用樹脂組成物(wt%)		実施例					比較例		
		25	26	27	28	29	9	10	11
光重合開始剤		C-2	C-5	C-6	C-8	C-12	G-1	G-2	K-1
		5	5	5	10	10	5	5	10
H-3		40	30	30	35	30	30	30	30
H-4		20	20	20	20	20	20	20	20
I-3		15	15	15	15	15	25	15	15
I-4		20	20	20	20	15	20	20	15
J-3			10	10		10		10	10
MEK		150	150	150	150	150	150	150	150
密着性	ポリカ	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○
	ガラス	◎	○	○	○	◎	×	×	×
	SUS	○	○	○	○	○	×	×	×
鉛筆硬度		○	◎	◎	○	◎	△	×	△
耐黄変性		○	○	○	○	○	×	△	×
耐候性		○	○	○	○	○	×	×	△
耐腐食性		○	◎	◎	○	◎	△	×	△

[0112] 表１～表４の結果から明らかなように、本発明の不飽和結合を有する光重合開始剤（実施例１～２４）は汎用の単官能性不飽和化合物や多官能性不飽和化合物との相溶性が良好であり、短波長から長波長まで、様々の光線に対する硬化性が高かった。一方、公知の光重合開始剤を用いた場合（比較例１～８）、得られた光硬化性樹脂組成物の相溶性が不十分であり、長波長光線に対する硬化性が低かった。これらの実施例と比較例の異なる物性は、不飽和結合を有する光重合開始剤が分子内に有する疎水性の光重合開始官能基と親水性の不飽和結合との相互作用によるものと考えられる。また、不飽和結合を有する光重合開始剤を含む組成物（実施例２５～２９）は、長波長光線照射においても高い硬化性を有し、得られた硬化膜が良好な密着性や高い表面硬度を有する。また、耐黄変性や耐候性、耐腐食性も高く、これは光硬化後に硬化膜中に残存する未分解物や、分解で副生した低分子の分解物が発生しないためであると考えられる。これに対して、公知の光重合開始剤を含む組成物（比較例９～１１）は、長波長光線に対する硬化性が低かったため、硬

化膜の密着性や表面硬度、耐黄変性、耐候性、耐腐食性が低かった。従って、本発明の不飽和結合を有する光重合開始剤を含有する組成物が光硬化性ハードコート剤として好適に使用できる。

産業上利用可能性

[0113] 以上説明してきたように、本発明の不飽和結合を有する光重合開始剤は高い光開始性と光硬化性を有し、メタルハライドランプから波長４０５ｎｍのＵＶＬＥＤランプまで多種多様な光源を用いて光重合の開始、光硬化反応を行うことができる。また、分子内の光重合開始性官能基とエチレン性不飽和結合の種類と官能基数を構造設計により任意に調整することができ、光重合開始剤の残存や分解物による臭気等が生じず、良好な硬化物が得られる。本発明の不飽和結合を有する光重合開始剤は種々の不飽和基含有化合物と組み合わせることにより様々な用途に対応する光硬化性樹脂組成物を製造することができ、高い密着性や表面硬度、耐黄変性、耐候性、耐腐食性等の種々の物性を付与することが可能であり、光硬化性インキ組成物、光硬化性インクジェットインク組成物、光硬化性爪化粧料組成物、光硬化性粘着剤組成物、光硬化性接着剤組成物、光硬化性封止剤組成物、光硬化性コート剤組成物、光硬化性加飾シート用樹脂組成物、光硬化性自己修復材料用樹脂組成物、光硬化性エラストマー組成物、光硬化性立体造形用樹脂組成物、光硬化性車両用コート剤組成物等として好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 分子内に一つ以上のエチレン性不飽和結合と一つ以上の光重合開始性官能基を有する光重合開始剤。

[請求項2] エチレン性不飽和結合は（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される１種又は２種以上の結合である請求項１に記載の光重合開始剤。

[請求項3] エチレン性不飽和結合として（メタ）アクリルアミド基を一つ以上有することを特徴とする請求項１又は２に記載の光重合開始剤。

[請求項4] 光照射によりラジカル、カチオン、アニオンのいずれか１種以上の成長活性種を発生することを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

[請求項5] 光照射によりラジカル及び、カチオン或いはアニオンの成長活性種を発生することを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

[請求項6] 分子内及び／又は分子間で生じる水素引抜き反応によりラジカルを発生する光重合開始性官能基を有する請求項１～５のずれか一項に記載の光重合開始剤。

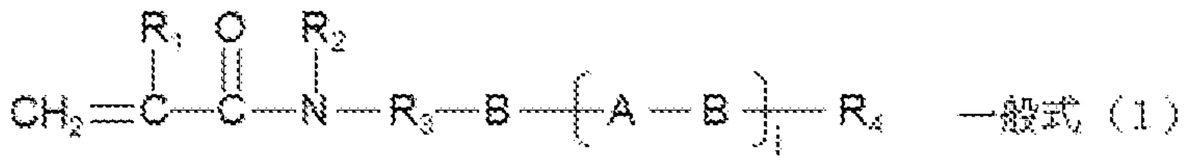
[請求項7] 分子内に光重合開始性官能基の個数とエチレン性不飽和結合の個数の比は１／１０～１０／１であることを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

[請求項8] 分子内に光重合開始性官能基として一つ以上のベンゾフェノン構造を有する請求項１～７のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

[請求項9] 分子内に、一つ以上のウレタン結合を有する請求項８に記載の光重合開始剤。

[請求項10] 一般式（１）で表される請求項１～９のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

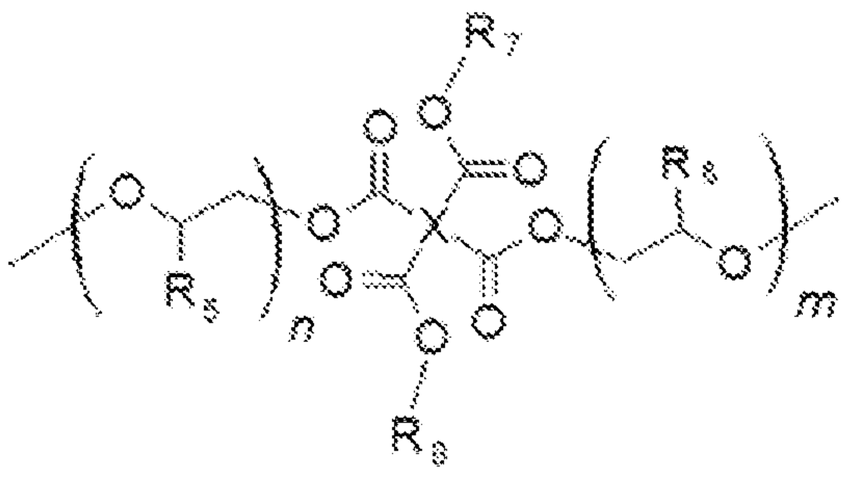
[化1]



一般式（１）

（式中、Ｒ１は水素原子又はメチル基を表し、Ｒ２は炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表し、Ｒ３は炭素数１～２４の直鎖状のアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキレン基、炭素数３～３６の分岐状のアルキレン基、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表し、Ｒ４はエチレン性不飽和結合で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。又、Ｒ４中のエチレン性不飽和結合は（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される１種又は２種以上の結合である。Ａは一般式（２）で表されるベンゾフェノン誘導体を表し、Ｂはウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基又はイミド基を有する二価以上の有機基を表し、ｉは１～２５の整数を表す。）

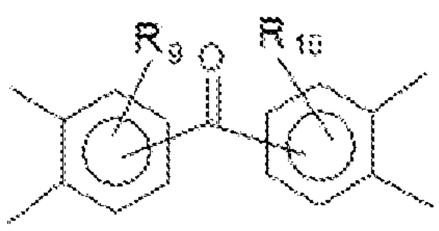
[化2]



一般式（２）

（式中、R_5とR_6は各々独立にエーテル基、環状エーテル基、エステル基或いはハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。R_7とR_8は各々独立にハロゲン基で置換されてもよい炭素数１～２４の直鎖状のアルキル基、炭素数２～２４のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数３～２４の分岐状のアルキル基或脂環式炭化水素、炭素数６～２４の芳香族炭化水素を表す。Ｘは一般式（３）で示される四価の有機基を表す。ｎ、ｍは各々独立に１～１０の整数を表す。）

[化3]



一般式（３）

（式中、R_9、R_{10}は各々独立に水素原子、炭素数１～８の直鎖状のアルキル基、炭素数３～８の分岐状アルキル基表す。）

[請求項11] 前記一般式（１）に記載の光重合開始剤は、Ｂがウレタン基を１個以上有する二価以上の有機基であって、数平均分子量が１０００～１００００であることを特徴とする請求項１０に記載の光重合開始剤。

[請求項12] 波長３００～４５０ｎｍの光に対する重合開始性を有する請求項１～１１のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する光重合性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F 2/50(2006.01)i; C08F 20/30(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i
FI: C08F2/50; C08F20/30; C08F290/06
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)
C08F2/50; C08F20/30; C08F290/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-188687 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 20 July 2006 (2006-07-20) claims, paragraph [0051], examples	1-2, 4-9, 12-13
A		3, 10-11
X	JP 2-270844 A (BASF AG.) 05 November 1990 (1990-11-05) claims, examples	1-8, 12-13
A		9-11
P, X	JP 2020-138990 A (RICOH CO., LTD.) 03 September 2020 (2020-09-03) claims, examples	1-2, 4-9, 12-13
P, A		3, 10-11
A	JP 11-80285 A (SAKATA INX CORP.) 26 March 1999 (1999-03-26)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 February 2021 (16.02.2021)	22 February 2021 (22.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/046328

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-188687 A	20 Jul. 2006	US 2006/0142408 A1 claims, examples EP 1676870 A1 KR 10-2006-0076218 A CN 1796421 A AU 2005244547 A TW 200640955 A	
JP 2-270844 A	05 Nov. 1990	US 5248805 A claims, examples EP 377191 A2 DE 3844444 A	
JP 2020-138990 A	03 Sep. 2020	(Family: none)	
JP 11-80285 A	26 Mar. 1999	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/046328

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 2/50(2006.01)i; C08F 20/30(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i
FI: C08F2/50; C08F20/30; C08F290/06

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F2/50; C08F20/30; C08F290/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2006-188687 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレイション) 20.07.2006 (2006-07-20) 特許請求の範囲, [0051], 実施例	1-2,4-9,12-13
A		3,10-11
X	JP 2-270844 A (ビーエーエスエフ　アクチエンゲゼルシヤフト) 05.11.1990 (1990-11-05) 特許請求の範囲, 実施例	1-8,12-13
A		9-11
P, X	JP 2020-138990 A (株式会社リコー) 03.09.2020 (2020-09-03) 特許請求の範囲, 実施例	1-2,4-9,12-13
P, A		3,10-11
A	JP 11-80285 A (サカタインクス株式会社) 26.03.1999 (1999-03-26)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
16.02.2021	22.02.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松元　洋　4J　4166
電話番号 03-3581-1101　内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/046328

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-188687 A	20.07.2006	US 2006/0142408 A1 特許請求の範囲，実施例 EP 1676870 A1 KR 10-2006-0076218 A CN 1796421 A AU 2005244547 A TW 200640955 A	
JP 2-270844 A	05.11.1990	US 5248805 A 特許請求の範囲，実施例 EP 377191 A2 DE 3844444 A	
JP 2020-138990 A	03.09.2020	（ファミリーなし）	
JP 11-80285 A	26.03.1999	（ファミリーなし）	