

(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24日(24.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/125132 A1

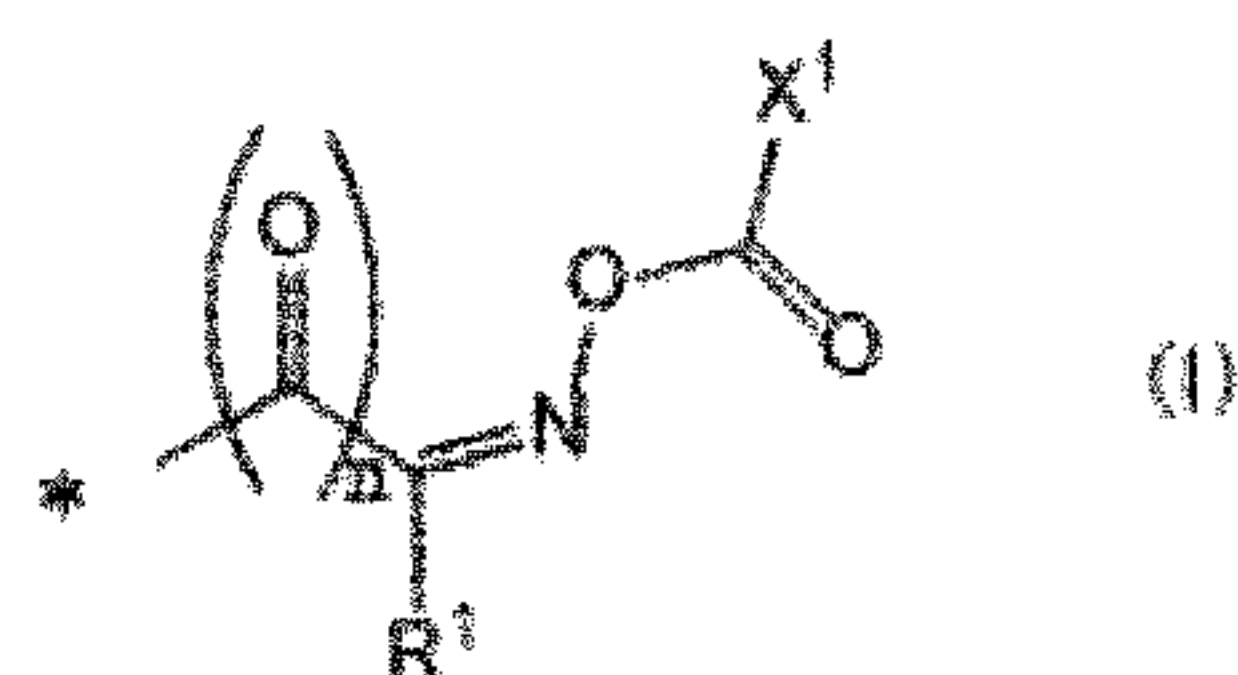
- (51) 国際特許分類:
C07C 271/60 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2020/046548
- (22) 国際出願日 : 2020年12月14日(14.12.2020)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2019-230960 2019年12月20日(20.12.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 友田 和 貴 (TOMOTA, Kazuki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 翔和 国際 特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT

FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (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,

(54) Title: CARBAMOYL OXIME COMPOUND, AND POLYMERIZATION INITIATOR AND POLYMERIZABLE COMPOSITION CONTAINING SAID COMPOUND

(54) 発明の名称: カルバモイルオキシム化合物並びに該化合物を含有する重合開始剤及び重合性組成物



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a compound capable of simultaneously generating a base and an active species (radical) having a high reactivity. The present invention provides a carbamoyl oxime compound having, in the molecule, a group represented by general formula (I) and an optical radical generating group not having a carbamoyl oxime group. The carbamoyl oxime compound according to the present invention is useful as a polymerization initiator and a latent base generating agent. When the compound according to the present invention is incorporated in a polymerizable composition as a polymerization initiator, higher adhesiveness and post-light irradiation curing properties are obtained as compared to a polymerizable composition containing a conventional optical base generating agent. (Refer to the description for the definitions of the symbols in the formula. * represents an atomic bond.)

(57) 要約: 本発明の課題は、反応性に富んだ活性種(ラジカル)を塩基と同時に発生可能な化合物を提供することにある。本発明は、下記一般式(I)で表される基と、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基と、を同一分子内に有するカルバモイルオキシム化合物を提供する。本発明のカルバモイルオキシム化合物は、重合開始剤及び潜在性塩基発生剤として有用である。本発明の化合物を重合開始剤として重合性組成物に組み込んだ場合、従来の光塩基発生剤を含有する重合性組成物よりも、接着性及び光照射直後の硬化性が高い。(式中の記号の定義は明細書を参照。＊は結合手を表す。)

[続葉有]

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)）

明 細 書

発明の名称：

カルバモイルオキシム化合物並びに該化合物を含有する重合開始剤及び重合性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、カルバモイルオキシム化合物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、感光性樹脂組成物等の重合性組成物は、感光性樹脂等の重合性化合物に光重合開始剤を加えたものであり、エネルギー線（光）照射により重合硬化、又は現像させることができるため、光硬化性インキ、感光性印刷版、各種フォトレジスト、光硬化性接着剤等に用いられている。

[0003] 光重合開始剤は、エネルギー線（光）照射により発生する活性種の違いで、光ラジカル発生剤、光酸発生剤、光塩基発生剤に分けられる。光ラジカル発生剤は、硬化速度が速く、硬化後に活性種が残存しない等の長所がある一方、酸素による硬化阻害が起こるため薄膜の硬化においては酸素を遮断する層等を設けなければならないという短所がある。光酸発生剤は、酸素による阻害を受けないという長所がある一方、活性種の酸が残存することで金属基板を腐食させたり、硬化後の樹脂を変性させたりする等の短所がある。光塩基発生剤は、前記の酸素による硬化阻害及び残存活性種による腐食といった問題を生じにくいため注目されているが、概して光酸発生剤と比較すると低感度（低硬化性）という問題がある。光塩基発生剤は、例えば特許文献1及び2に記載されている。このうち、特許文献1には光塩基発生能を有する化合物としてカルバモイルオキシム化合物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：US2015／064623A1

特許文献2：特開2013－163670号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

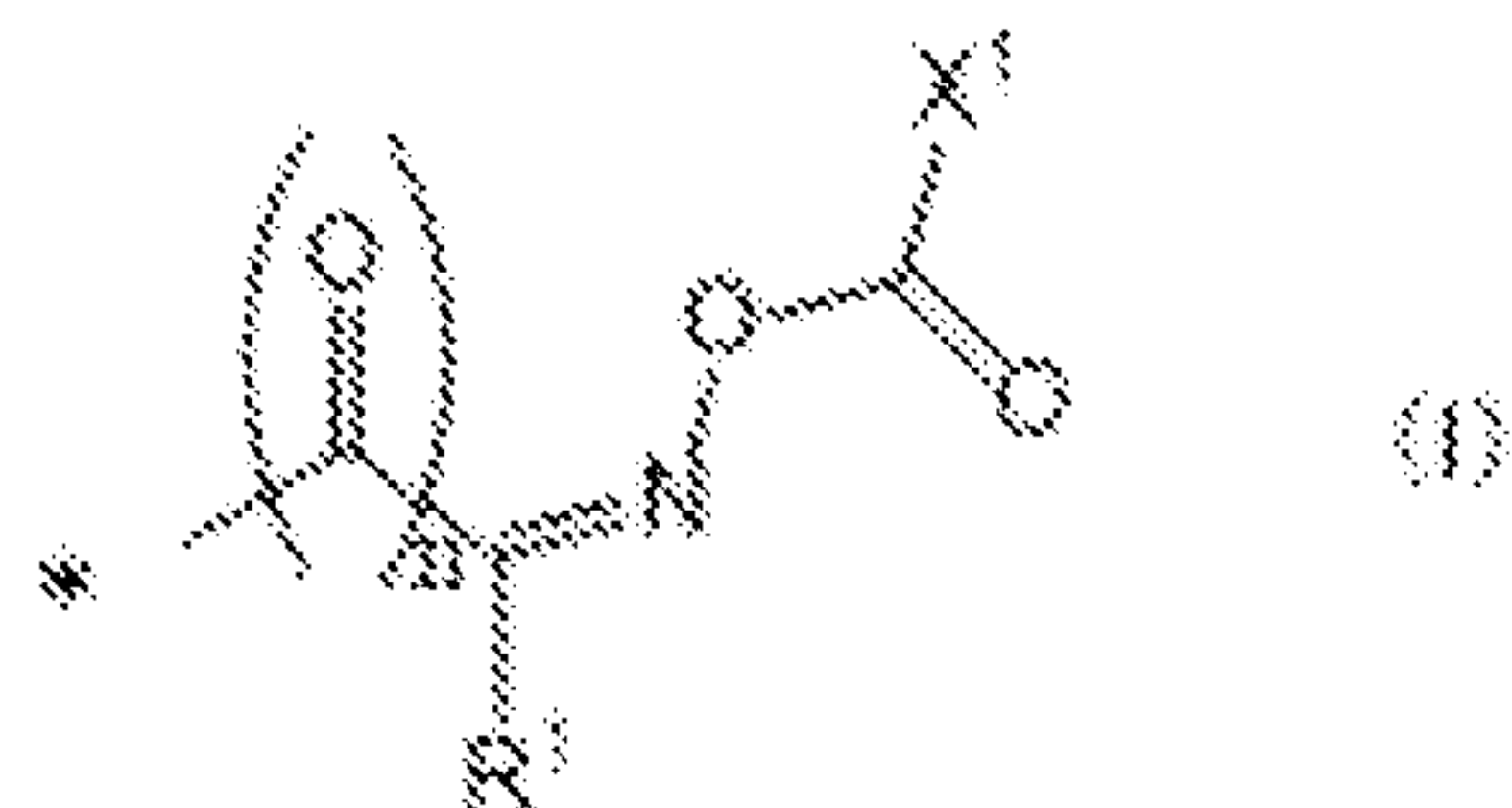
[0005] しかし従来のカルバモイルオキシム化合物は、光照射により発せられる塩基種の反応性が低く、初期硬化性が不十分であることから、接着剤等の用途で使用する事が難しいとされてきた。本発明の課題は反応性に富んだ活性種（ラジカル）を塩基と同時に発生可能な化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、鋭意検討の末、下記〔1〕～〔10〕を提供することにより、上記目的を達成したものである。

[0007] 〔1〕下記一般式（I）で表される基と、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基と、を同一分子内に有するカルバモイルオキシム化合物。

[化1]



（式中、R¹は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数2～20の複素環含有基、又は、該炭化水素基若しくは該複素環含有基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が下記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは、該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群Iから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

X¹は、-NR²R³、又は下記一般式（a）若しくは下記一般式（b）で表される基を表し、

R²及びR³は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は

該炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が下記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは、

該炭化水素基又は該炭化水素基が群Iから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

R^2 と R^3 は、互いに連結して、水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環、又は水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環を形成していてもよく、

群Iは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^4$ 、 $-COOR^4$ 、 $-CO-R^4$ 又は $-SR^4$ であり、

R^4 は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基又は該炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された炭素原子数1～20の基を表すか、或いは、該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、基中に R^4 が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

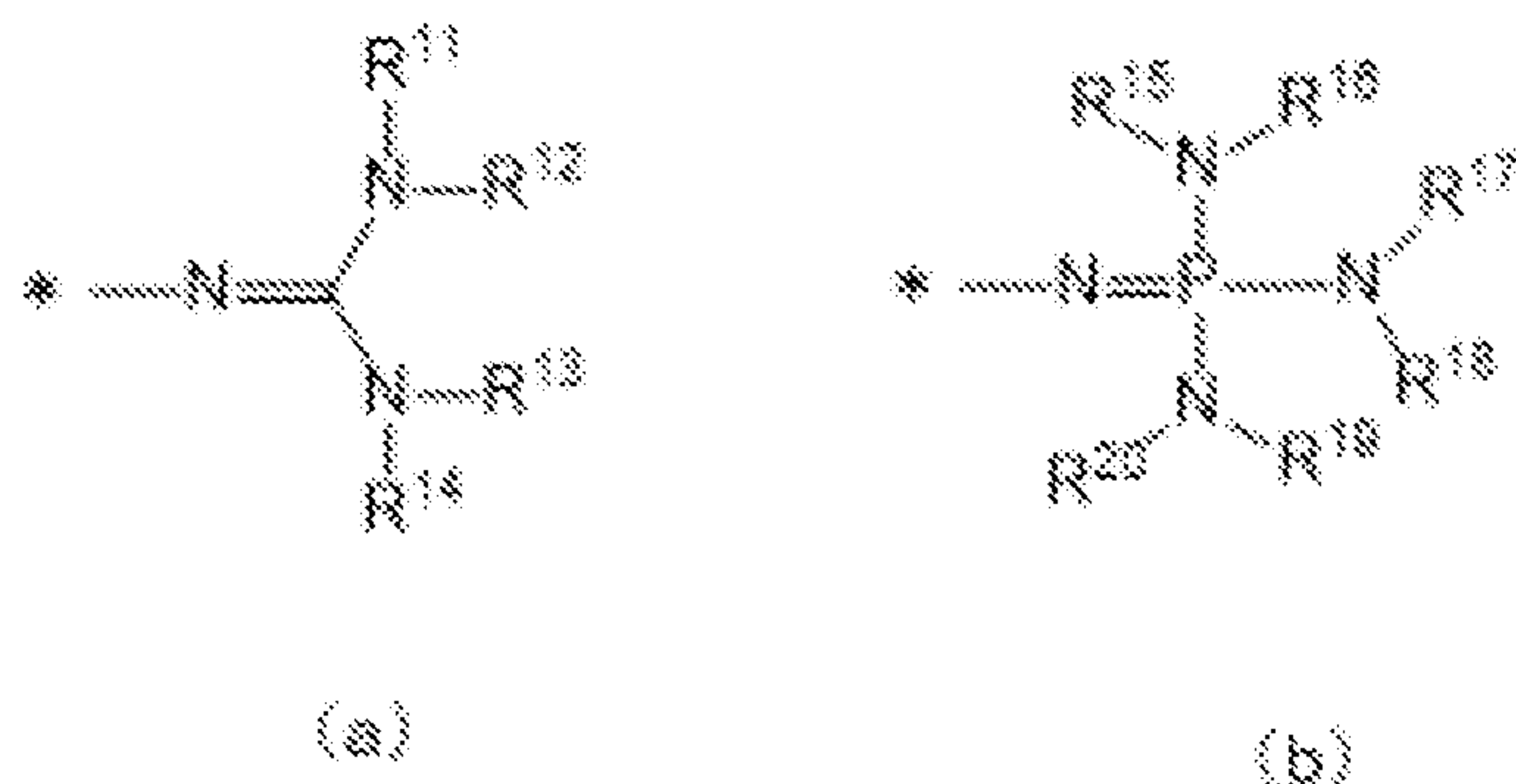
群IIは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-NR^5CO-$ 及び $-S-$ であり、

R^5 は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、基中に R^5 が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

nは、0又は1を表し、

*は結合手を表す。)

[化2]

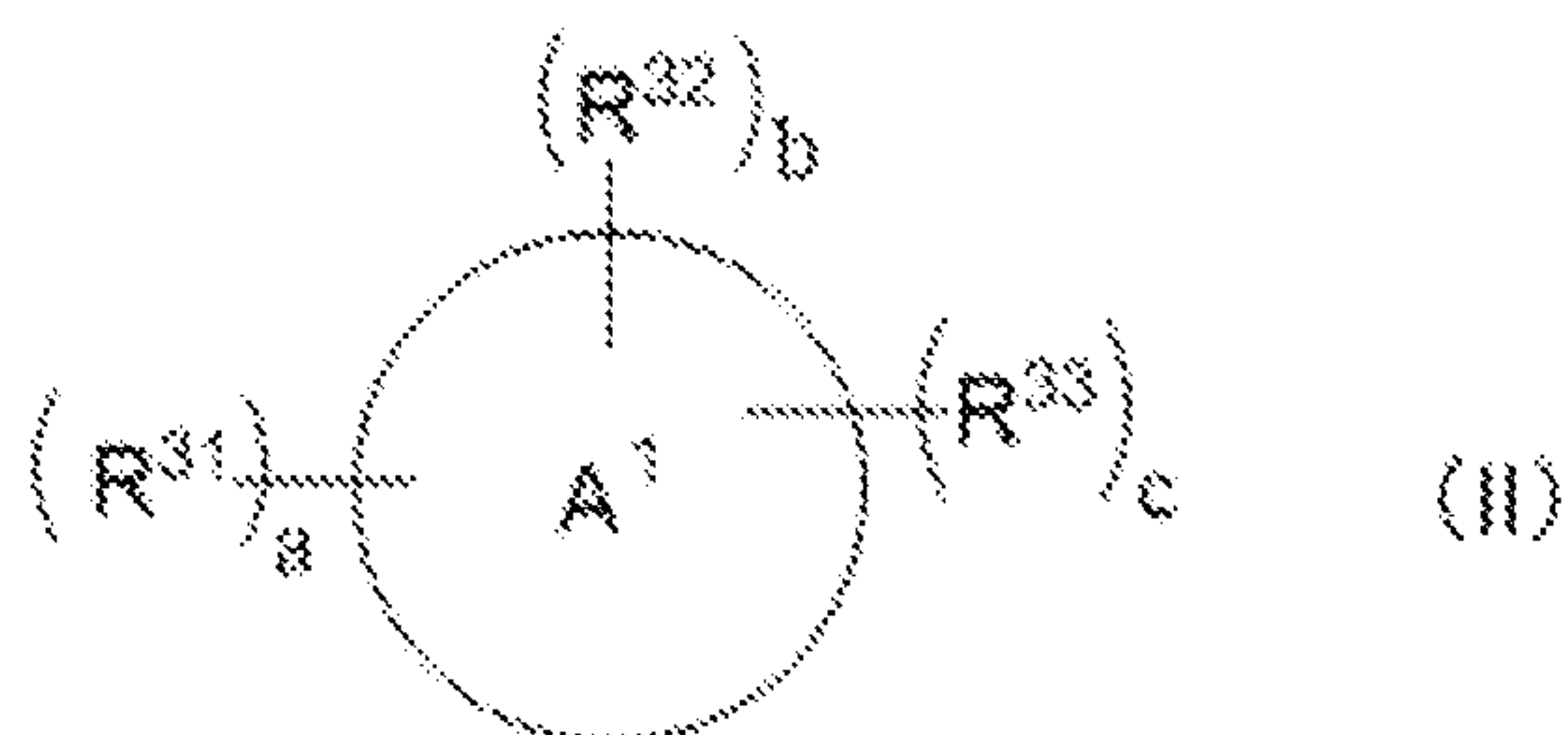


(式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹及びR²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は該炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が上記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは該炭化水素基又は該炭化水素基が群Iから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ若しくは2つ以上が上記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁷とR¹⁸、及びR¹⁹とR²⁰は、それぞれ独立に、互いに連結して、水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環、又は水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環を形成していてもよく、
*は結合手を表す。)

[0008] [2] 下記一般式(II)で表される構造を有する[1]に記載のカルバモイルオキシム化合物。

[化3]



(式中、A¹は、炭素原子数6～20の芳香族環構造を表し、

R^{31} は、前記一般式（I）で表される基を表し、

R^{32} は、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数2～20の複素環含有基、又は該炭化水素基若しくは該複素環含有基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が下記群IIIから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは、
該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群IIIから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

R^{33} は、それぞれ独立にハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数2～20の複素環含有基、又は該炭化水素基若しくは該複素環含有基中の水素原子の1つ又は2つ以上が下記群IIIから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは、
該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群IIIから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

群IIIは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^{34}$ 、 $-COOR^{34}$ 、 $-CO-R^{34}$ 又は $-SR^{34}$ であり、

R^{34} は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された炭素原子数1～20の基を表すか、或いは、
該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が上記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、基中に R^{34} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

群IVは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-NR^{35}CO-$ 又は $-S-$ であり、

R^{35} は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、基中に R^{35} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

a は1～19の整数を表し、 a が2以上の整数の場合、複数存在する R^{31} は、同一であっても異なってもよく、

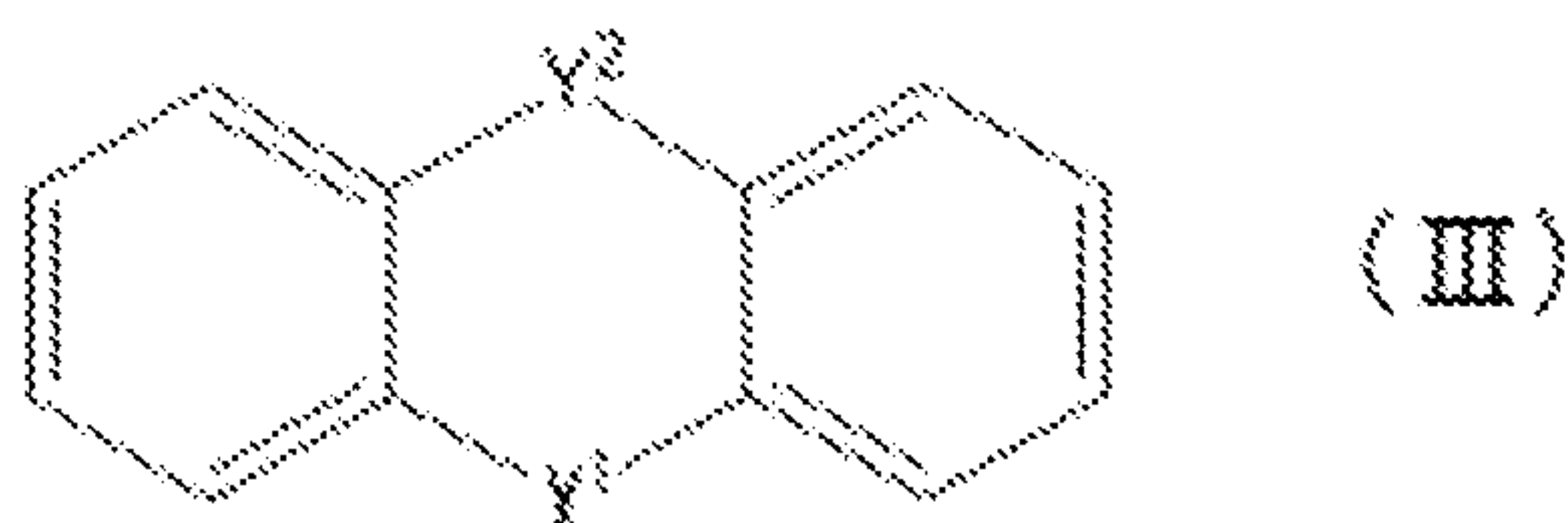
b は1～19の整数を表し、 b が2以上の整数の場合、複数存在する R^{32} は、同一であっても異なってもよく、

c は0～18の整数を表し、 c が2以上の整数の場合、複数存在する R^{33} は、同一であっても異なってもよいが、

$a + b + c$ は20以下である。）

[0009] [3] A^1 が、下記一般式(III)で表される構造である[2]に記載のカルバモイルオキシム化合物。

[0010] [化3A]



(一般式(III)中、 Y^1 は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $CR^{41}R^{42}$ 、 CO 、 NR^{43} 又は PR^{44} を表し、

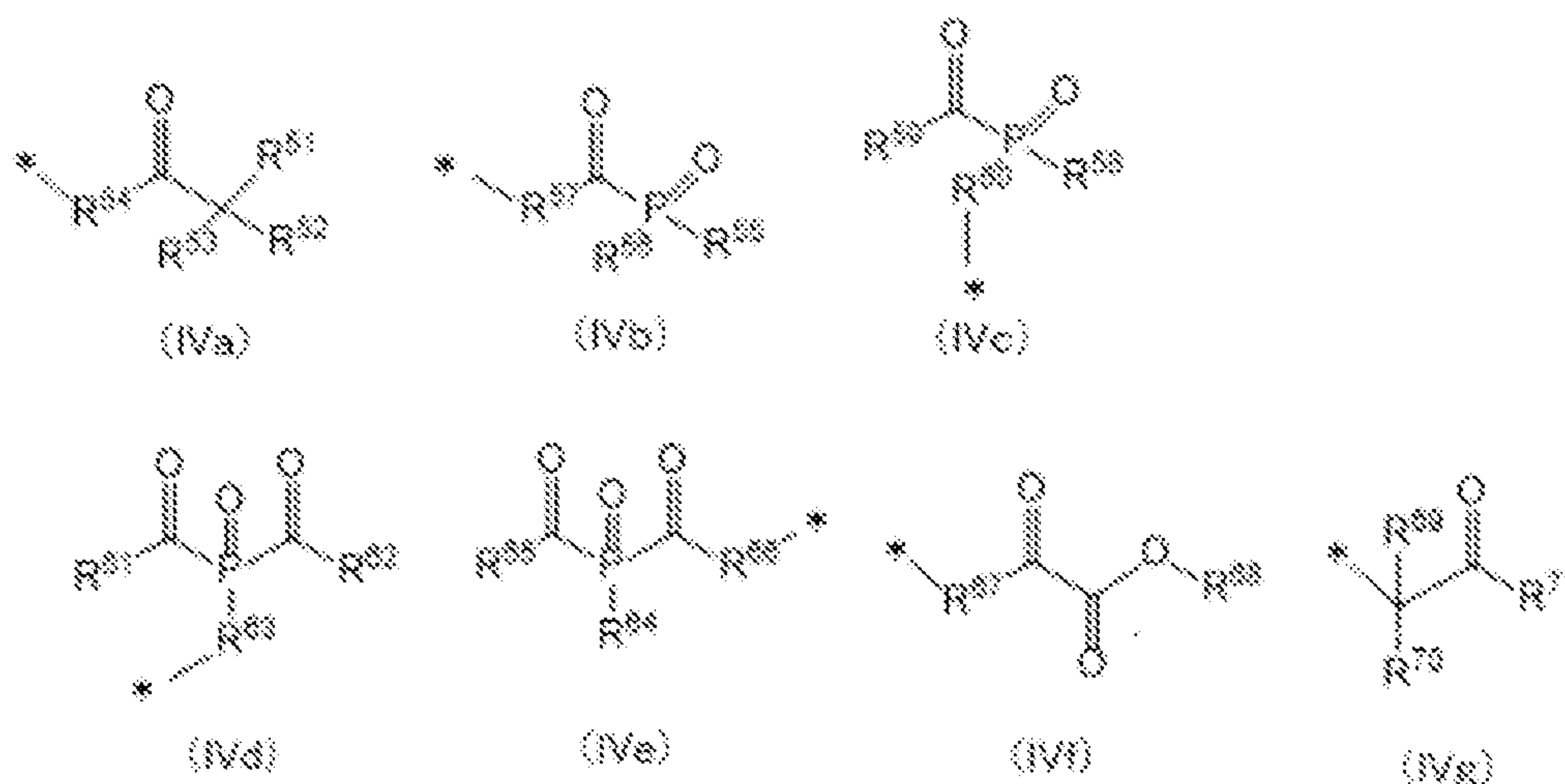
Y^2 は、単結合、無結合、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $CR^{41}R^{42}$ 、 CO 、 NR^{43} 又は PR^{44} を表し、

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数2～20の複素環含有基、該炭化水素基又は該複素環含有基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が下記群Vから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群Vから選ばれる基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換えられた基を表し、

群Vは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基又は炭素原子数2～20の複素環基である。）

[0011] [4] 前記カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基が下記一般式 (IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)、(IVf) 又は (IVg) で表される基である前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のカルバモイルオキシム化合物。

[0012] [化3B]



(一般式 (IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)、(IVf) 及び (IVg) 中、

R^{51} は、 OR^{81} 、 $NR^{82}R^{83}$ 又は炭素原子数 2 ~ 20 の複素環含有基を表し、

R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立に、 R^{81} 又は OR^{81} を表し、

R^{52} と R^{53} は結合して環を形成していてもよく、

R^{81} 、 R^{82} 及び R^{83} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{64} 、 R^{65} 及び R^{71} は、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基を表し、

R^{54} 、 R^{57} 、 R^{60} 、 R^{63} 、 R^{66} 及び R^{67} は、それぞれ独立に、炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基又は単結合を表し、

R^{68} は、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、

R^{69} 及び R^{70} は、それぞれ独立に、 R^{81} 又は OR^{81} を表し、

* は、結合手を表す。)

[0013] [5] 上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のカルバモイルオキシム化合物を含有する潜在性塩基発生剤。

[0014] [6] 上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のカルバモイルオキシム化合物を含有することを特徴とする重合開始剤。

[0015] [7] 上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のカルバモイルオキシム化合物及び重合性化合物を含有する重合性組成物。

[0016] [8] 下記（１）～（５）の何れかである前記重合性組成物。

（１）〔６〕に記載の重合開始剤及びエポキシ樹脂を含有する重合性組成物。

（２）〔６〕に記載の重合開始剤及びエチレン性不飽和化合物を含有する重合性組成物。

（３）〔６〕に記載の重合開始剤、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含有する重合性組成物。

（４）〔６〕に記載の重合開始剤、エポキシ樹脂及びチオール化合物を含有する重合性組成物。

（５）〔６〕に記載の重合開始剤、エチレン性不飽和化合物及びチオール化合物を含有する重合性組成物。

[0017] [9] 上記〔7〕又は〔8〕に記載の重合性組成物より得られる硬化物。

[0018] [10] 上記〔7〕又は〔8〕に記載の重合性組成物にエネルギー線を照射する工程を有する硬化物の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明のカルバモイルオキシム化合物は、高い塩基発生効率に加えてラジカル発生能も有しており、重合開始剤として重合性組成物に組み込んだ場合、従来の光塩基発生剤を含有する重合性組成物よりも、接着性及び光照射直後の硬化性が高い。このことから本発明のカルバモイルオキシム化合物を含有する重合性組成物は接着剤として有用である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の好ましい実施形態について、詳細に説明する。以下に記載

した好ましい構成は全て、何の制限なく、2つ以上又は3つ以上組み合わせることが可能である。

なお、本明細書において、特に断りがない場合、炭素原子数 $N_1 \sim N_2$ の炭化水素基や炭素原子数 $N_3 \sim N_4$ の複素環含有基中の水素原子が炭素原子を含有する置換基に置換された基については、当該置換基の炭素原子数を含めて当初規定の炭素原子数 $N_1 \sim N_2$ 、 $N_3 \sim N_4$ の規定内であることが好ましいものとする（ N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 は明細書に記載の数値である）。

[0021] 本発明のカルバモイルオキシム化合物は、上記一般式（I）で表される基とカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基と、を同一分子内に有するカルバモイルオキシム化合物である。上記カルバモイルオキシム化合物には、オキシムの二重結合による幾何異性体が存在するが、これらを区別するものではない。

すなわち、本明細書において、本発明のカルバモイルオキシム化合物、並びに後述する該化合物の好ましい形態である化合物及び例示化合物は、異性体の混合物又はどちらか一方を表しており、示した構造の異性体に限定するものではない。

以下、本発明のカルバモイルオキシム化合物を単に、「本発明の化合物」ともいう。なお、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基とは、紫外線などの光（活性エネルギー）を照射されることで、ラジカルを発生するカルバモイルオキシム基以外の基を意味する。本発明の化合物は、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基を、分子中の一般式（I）で表される基を除く部分に少なくとも一つ有する。本発明のカルバモイルオキシム化合物は、特定のカルバモイルオキシム基による光分解効率の高さと、続いて起こる塩基種遊離における不可逆性とに起因した高い光塩基発生効率を有する。

なお、以下「一般式」は単に「式」と記載する場合がある。

[0022] 本発明において式（I）で表される基を複数有する場合、 R^1 、 n 、 X^1 や

それらの説明に使用される $R^2 \sim R^5$ が複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。同様にカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基を複数有する場合、その説明に使用される $R^{5.1} \sim R^{8.1}$ はそれぞれ複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0023] 上記式 (I)、上記式 (II) 及び上記式 (III) の説明において記載された、各上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0024] 上記式 (I)、上記式 (a)、上記式 (b)、上記式 (II)、上記式 (III) 並びに上記式 (IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)、(IVf) 及び (IVg) の説明において記載された、各上記炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、炭素原子数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基が挙げられ、炭素原子数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基が感度や溶解性の観点から特に好ましい。

[0025] 上記炭素原子数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、イソアミル基、t-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；及びシクロヘキシルメチル基等シクロアルキルアルキル基、並びにこれらの基の炭素-炭素一重結合を、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合に置換した構造である不飽和脂肪族炭化水素基等が挙げられ、炭素原子数 2 ～ 8 程度のものが、溶解性や感度の観点から特に好ましい。

特に式 (I) の R^1 が炭素原子数 2 ～ 8 の脂肪族炭化水素基である化合物は溶解性や感度に優れ、好ましい。炭素原子数 2 ～ 8 の脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数 2 ～ 8 のアルキル基、シクロアルキル基又はシクロアルキルアルキル基であることが特に好ましい。

また、式 (I I) の R^{33} が炭素原子数 2 ～ 8 の脂肪族炭化水素基である化合物は、溶解性の点から特に好ましい。特に、式 (I I) の R^{33} が、例えば式 (I I) の A^1 がカルバゾール環である場合における NR^{43} の R^{43} であることが溶解性の点で好ましい。炭素原子数 2 ～ 8 の脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数 2 ～ 8 のアルキル基、シクロアルキル基又はシクロアルキルアルキル基であることが特に好ましい。

また、式 (I V a)、(I V b)、(I V c)、(I V d)、(I V e)、(I V f) 及び (I V g) 中、 R^{81} 、 R^{82} 及び R^{83} で表される基が炭素原子数 1 ～ 8、特に 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素基である化合物は感度の点から特に好ましい。また、式 (I I) 又は下記式 (I I I - 1) で表される化合物における R^{32} が式 (I V f) である場合に、式 (I V f) 中の R^{68} が炭素原子数 2 ～ 8 の脂肪族炭化水素基である化合物は溶解性の点から特に好ましい。

[0026] 上記炭素原子数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ベンジル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基及びビフェニル基等が挙げられる。

[0027] 上記式 (I)、上記式 (I I)、上記式 (I I I) 並びに上記式 (I V a)、(I V b)、(I V c)、(I V d)、(I V e)、(I V f) 及び (I V g) の説明に記載された、各上記炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基としては、例えば、テトラヒドロフラニル基、ジオキサニル基、テトラヒドロピラニル基、モルホリル基、チアジル元、フラニル基、チオフェニル基、メチルチオフェニル基、ヘキシルチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ピロリル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピペリジニル基及びピペラジニル基等の複素環基並びにこれらの複素環基を含有する基などが挙げられる。具体的には複素環含有基とは、複素環基又は複素環基と炭化水素基が結合した基である。複素環基とは一価の場合、複素環化合物の複素環から一つ水素原子を除いた基を指す。複素環と芳香族環の縮合環（インドール等

）も複素環に含まれる。複素環含有基が複素環基と炭化水素基が結合した基である場合、複素環含有基は複素環基における水素原子の1つ又は2つ以上を上記脂肪族炭化水素基で置換した基であってもよく、また上記脂肪族炭化水素基における水素原子の1つ又は2つ以上を上記複素環基で置換した基であってもよい。複素環含有基が複素環以外の構造を有する場合、複素環含有基の炭素原子数は複素環の炭素原子数のみならず複素環以外の構造に由来する炭素原子数も含むものである。

[0028] 上記式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、式(a)及び式(b)の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} (以下、「 R^1 等」とも記載する)表される炭素原子数1～20の炭化水素基中の水素原子の1つ又は2つ以上が上記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基としては、上記炭素原子数1～20の炭化水素基中の水素原子の1つ又は2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^4$ 、 $-COOR^4$ 、 $-CO-R^4$ 又は $-SR^4$ で置換された基が挙げられる。 R^1 等で表される炭化水素基が群Iから選ばれる置換基を有する場合、該置換基の炭素原子数を含めた R^1 等で表される基全体の炭素原子数が1～25であることが好ましく、1～20であることが特に好ましい。また、 R^4 は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、該炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された炭素原子数1～20の基を表すか、又は、該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が上記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、全体の炭素原子数が1～20である基が挙げられる。 R^4 の炭素原子数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることが特に好ましい。

[0029] 上記式(1)中の R^1 等で表される炭素原子数2～20の複素環含有基中の水素原子の1つ又は2つ以上が上記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基としては、上記炭素原子数2～20の複素環含有基中の水素原子の1つ

又は2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^4$ 、 $-COOR^4$ 、 $-CO-R^4$ 又は $-SR^4$ で置換された基が挙げられる。 R^1 等で表される複素環含有基が群Iから選ばれる置換基を有する場合、該置換基の炭素原子数も含めた R^1 等で表される全体基の炭素原子数が2～25であることが好ましく、2～20であることが特に好ましい。

[0030] 上記式(1)の R^1 等で表される炭素原子数1～20の炭化水素基又はこれが群Iから選ばれる基に置き換えられた基のメチレン基の1つ又は2つ以上が上記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基としては、上記炭素原子数1～20の炭化水素基、又は該炭化水素基中の水素原子が群Iから選ばれる基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-NR^5CO-$ 又は $-S-$ で置換された基が挙げられる。 R^1 等で表される炭化水素基又はこれが群Iから選ばれる基に置き換えられた基のメチレン基が上記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられている場合、 R^1 等で表される基全体の炭素原子数は、1～25であることが好ましく、1～20であることが特に好ましく、1～18であることが更に好ましい。また、 R^5 は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、基中に R^5 が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。 R^5 の炭素原子数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることが特に好ましい。

[0031] 上記式(1)中の R^1 等で表される炭素原子数2～20の複素環含有基又はこれが群Iから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が上記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基としては、上記炭素原子数2～20の複素環含有基又は該複素環含有基中の水素原子が群Iから選ばれる基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-NR^5CO-$ 又は $-S-$ で置換された基が挙げられる。 R^1 等で表される複素環含有基又はこれが群Iから選ばれる基に置き換えられた基のメチレン基が上記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられている場合、 R^1 等で表される基全体の炭素原子数が2

～25であることが好ましく、2～20であることが特に好ましく、2～18であることが更に好ましい。また、 R^5 は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、基中に R^5 が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

[0032] なお、本明細書において、炭化水素基又は複素環含有基において複数のメチレン基が群II又は群IVから選ばれる基で置換されている場合、群II又は群IVから選ばれる2つの基が互いに隣り合わないよう置き換えられることが好ましい。

[0033] 上記式(1)、上記式(a)及び上記式(b)の説明に記載した R^2 と R^3 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} のそれぞれが互いに連結して形成してもよい各上記「水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環」は、環の骨格を窒素原子及び炭素原子で構成する環である。当該水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環の例としては、 $-NR^2R^3$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ 、 $-NR^{13}R^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-NR^{17}R^{18}$ 、及び $-NR^{19}R^{20}$ のそれぞれにおける窒素原子を含めた環として、ピロール環、ピロリジン環、イミダゾール環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、ピラゾール環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環等が挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、上記炭素原子数2～20の複素環含有基が有していてもよい置換基が挙げられる。「上記水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環」における炭素原子数2～10とは環を構成する炭素原子数を意味する。当該環が置換基を有する場合、置換基の炭素原子数を含めた上記の環の炭素原子数は12以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。

[0034] 上記式(1)、上記式(a)及び上記式(b)の説明に記載した R^2 と R^3 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} のそれぞれが互いに連結して形成してもよい各上記「水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環」は、環の骨格を酸素原子

、窒素原子及び炭素原子で構成する環である。当該水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数 2 ～ 10 の環の例としては、式 (1) における $-NR^2R^3$ 、式 (a) における $NR^{11}R^{12}$ 及び $-NR^{13}R^{14}$ 並びに式 (b) における $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-NR^{17}R^{18}$ 、及び $-NR^{19}R^{20}$ のそれぞれにおける窒素原子を含めた環として、モルホリン環、オキサゾール環、オキサゾリン環、オキサジアゾール環等が挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、上記炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基が有していてもよい置換基が挙げられる。「水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数 2 ～ 10 の環」における炭素原子数 2 ～ 10 とは環を構成する炭素原子数を意味する。当該環が置換基を有する場合、置換基の炭素原子数を含めた上記の環の炭素原子数は 12 以下であることが好ましく、10 以下であることがより好ましい。

[0035] 上記 R^4 又は R^{34} で表される炭化水素基中の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の基とは、上記炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換された基を意味する。

[0036] 式 (11) 中の A^1 で表される炭素原子数 6 ～ 20 の芳香族環構造とは、芳香族環を含有する炭素原子数 6 ～ 20 の構造を意味し、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を含む基である。

[0037] 芳香族炭化水素環を含む芳香族環構造とは、芳香族複素環を含まず芳香族炭化水素環を含有する構造を意味し、例えば、シクロブタジエン環、ベンゼン環、シクロオクタテトラエン環、シクロテトラデカヘプタエン環、シクロオクタデカノナエン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリフェニルアミン構造、ジフェニルスルフィド構造及びフルオレン環等が挙げられる。

[0038] 芳香族複素環を含む芳香族環構造とは、芳香族複素環を含有する構造を意味し、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、カル

バザール環、及びインドール環等が挙げられる。

[0039] 式(11)中、 a は1～19の整数を表し、 a が2以上の整数の場合、複数次存在する R^{31} は、同一であっても異なってもよく、 b は1～19の整数を表し、 b が2以上の整数の場合、複数次存在する R^{32} は、同一であっても異なってもよく、 c は0～18の整数を表し、 c が2以上の整数の場合、複数次存在する R^{33} は、同一であっても異なってもよいが、 $a + b + c$ は20以下である。但し $a + b + c$ は芳香族環構造において結合可能な数を上限とする。本発明のカルバモイルオキシム化合物においては、式(11)中の a が、1～3である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、感度に優れることから好ましく、 a が1である化合物が、より好ましい。式(11)中の b が、1～3である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、感度に優れることから好ましく、 b が1である化合物が、より好ましい。 a 及び b がともに1である化合物が、特に好ましい。本発明のカルバモイルオキシム化合物においては、式(11)中の R^{32} が、上記オキシムエステル基を有さない光ラジカル発生基である化合物は、感度に優れることから好ましい。

[0040] 式(11)中の c が、0～3である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、透明性及び感度に優れることから好ましく、 c が0又は1である化合物が特に好ましい。

[0041] 上記 R^{32} で表されるカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基とは、炭素原子数1～20の炭化水素基中の水素原子の1つ又は2つ以上が、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された基を意味する。 R^{32} が前記光ラジカル発生基で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基又は該炭化水素基中のメチレン基が群IVから選ばれる基で置換されるか、及び／又は基中の水素原子が群IIIから選ばれる基で置換された基である場合、それら置換基の炭素原子数を含めた R^{32} 全体の炭素原子数は、炭素原子数1～25であることが好ましく、1～20であることが特に好ましく、1～18であることが最も

好ましい。

[0042] 上記 R^{32} で表されるカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基とは、炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基中の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された基を意味する。 R^{32} が前記光ラジカル発生基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基又は該複素環含有中のメチレン基が群IVから選ばれる基で置換されるか、及び／又は基中の水素原子が群IIIから選ばれる基で置換された基である場合、それら置換基の炭素原子数を含めた R^{32} 全体の炭素原子数は、2 ～ 25 であることが好ましく、2 ～ 20 であることがより好ましい。

[0043] 上記式 (11) 中の R^{32} で表されるカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は R^{33} で表される炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基中の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が上記群IIIから選ばれる一価の基に置き換えられた基としては、これらの炭化水素基中の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^{34}$ 、 $-COOR^{34}$ 、 $-CO-R^{34}$ 又は $-SR^{34}$ で置換された基が挙げられる。

R^{33} が炭化水素基中の水素原子を置換した群IIIから選ばれる置換基を有する場合、置換基を含めた R^{33} 全体の炭素原子数が 1 ～ 25 であることが好ましく、1 ～ 20 であることがより好ましい。また、 R^{34} は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、又は、該炭化水素基中の水素原子の 1 つ若しくは 2 つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の基を表すか、又は該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換された基中のメチレン基の 1 つ又は 2 つ以上が上記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、全体の炭素原子数が 1 ～ 20 である基が挙げられる。 R^{34} の炭素原子数は 1 ～ 10 であることが好ましく、1 ～ 5 であることがより好ましく、1 ～ 3 であることが特に好ましい。

[0044] 上記式 (11) 中の R^{32} で表されるカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基又は R^{33} で表される炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基中の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が上記群 III から選ばれる一価の基に置き換えられた基としては、上記炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基中の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^{34}$ 、 $-COOR^{34}$ 、 $-CO-R^{34}$ 又は $-SR^{34}$ で置換された基が挙げられる。

R^{33} が複素環含有基中の水素原子を置換した群 III から選ばれる置換基を有する場合、置換基を含めた R^{33} 全体の炭素原子数が 1 ～ 25 であることが好ましく、1 ～ 20 であることがより好ましい。また、 R^{34} は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は該炭化水素基中の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の基を表すか、或いは、該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換された基中のメチレン基の 1 つ又は 2 つ以上が上記群 IV から選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、全体の炭素原子数が 1 ～ 20 である基が挙げられる。

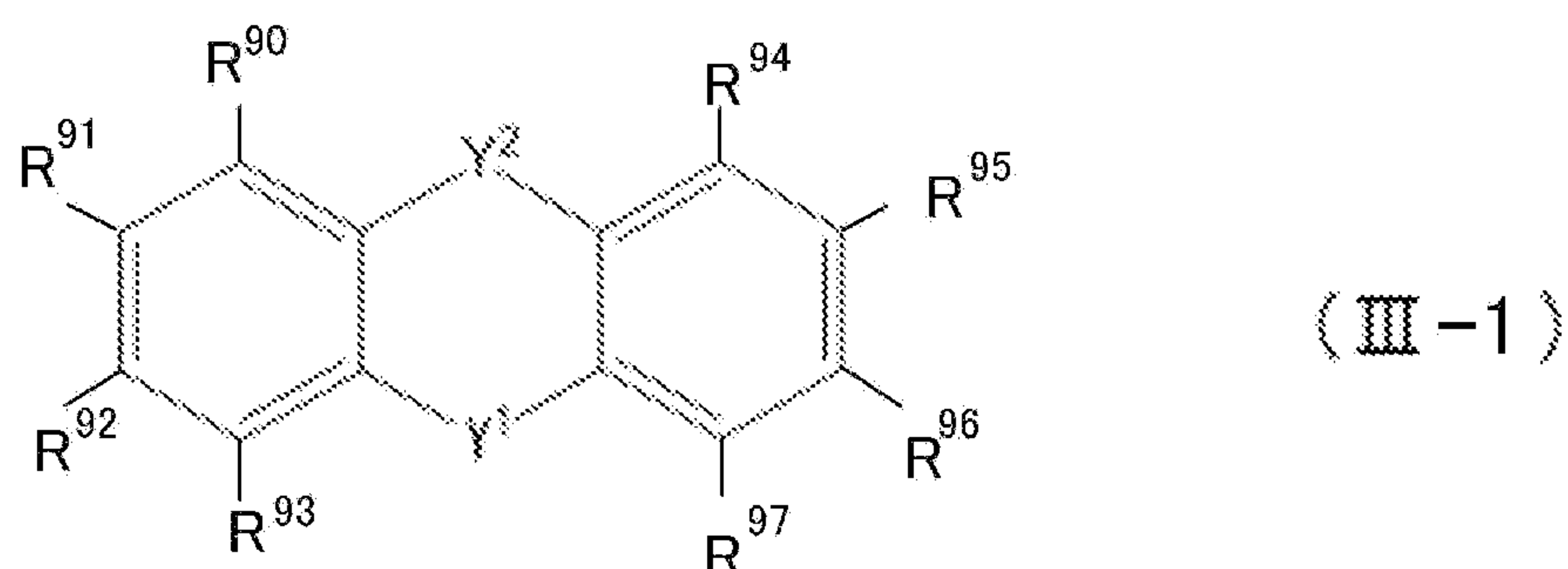
[0045] 上記式 (11) 中の R^{32} 又は R^{33} で表される上記炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は該炭化水素基が群 III で置き換えられた基中のメチレン基の 1 つ又は 2 つ以上が上記群 IV から選ばれる二価の基に置き換えられた基としては、上記炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は該炭化水素基の水素原子が群 III で置き換えられた基中のメチレン基の 1 つ又は 2 つ以上が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-NR^{35}CO-$ 又は $-S-$ で置換された基が挙げられる。 R^{33} が群 III で置換又は非置換の炭化水素基の基中のメチレン基を群 IV で選ばれる基で置換した基である場合、 R^{33} 全体の炭素原子数は、1 ～ 25 であることが好ましく、1 ～ 20 であることがより好ましく、1 ～ 18 であることが特に好ましい。また、 R^{35} は、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、基中に R^{35} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。 R^{35} の炭素原子数は 1 ～ 10 で

あることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることが特に好ましい。

[0046] 上記式(ⅠⅠ)中の炭素原子数2～20の複素環含有基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が上記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基としては、上記炭素原子数2～20の複素環含有基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-NR^{35}CO-$ 又は $-S-$ で置換された基が挙げられる。 R^{33} が群IIIで置換又は非置換の複素環含有基の基中のメチレン基を群IVで選ばれる基で置換した基である場合、 R^{33} 全体の炭素原子数は、2～25であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、2～18であることが特に好ましい。また、 R^{35} は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、基中に R^{35} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

[0047] 特に、上記式(ⅠⅠ)の A^1 が、上記式(ⅠⅠⅠ)で表される構造である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、感度が高く、塩基及びラジカルの発生効率が高いことから好ましい。特に好ましくは、下記の式(ⅠⅠⅠ-1)で表される化合物である。

[0048] [化3C]



(式中、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 及び R^{93} のうちいずれかが前記一般式(Ⅰ)で表される基を表し、残りが、水素原子又は式(ⅠⅠⅠ)の R^{33} と同義である基を表す。

R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 及び R^{97} のうちいずれかが式(ⅠⅠⅠ)の R^{32} と同義である基を表し、残りが水素原子又は式(ⅠⅠⅠ)の R^{33} と同義である基

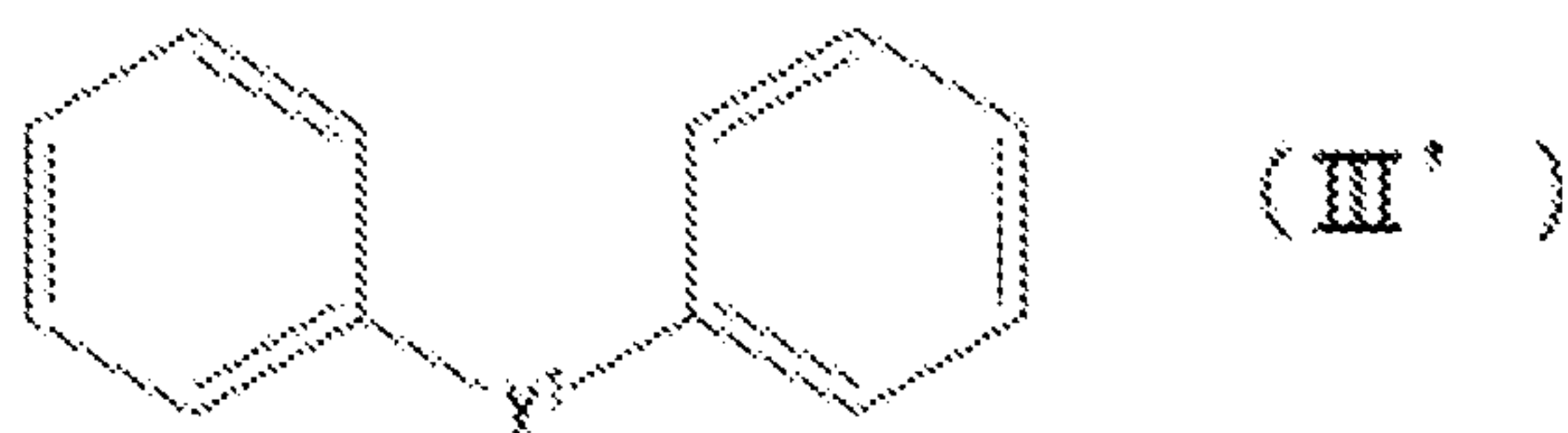
を表す。 Y^1 及び Y^2 は式(III)と同義である。)

[0049] 式(III)及び式(III-1)で表される好ましい構造としては、感度が良いことからジフェニルスルフィド構造(Y^1 が硫黄原子、 Y^2 が無結合)、フルオレン環(Y^1 が $CR^{41}R^{42}$ 、 Y^2 が単結合)及びカルバゾール環(Y^1 が NR^{43} 、 Y^2 が単結合)が挙げられ、フルオレン環又はカルバゾール環が特に好ましい。

[0050] 式(III)及び(III-1)中の Y^2 が、単結合である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、感度に優れることから好ましい。

[0051] 式(III)中の Y^2 が、無結合である場合、下記式(III')で表される基を意味する。

[0052] [化4]



(Y^1 は、式(III)中の Y^1 と同様である。)

[0053] 式(III)で表される構造が、カルバゾール環である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、365nm以上の長波長光源においても感度が高く、顔料等と併用しても感度が高いことから好ましい。

[0054] 式(III)で表される構造が、ジフェニルスルフィド構造である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、感度が高く、透明性に優れることから好ましい。

[0055] 式(III)で表される構造が、フルオレン環である化合物は、潜在性塩基発生剤又は重合開始剤として用いた場合、感度が高く、透明性に優れることから好ましい。

[0056] 本発明の化合物におけるカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基は、特に制限はされないが、紫外線に対してラジカル発生能が高いこと

から、上記式 (I V a) ~ (I V g) の何れかで表される基が好ましい。

上記式 (I V a) ~ (I V g) の何れかで表される基において、(I V a) 及び (I V f) は、高感度であることから好ましく、(I V b)、(I V c)、(I V d) 及び (I V e) は、長波長の紫外線に対して感度が高いことから好ましい。

[0057] カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基が式 (I V a) である化合物は、感度に優れることから好ましく、式 (I V a) 中の R^{51} が、 O R^{81} 、 $N R^{82} R^{83}$ 又は炭素原子数 2 ~ 20 の複素環含有基である化合物がより好ましく、式 (I V a) 中の R^{51} が、 $N R^{82} R^{83}$ 又は炭素原子数 2 ~ 20 の複素環含有基である化合物は特に好ましい。

[0058] 式 (I V a) 中の R^{51} で表される炭素原子数 2 ~ 20 の複素環含有基としては、好ましくは、環骨格中に窒素原子を含有する複素環から水素原子を一つ除いた複素環基又は当該複素環基と炭化水素基が結合した基が挙げられる。環骨格中に窒素原子を含有する複素環としては、アジリジン環、アゼチジン環、アゾリジン環、アゾール環、アジナン環、アゼパン環、モルホリン環及びチアジン環等が挙げられ、ラジカル発生効率に優れることから、特にモルホリン環及びチアジン環が好ましく、特にモルホリン環が好ましい。式 (I V a) 中の R^{51} で表される炭素原子数 2 ~ 20 の複素環含有基は好ましくは、環骨格中に窒素原子を含有する複素環から水素原子を一つ除いた複素環基であることが好ましく、特に環骨格中の窒素原子が式 (I V a) 中の R^{52} 及び R^{53} が結合する炭素原子に対して結合した複素環基であることが好ましい。 R^{51} で表される炭素原子数 2 ~ 20 の複素環含有基の炭素原子数は 2 ~ 10 であることが好ましい。

[0059] 上記式 (I V a) 中の R^{52} と R^{53} が形成する環としては、特に制限はないが、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等の飽和脂肪環、上記芳香族炭化水素環、上記芳香族複素環等が挙げられるが、透明性が高く、溶剤への溶解性が高いことから飽和脂肪環が好ましく、化合物の安定性が高いことから特にシクロヘキサン環が好まし

い。

[0060] 上記式 (I V a) ~ (I V g) における R^{55} 、 R^{56} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{64} 、 R^{65} 及び R^{71} で表される炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスレニル基、上記アルキル基で 1 つ以上置換されたフェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、アンスリル基等が挙げられる。当該アリール基の炭素原子数は 6 ~ 10 が好ましい。

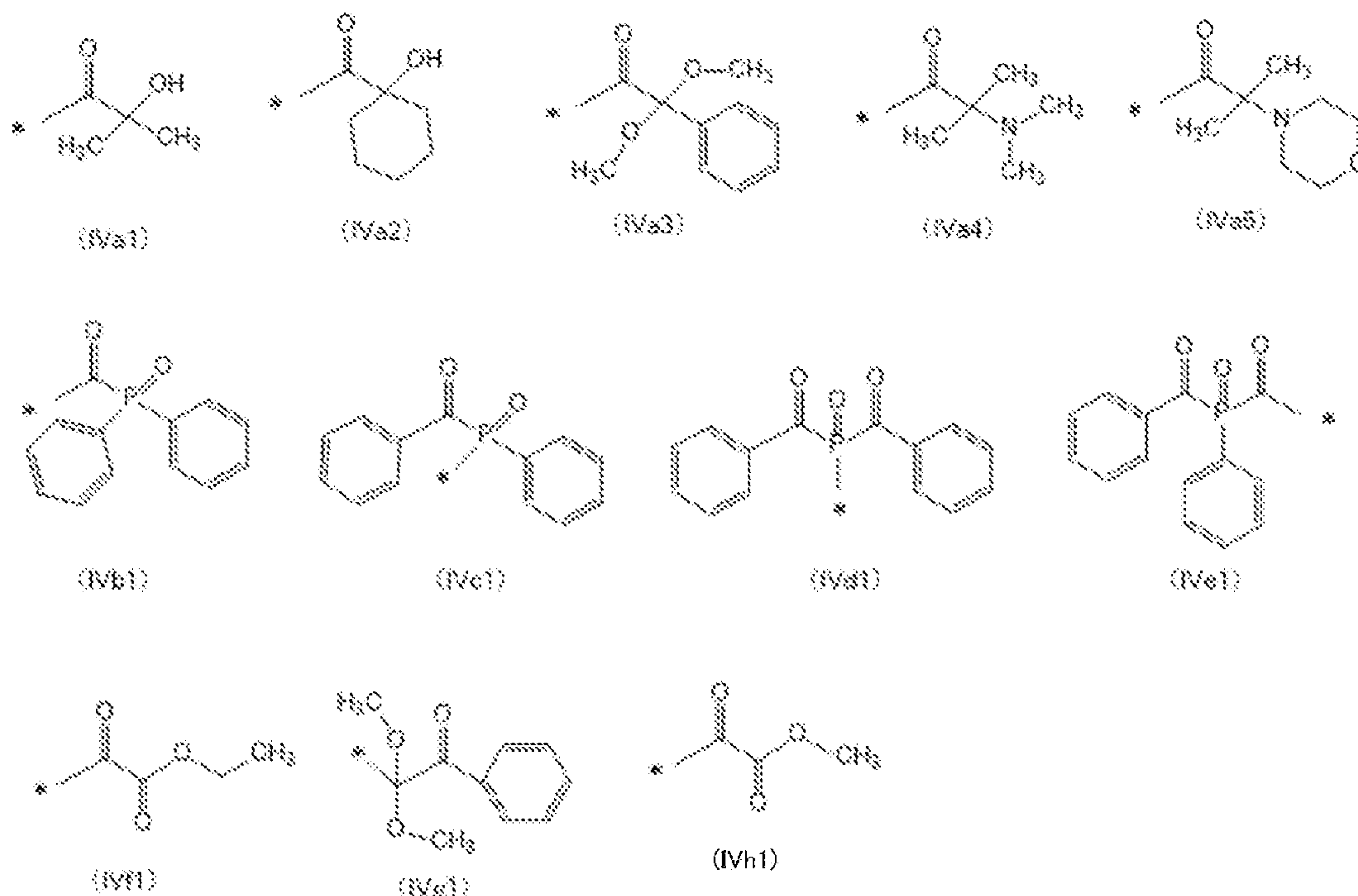
[0061] 上記式 (I V a) ~ (I V g) における R^{54} 、 R^{57} 、 R^{60} 、 R^{63} 、 R^{66} 及び R^{67} に用いられる炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基としては上記炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基より、水素原子を 1 つ除いた基等が挙げられる。当該アリーレン基の炭素原子数は 6 ~ 10 が好ましい。

[0062] 溶媒溶解性等の点から、上記式 (I V a) ~ (I V g) における R^{81} 、 R^{82} 及び R^{83} で表される炭化水素基の炭素原子数は 1 ~ 8 であることが好ましく、1 ~ 3 であることが特に好ましい。

[0063] 好ましい光ラジカル発生基として、下記式 (I V a 1) ~ (I V a 5)、(I V b 1)、(I V c 1)、(I V d 1)、(I V e 1)、(I V f 1)、(I V g 1) 及び (I V h 1) が挙げられる。この中でも式 (I) で表される基と組み合わせた場合の感度が高いことから (I V a 1) ~ (I V a 5) 及び (I V f 1) の何れかで表される光ラジカル発生基が好ましい。365 nm 以上の長波長域の紫外光を含む光源を用いる場合、前記の感度が高いことから、(I V b 1)、(I V c 1)、(I V d 1)、(I V e 1)、(I V f 1) 及び (I V h 1) の何れかで表される光ラジカル発生基が好ましい。

[0064]

[化4A]



[0065] 上記式（Ⅰ）で表される基が、 A^1 で表される炭素原子数6～20の芳香族環中のベンゼン環と結合するカルバモイルオキシム化合物は、重合開始剤として用いた場合、低露光量で硬化するため好ましい。また A^1 で表される炭素原子数6～20の芳香族環が複数のベンゼン環を有し、式（Ⅰ）で表される基と光ラジカル発生基とがそれぞれ別のベンゼン環に結合している化合物は、化合物の安定性及び製造容易性の点で好ましい。特に好ましくは、式（Ⅰ-1）で表される化合物であり、中でも R^{91} 及び R^{92} のいずれかが式（Ⅰ）で表される基を表し、 R^{95} 及び R^{96} のいずれかが式（Ⅰ-1）の R^{32} と同義である化合物が製造容易性の観点から好ましい。

[0066] また、式（Ⅰ）中の X^1 が $-NR^2R^3$ である化合物は化合物の安定性が高いため好ましく、 R^2 と R^3 が、互いに連結して、水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環又は水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環を形成していることが、発生塩基の反応性が高いことからより好ましい。

特に、 R^2 と R^3 が、互いに連結して、水素原子、窒素原子及び炭素原子か

らなる炭素原子数 2 ～ 10 の環を形成していることが好ましく、ピペリジン環又はピロリジン環を形成していることが更に好ましい。

[0067] また、式 (I) 中の X^1 が $-NR^2R^3$ であって、 R^2 及び R^3 が炭素原子数 2 ～ 8 の脂肪族炭化水素基である化合物は、溶解性が高いため好ましい。

[0068] また式 (III) 及び式 (III-1) において R^{32} がカルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基である化合物は感度が高いため好ましい。

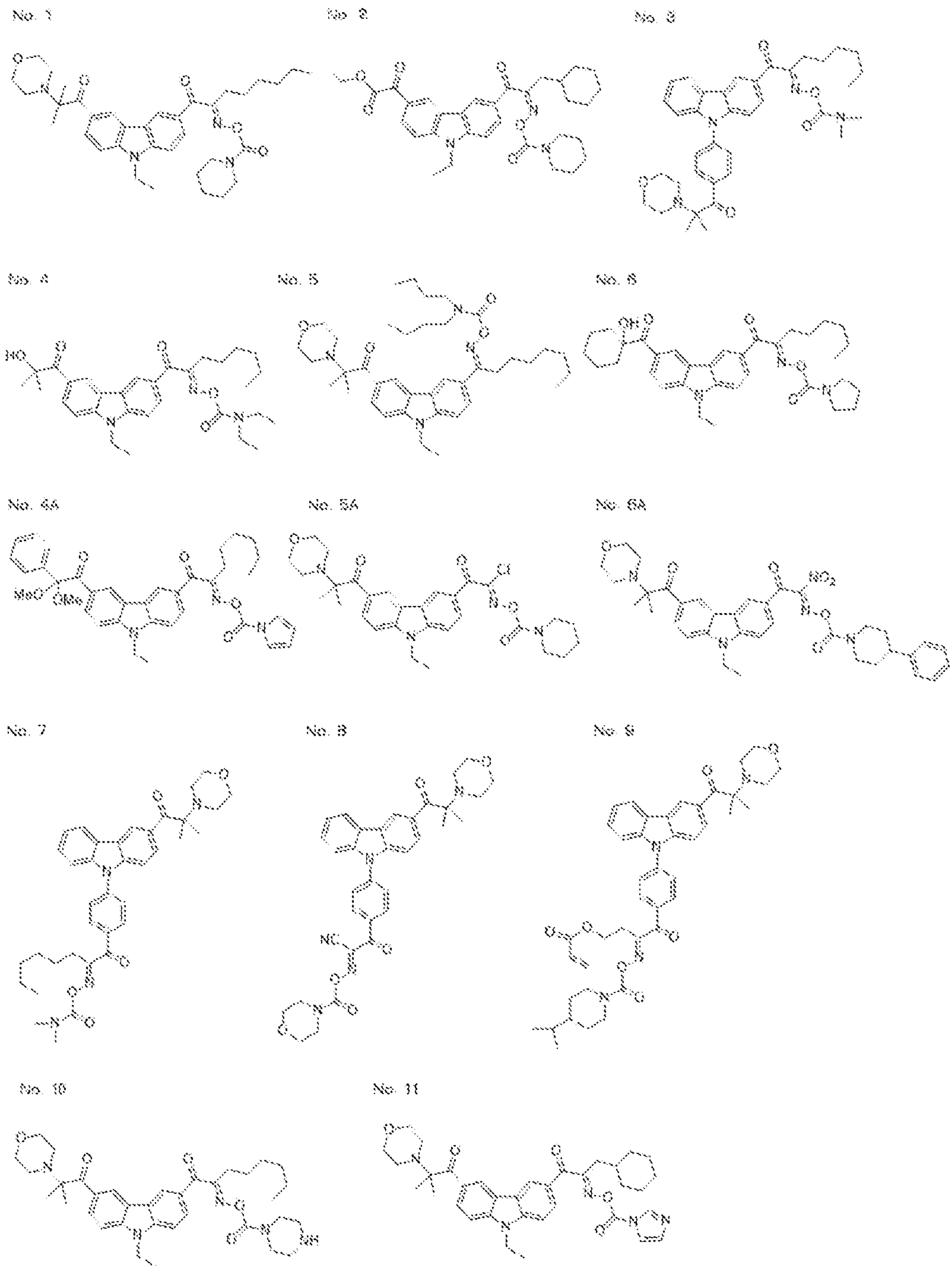
[0069] 上記式 (I) 中の n が 0 である化合物は、熱に対する安定性が高いため好ましい。

上記式 (I) 中の n が 1 である化合物は、低露光量で硬化するため好ましい。

[0070] 本発明のカルバモイルオキシム化合物の具体例としては、以下の No. 1 ～ No. 181 で表される化合物が挙げられる。但し、本発明は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

[0071]

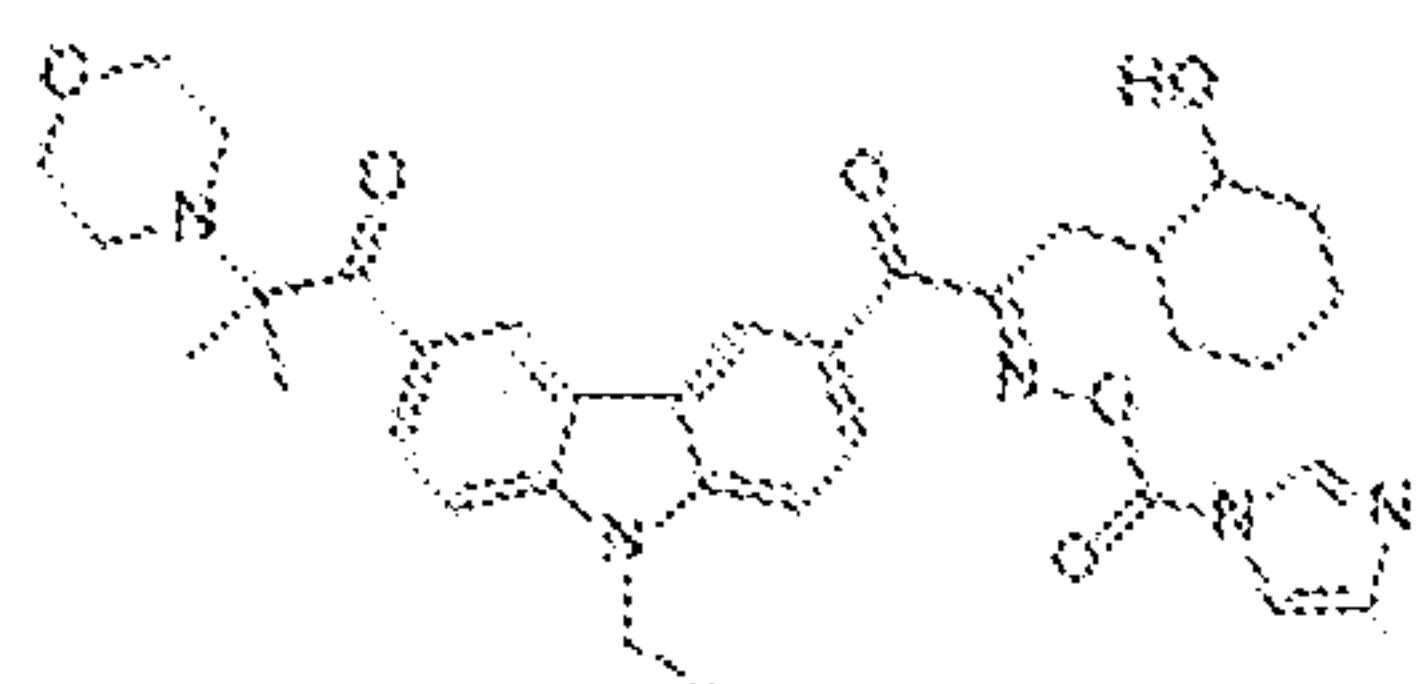
[化5]



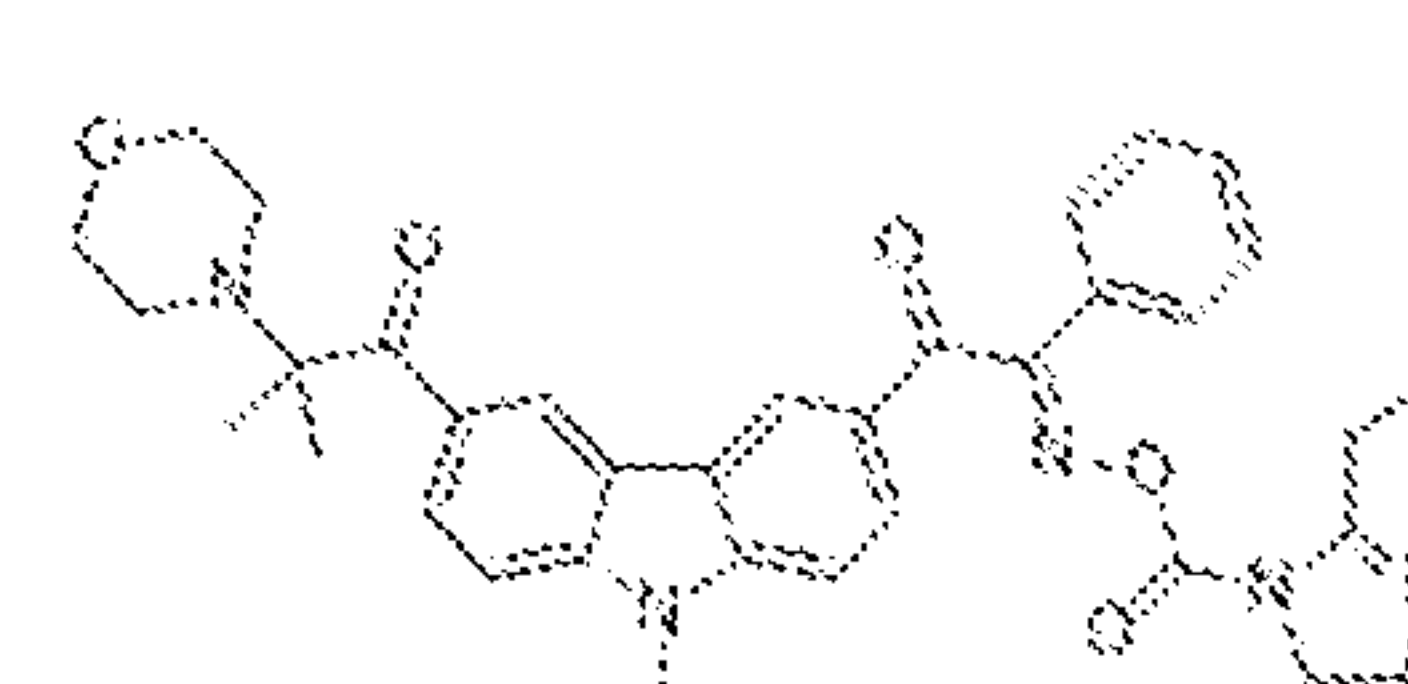
[0072]

[化6]

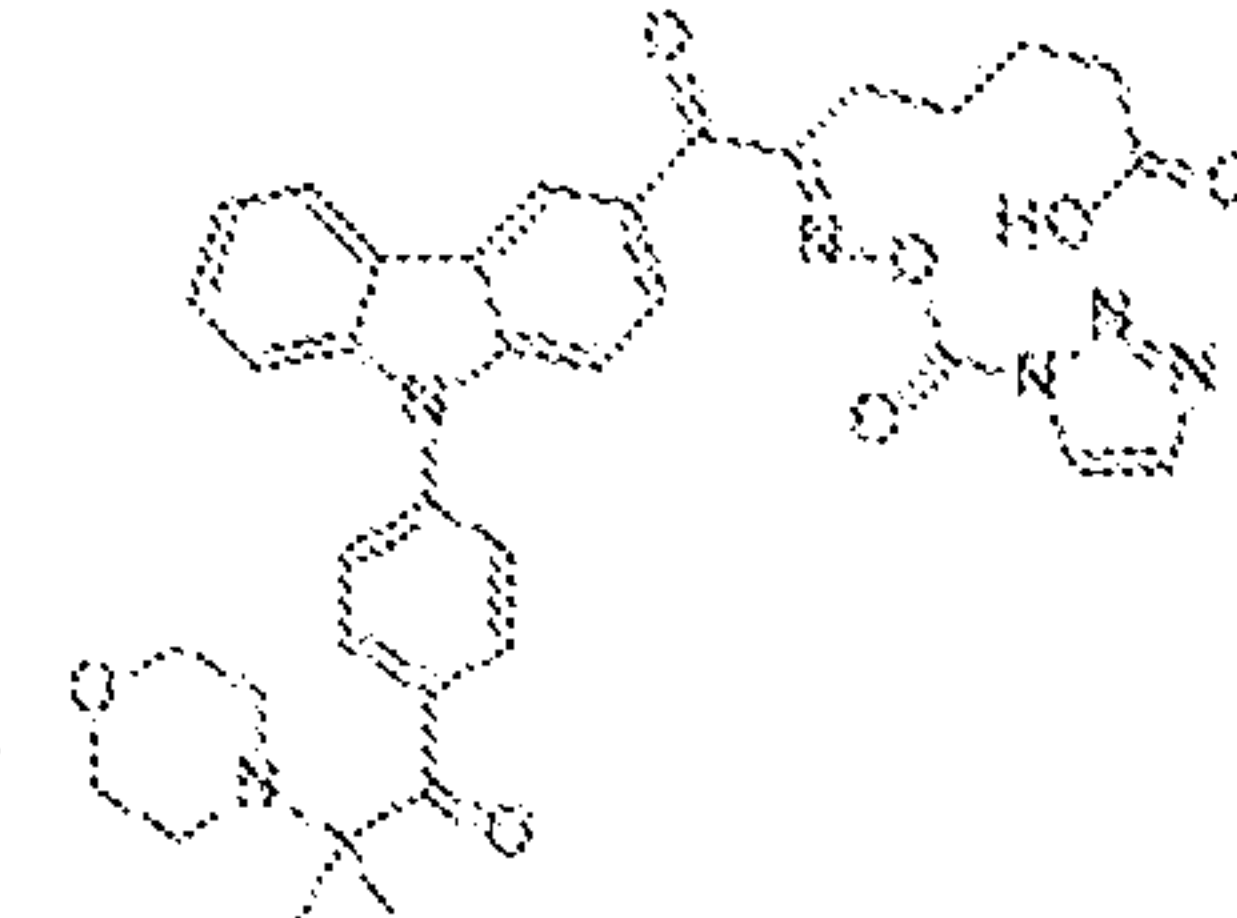
No. 12



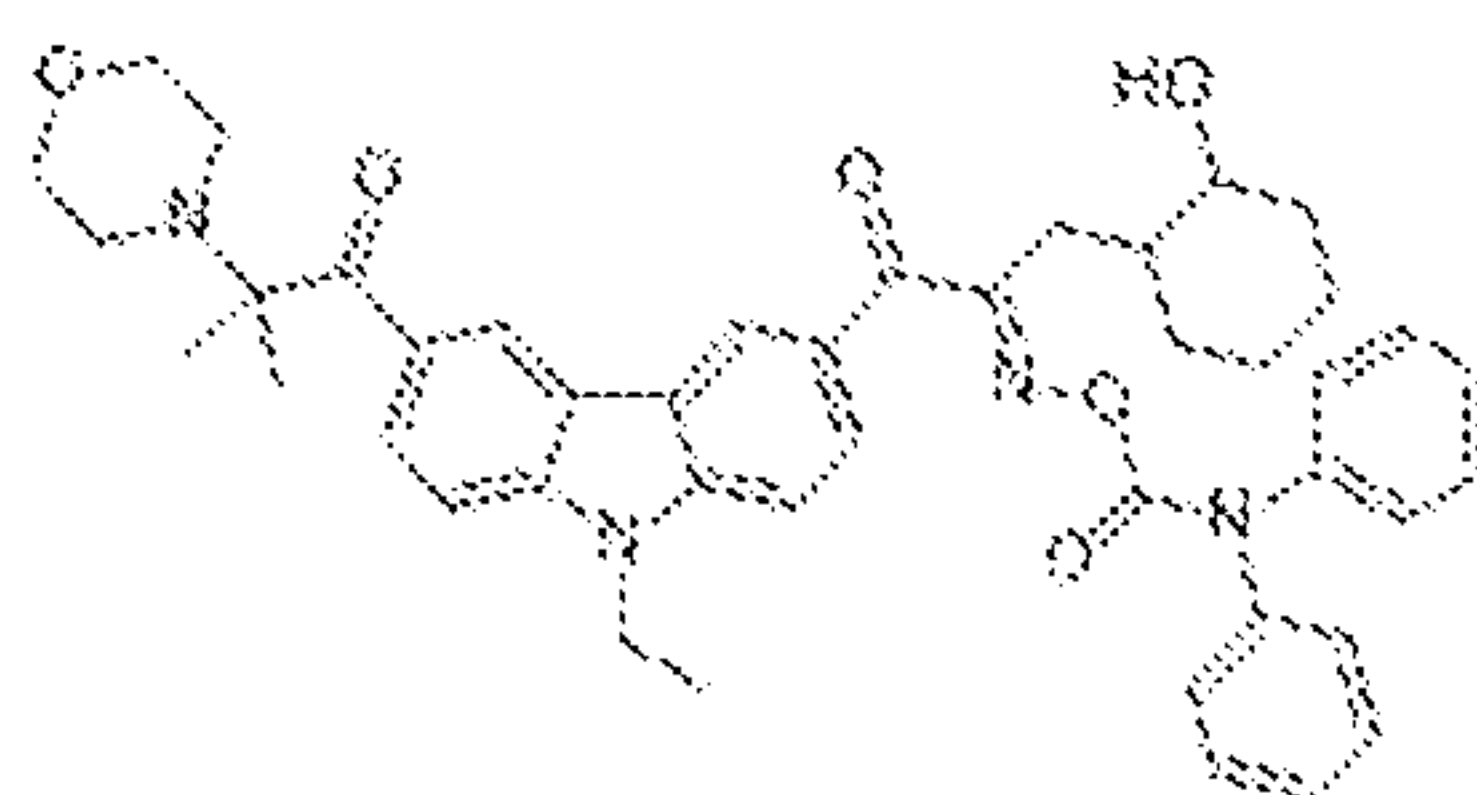
No. 13



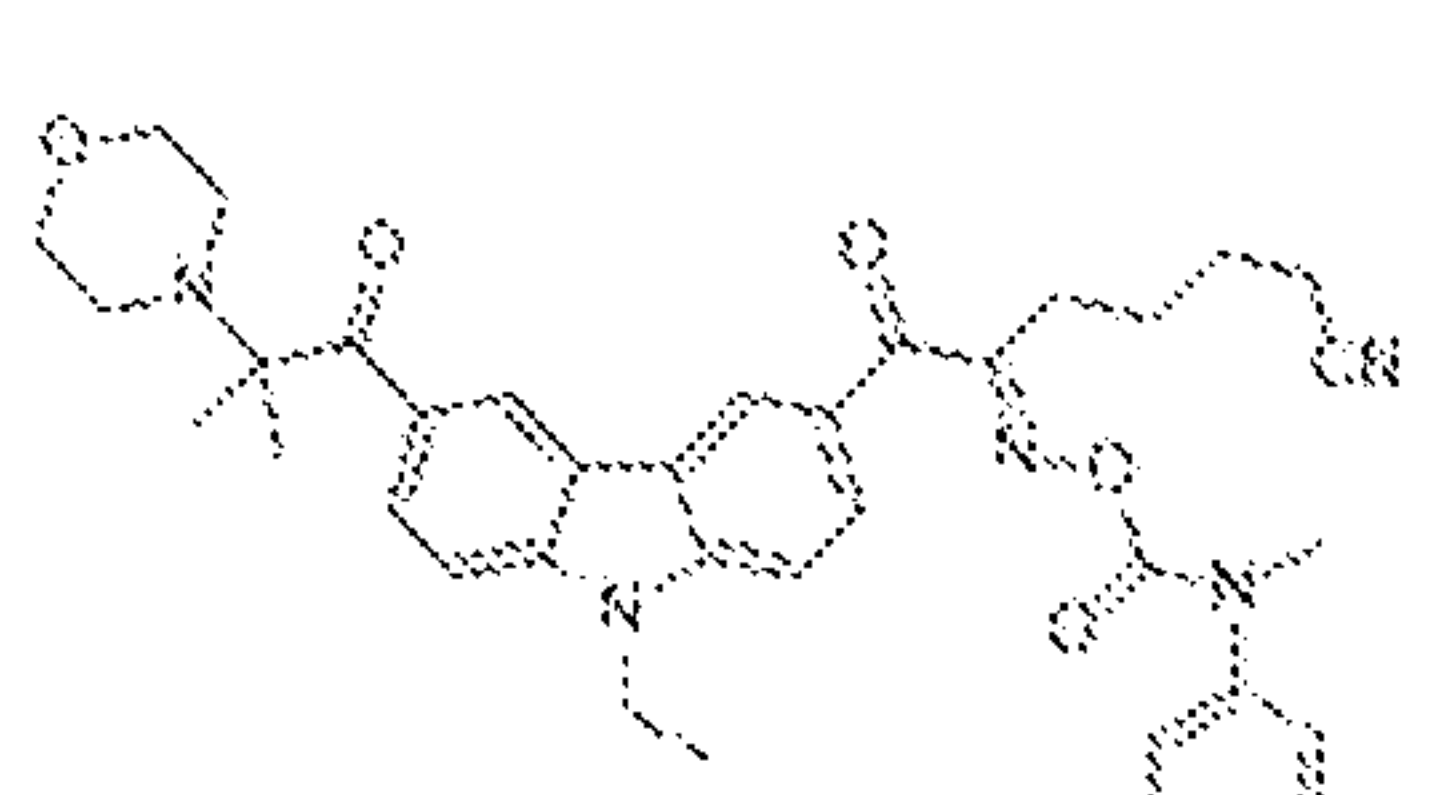
No. 14



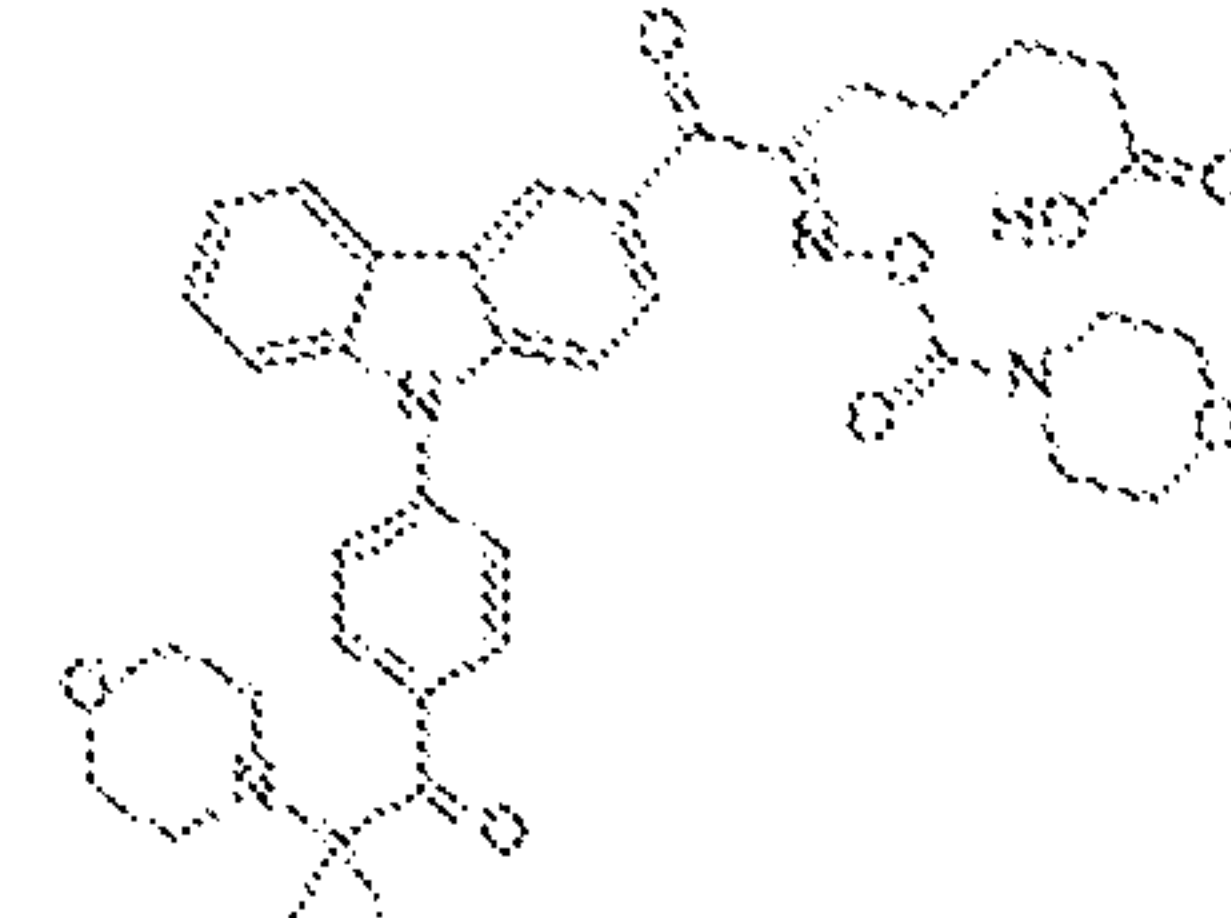
No. 15



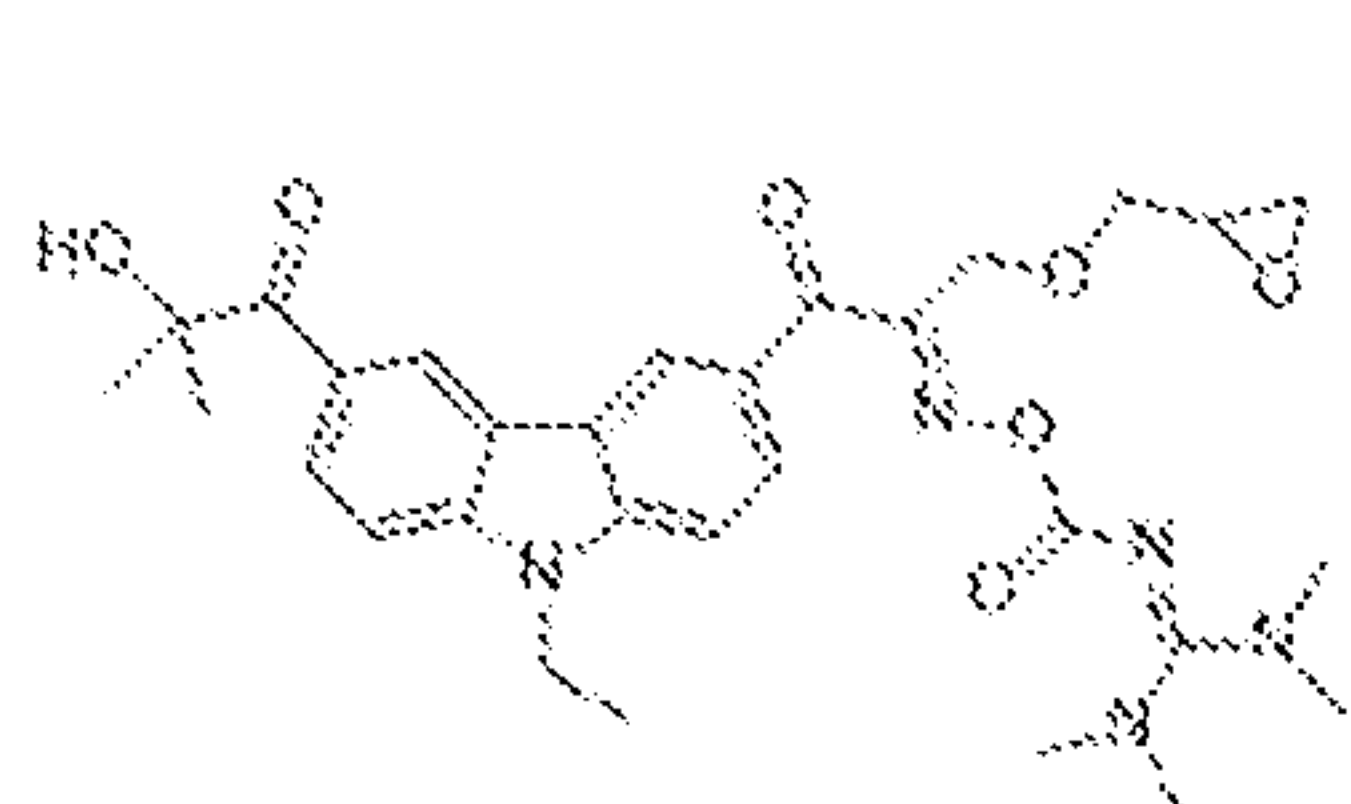
No. 16



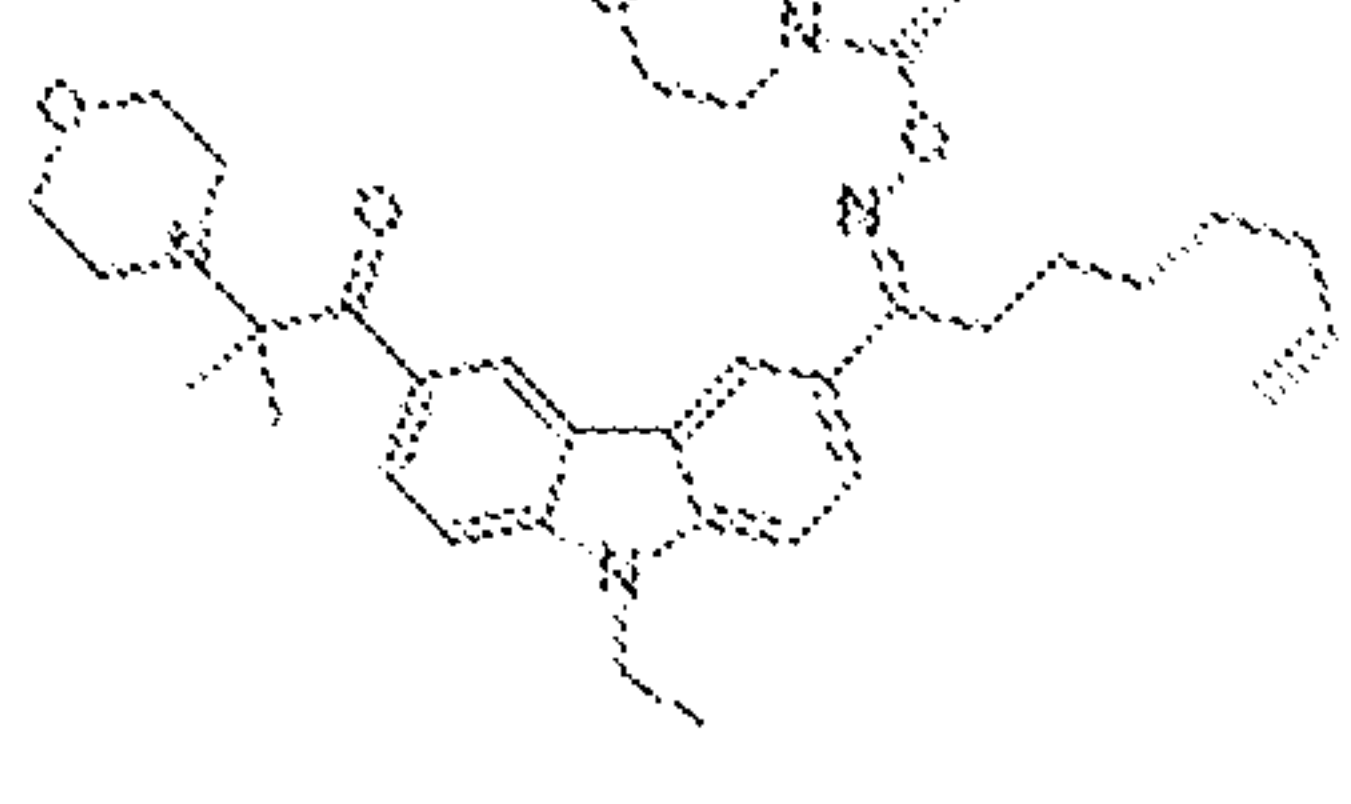
No. 17



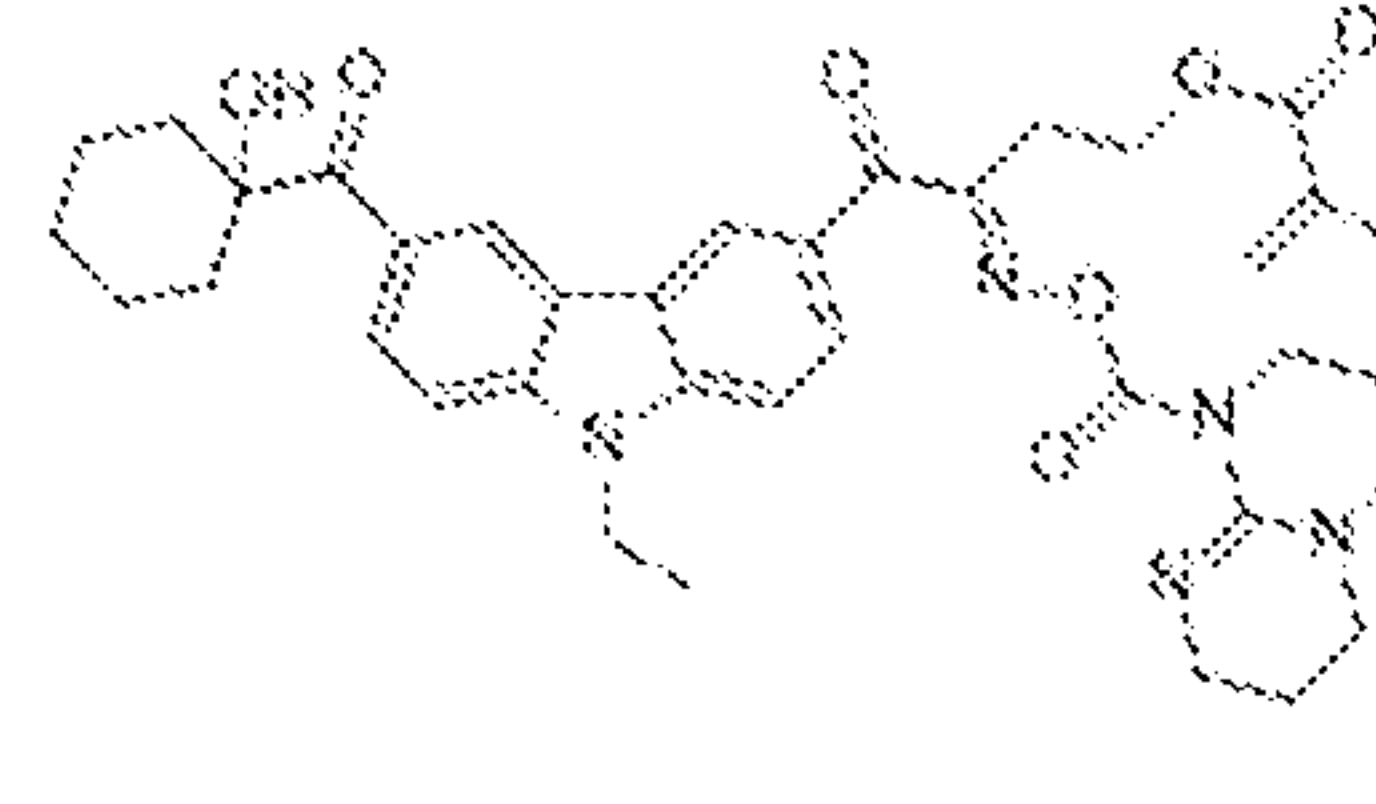
No. 18



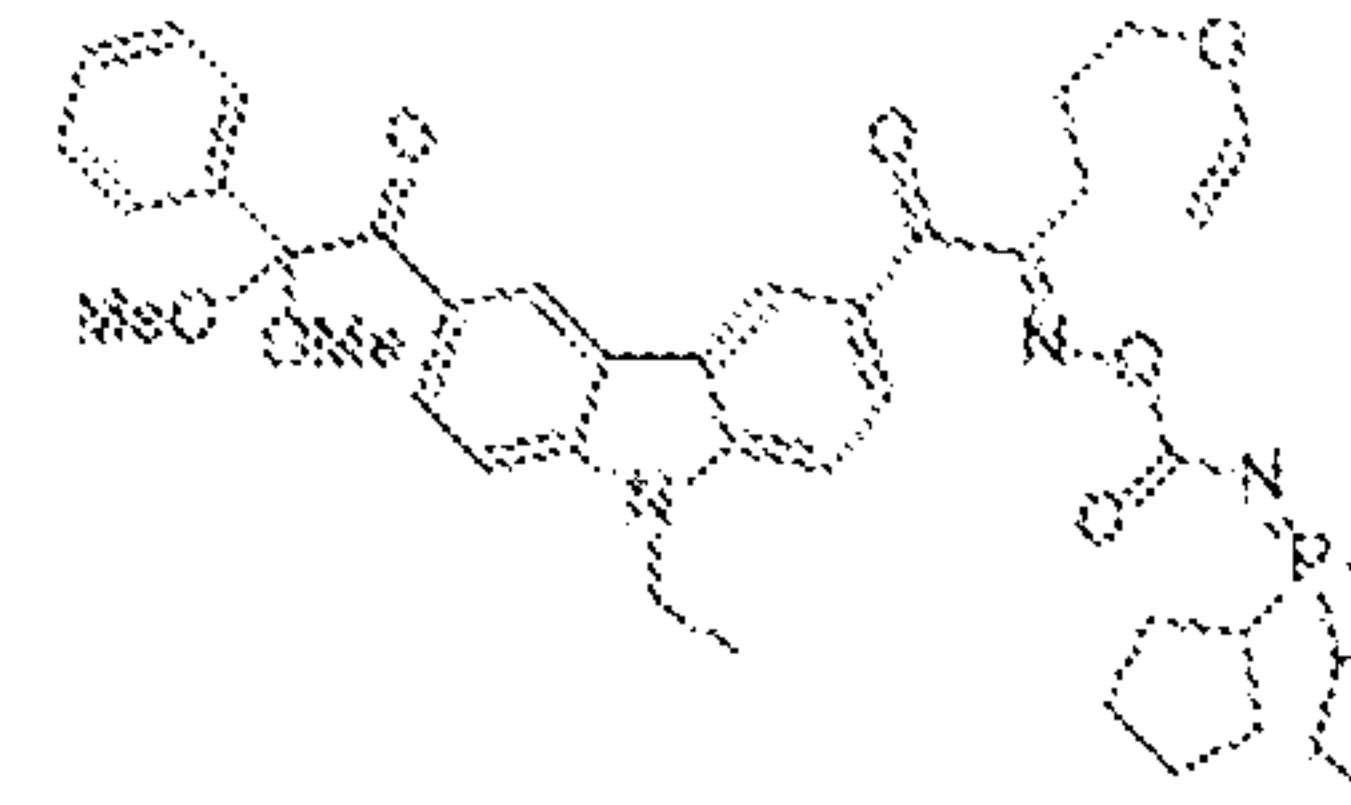
No. 19



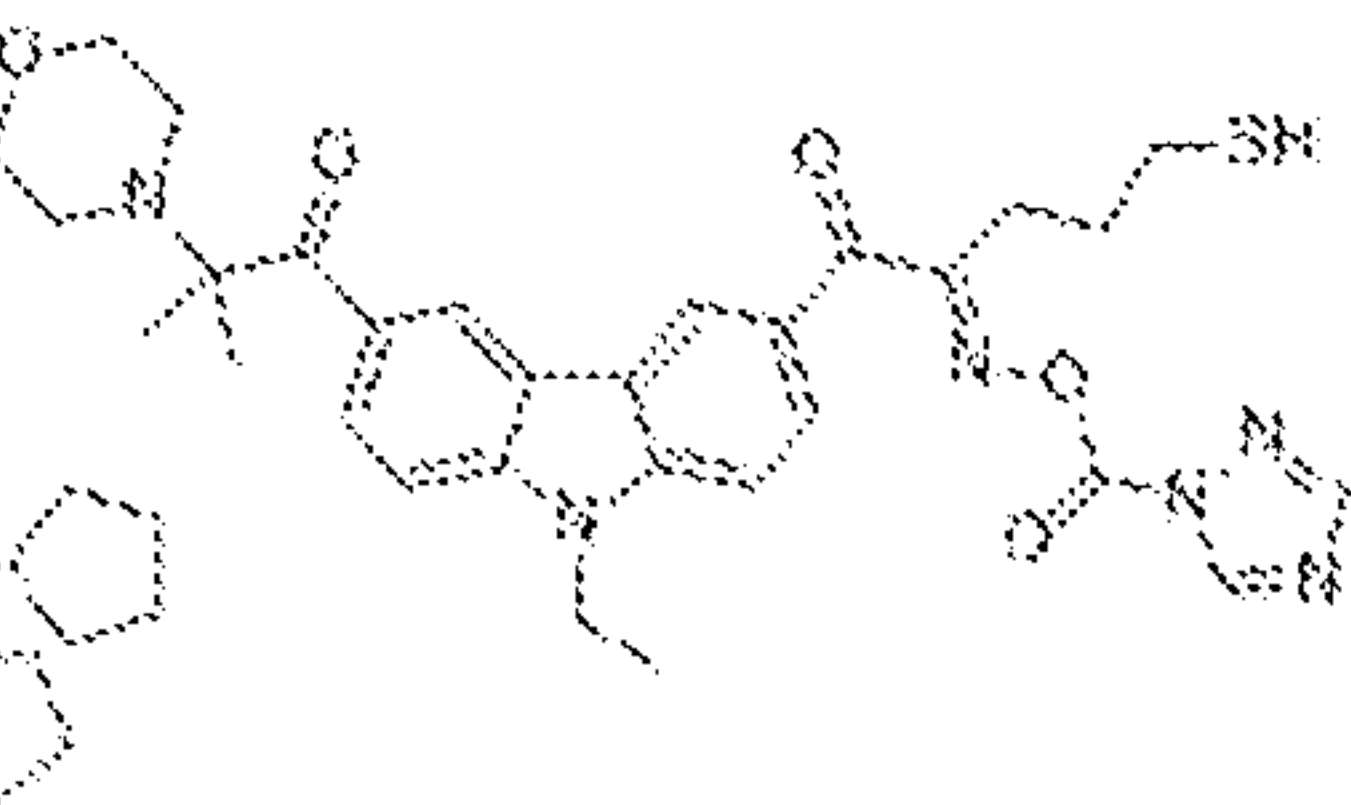
No. 20



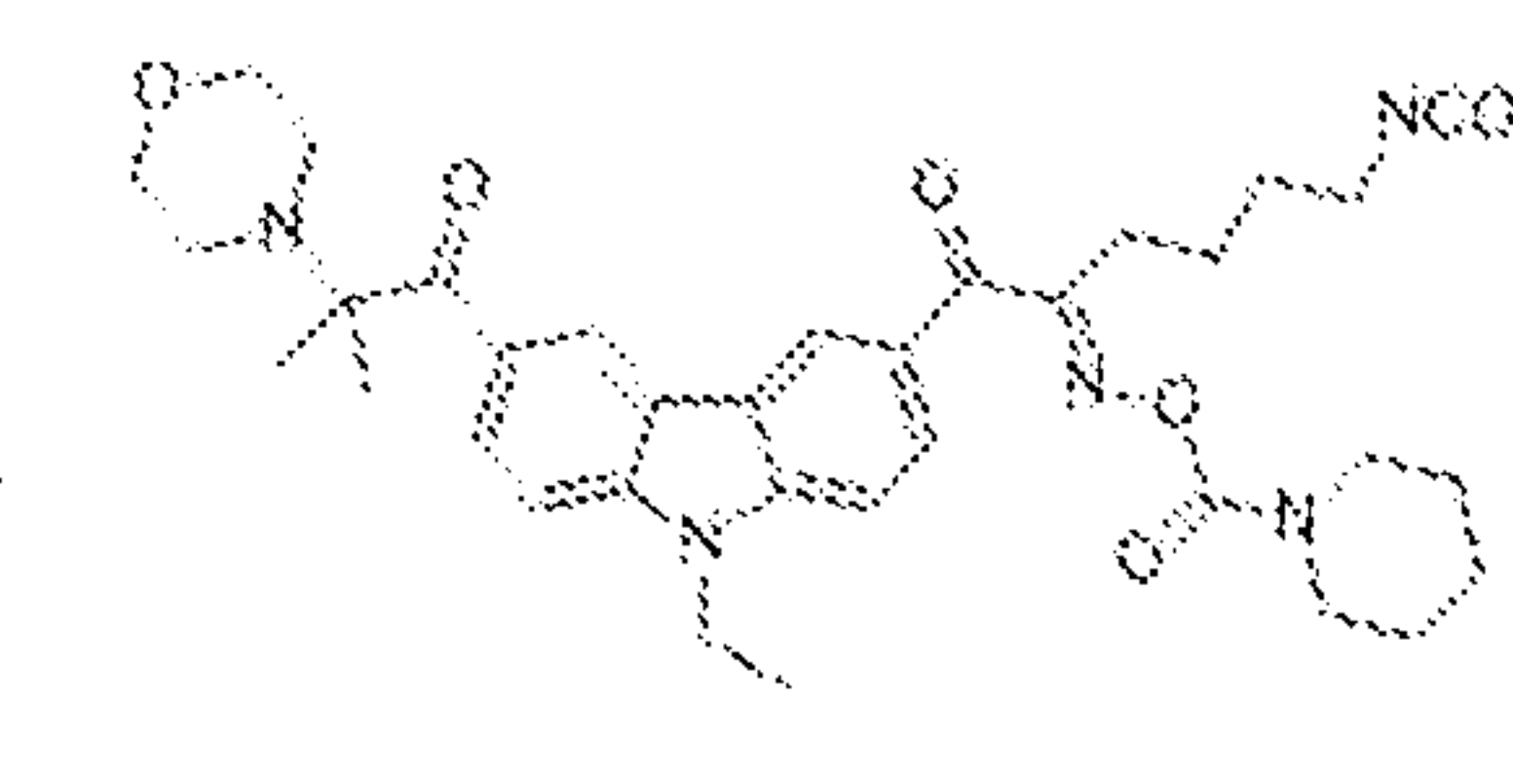
No. 21



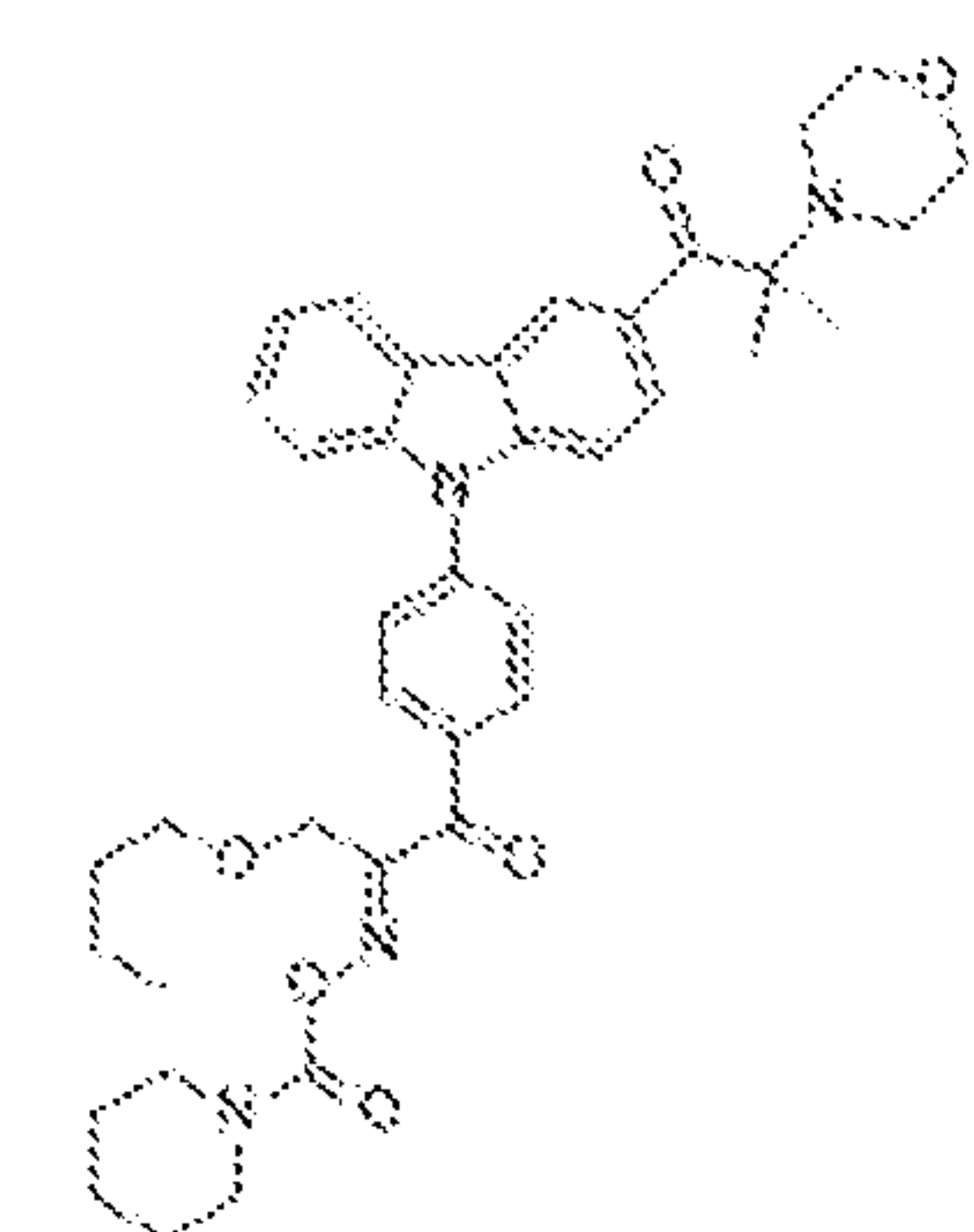
No. 22



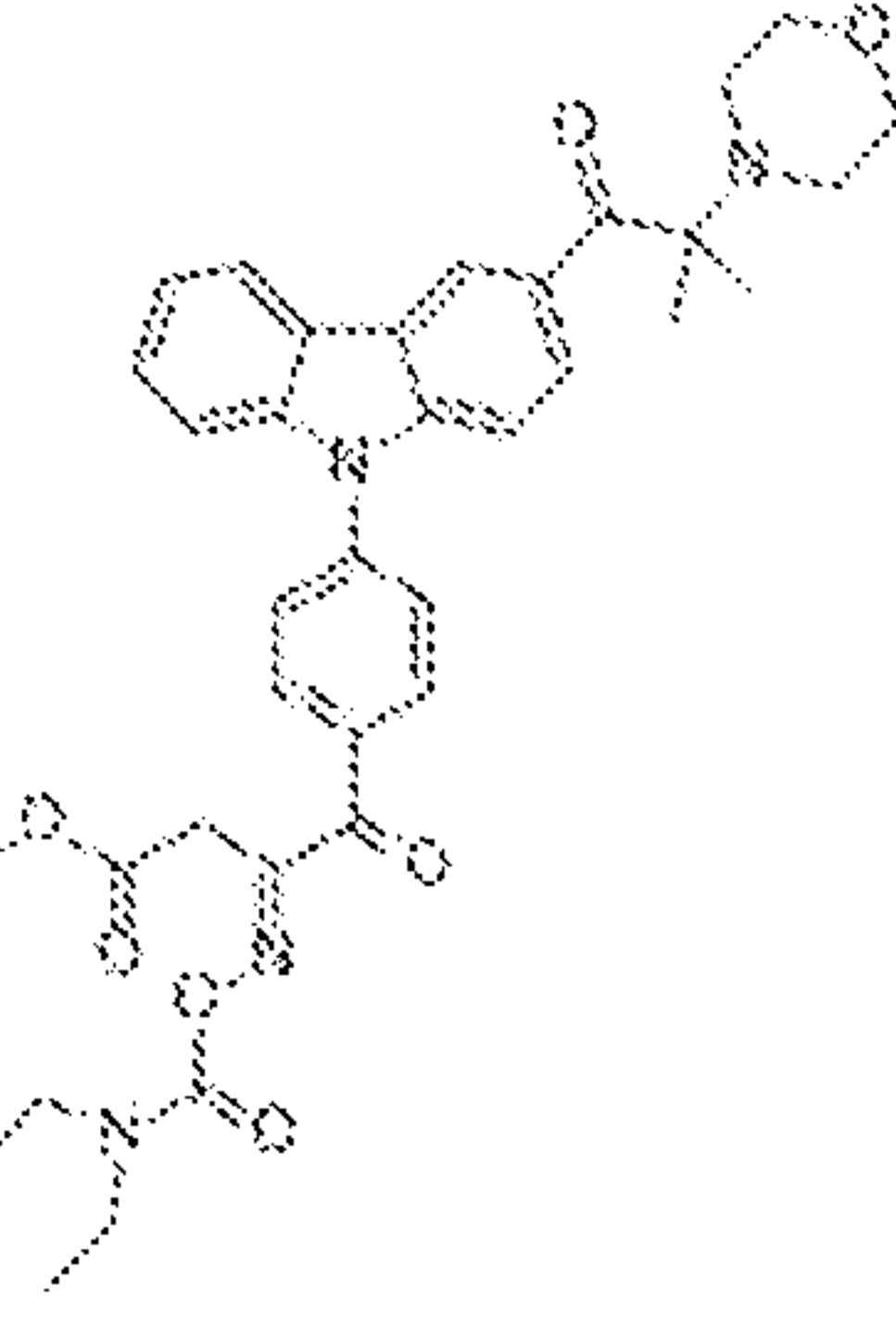
No. 23



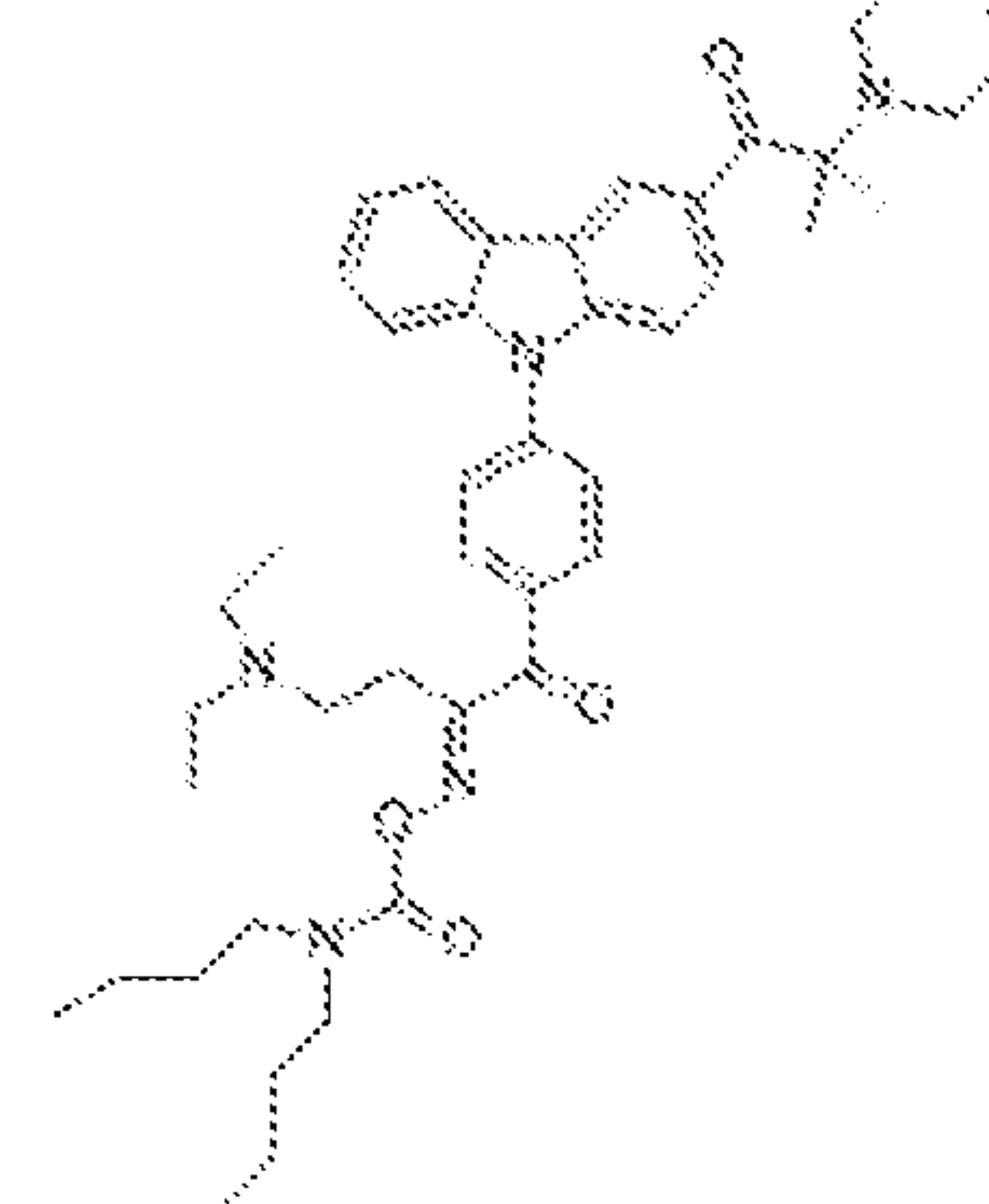
No. 24



No. 25



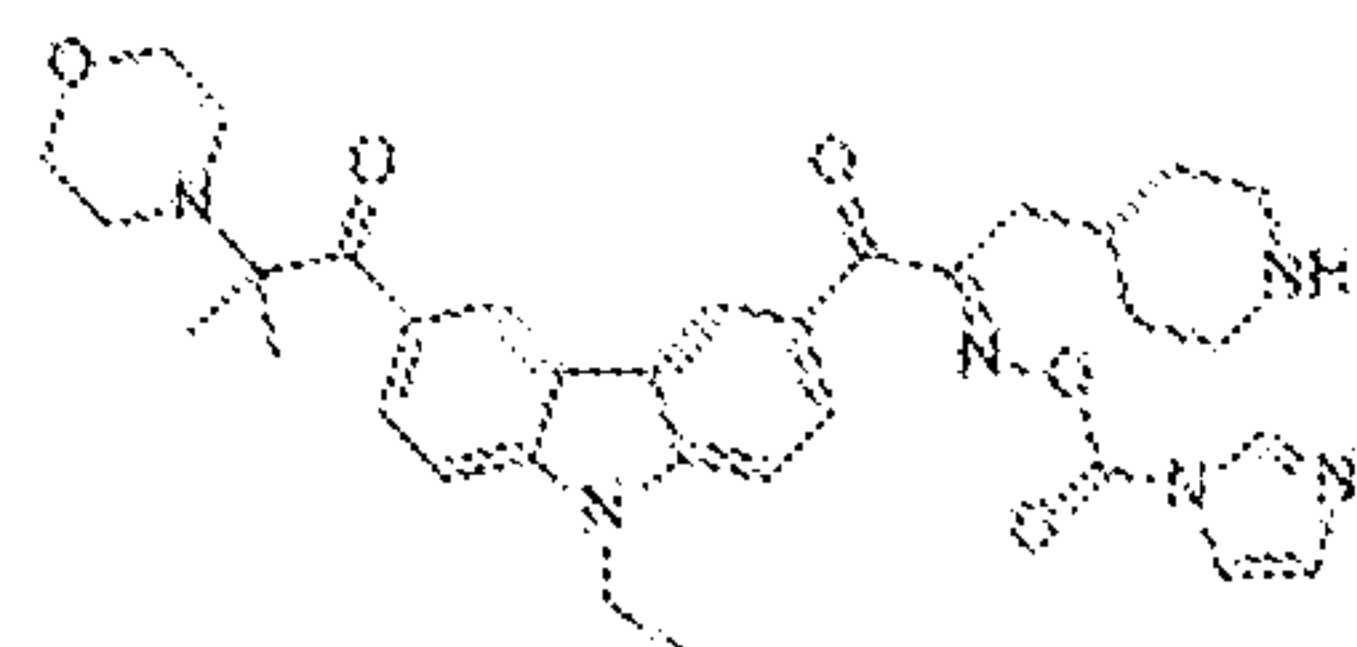
No. 26



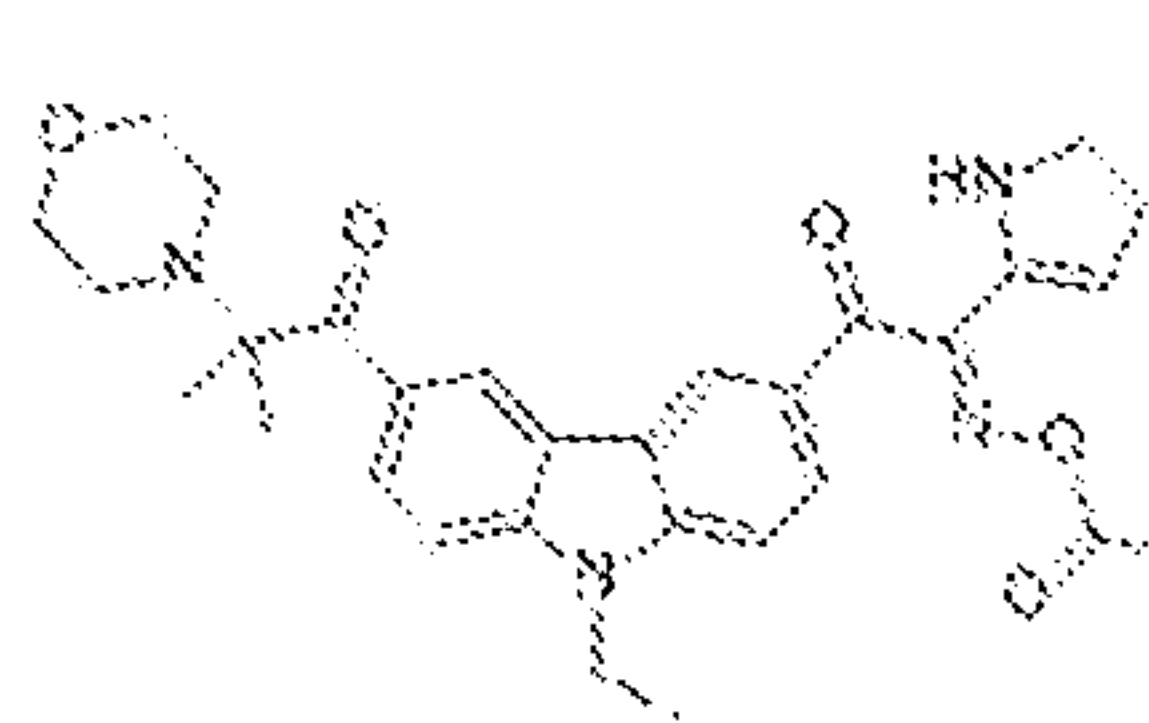
[0073]

[化7]

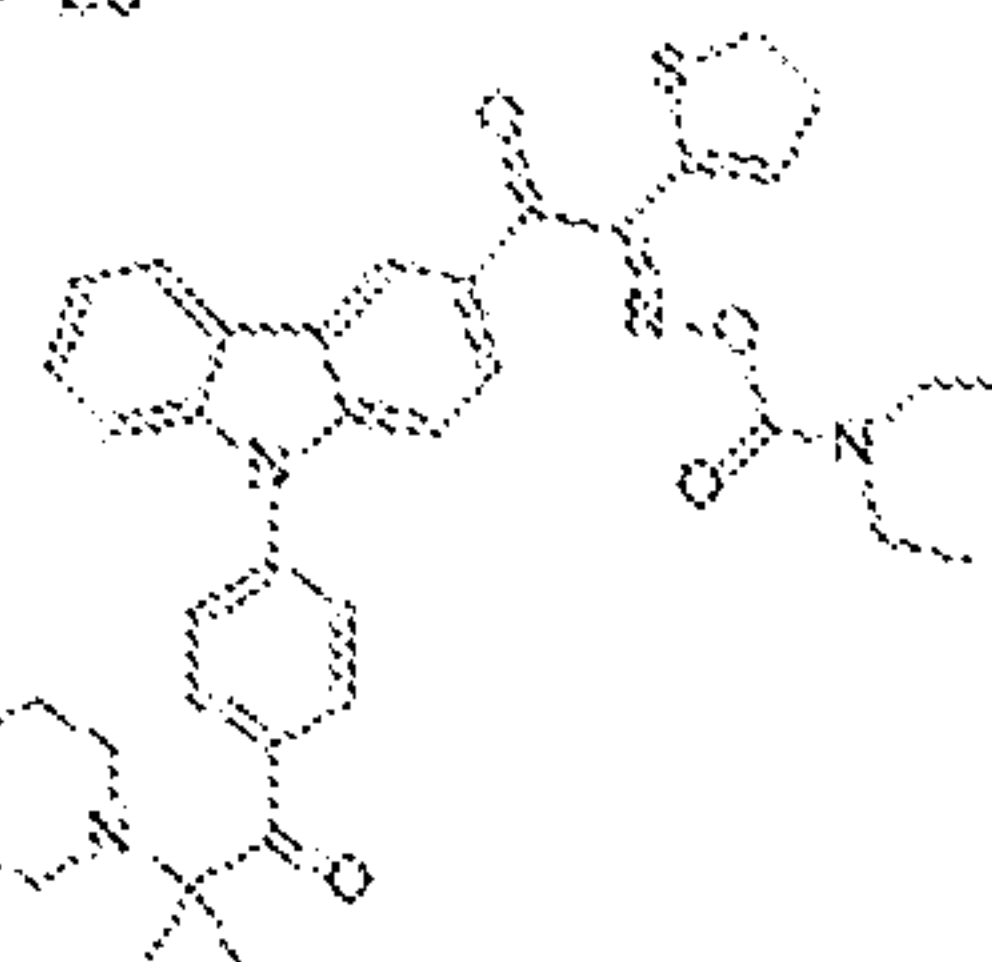
No. 27



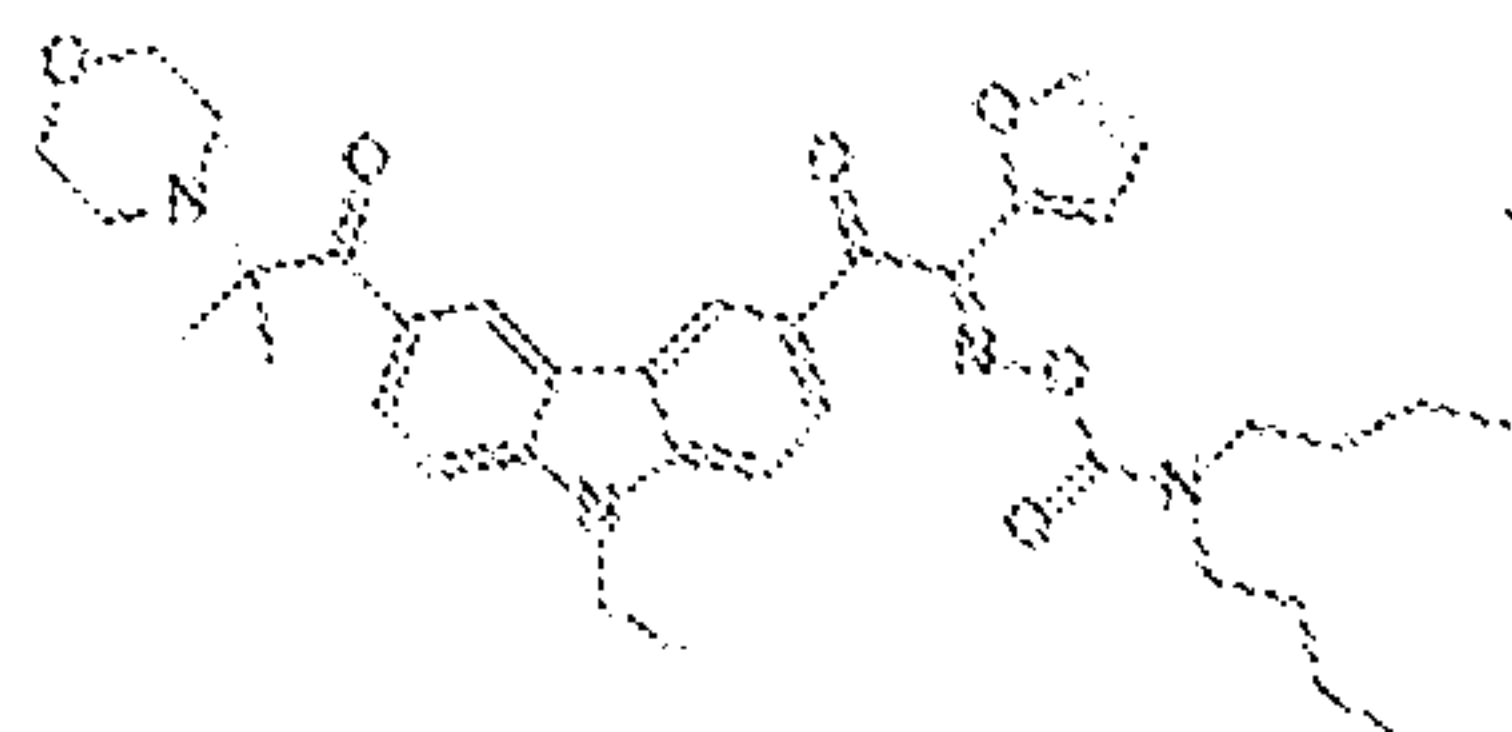
No. 28



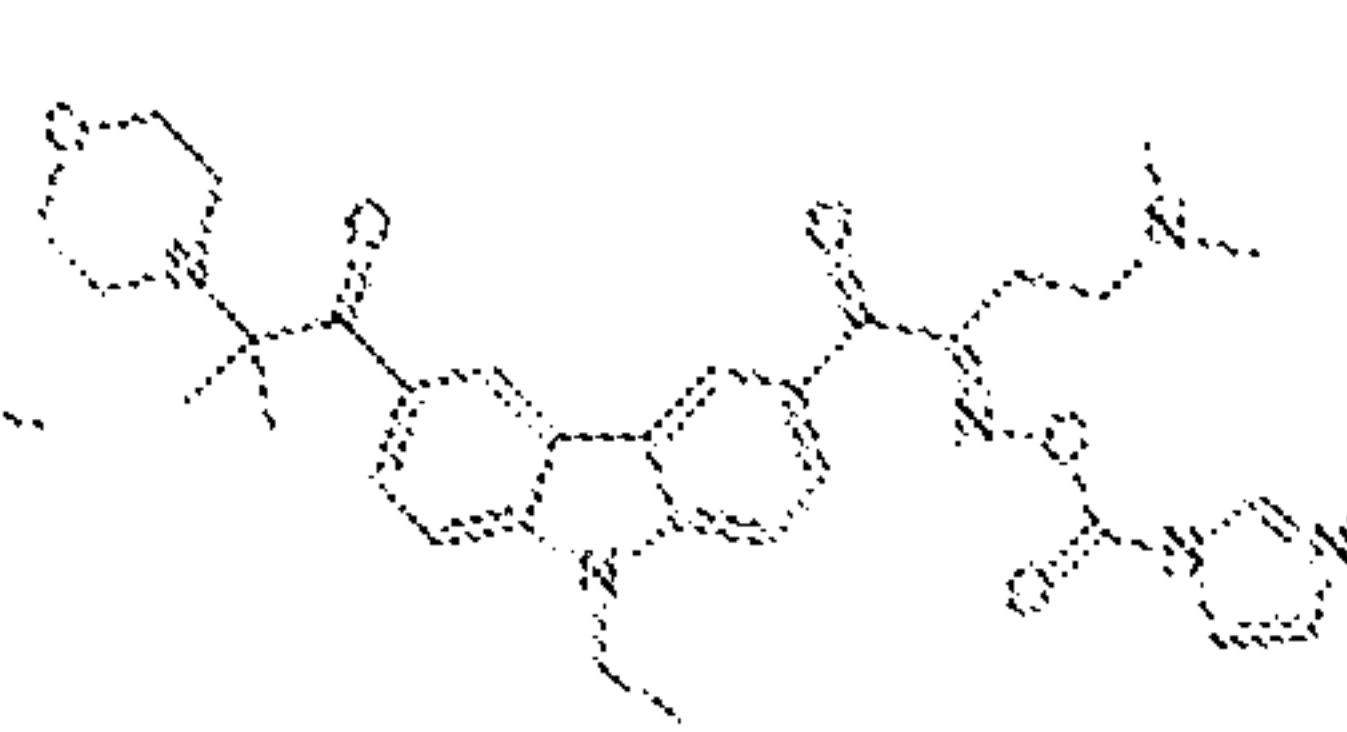
No. 29



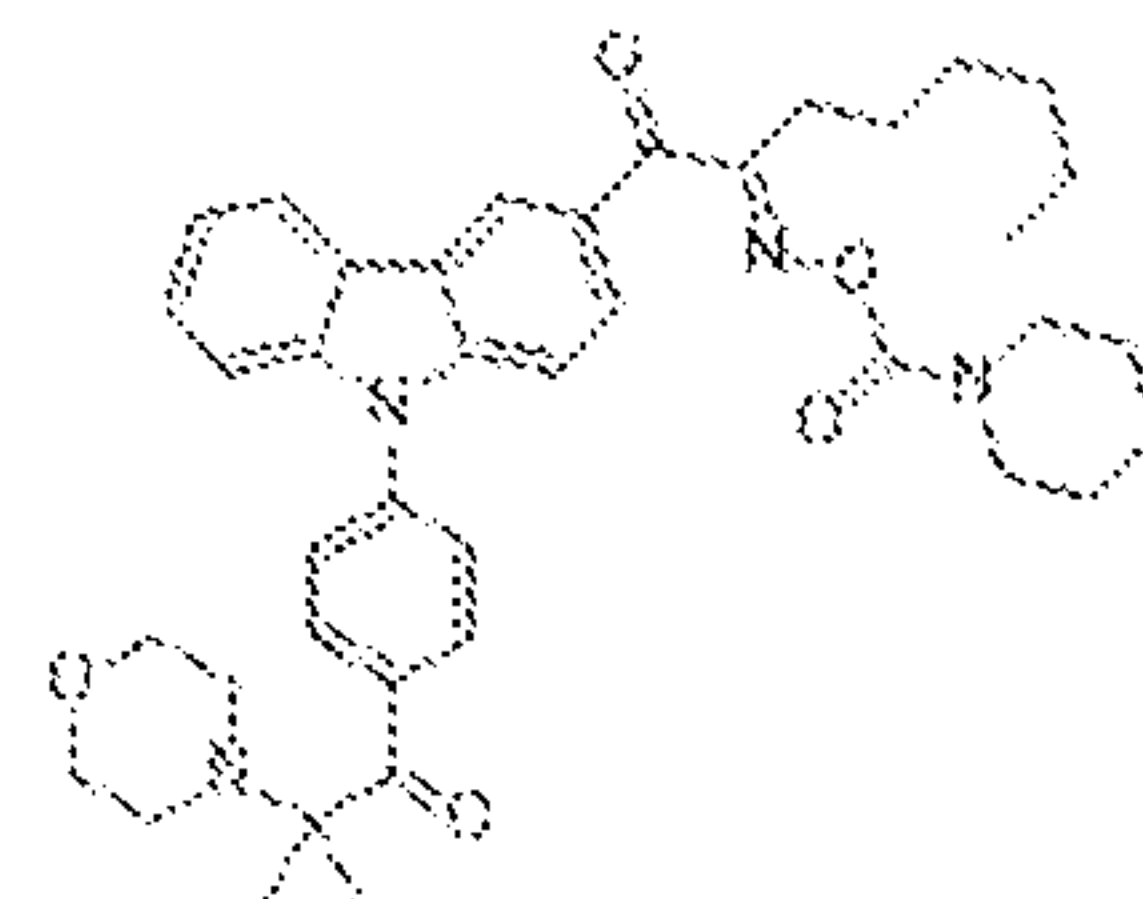
No. 30



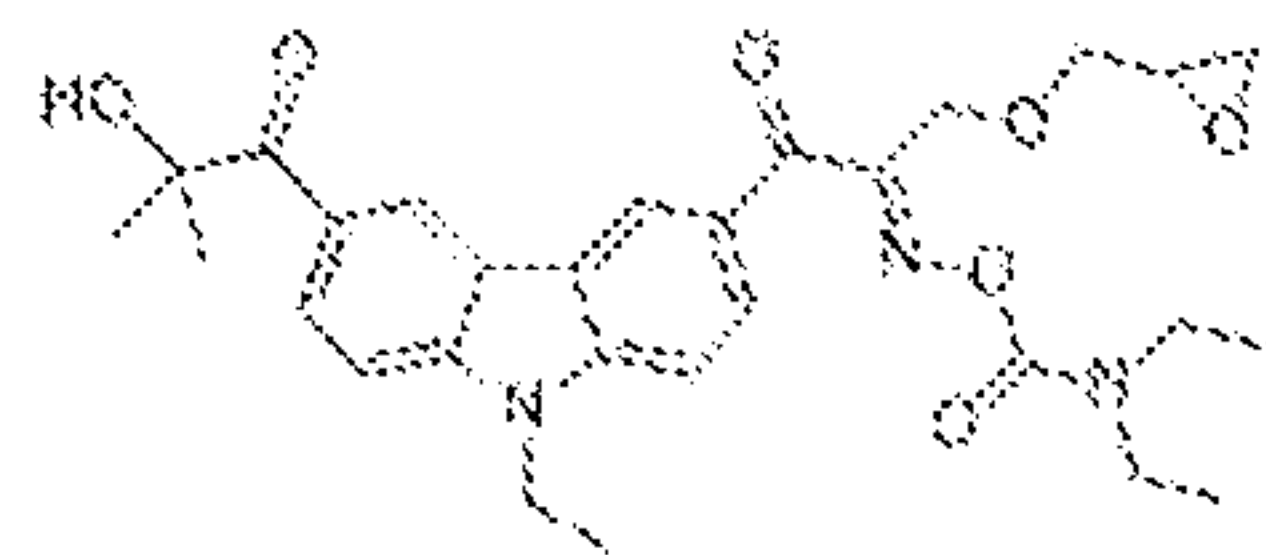
No. 31



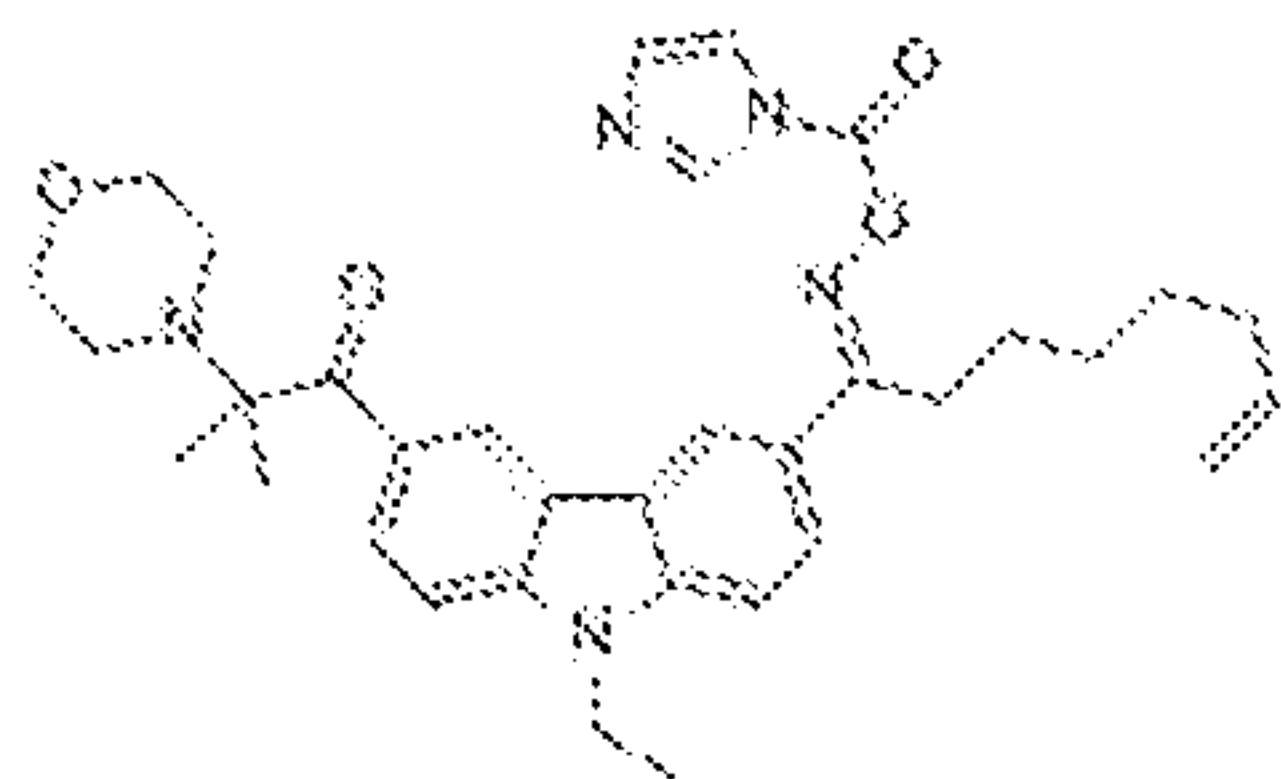
No. 32



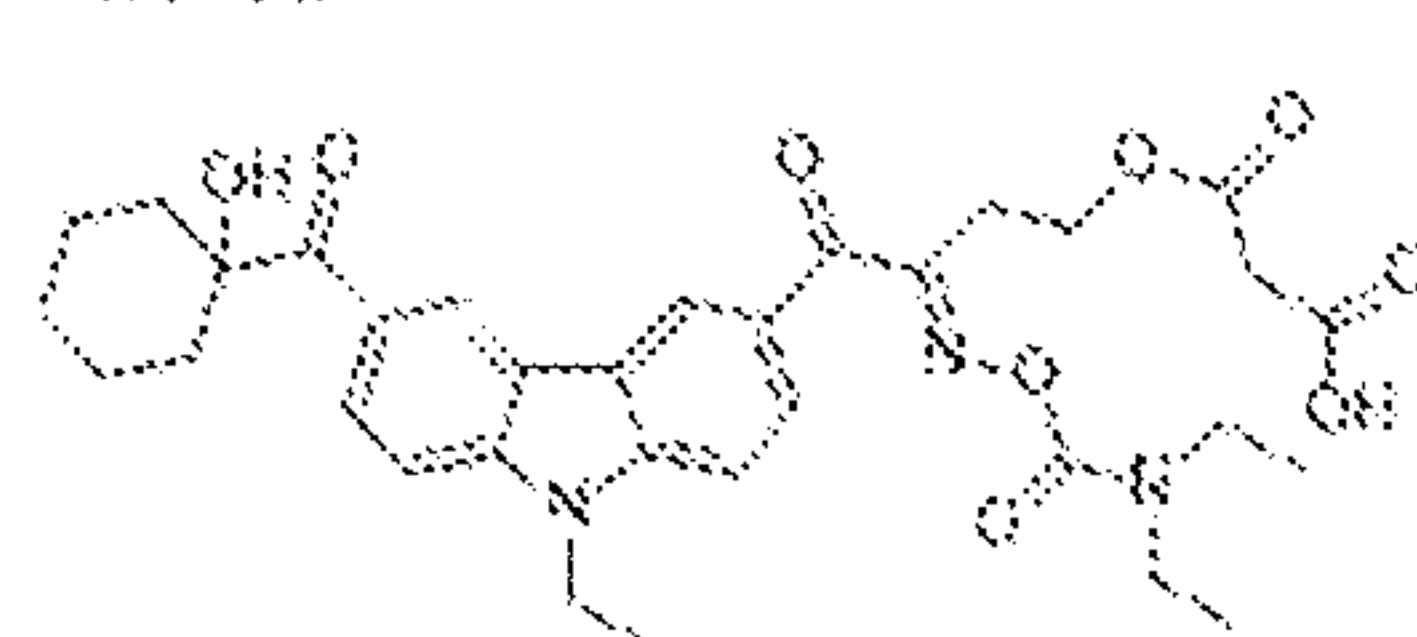
No. 33



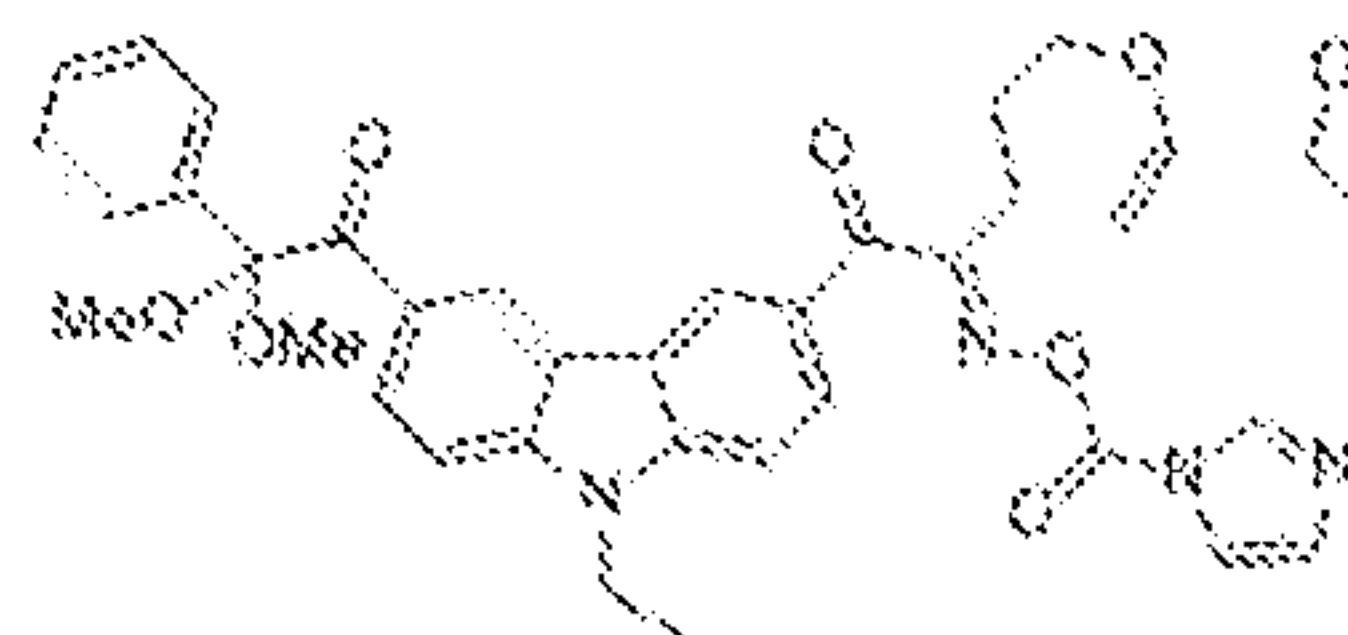
No. 34



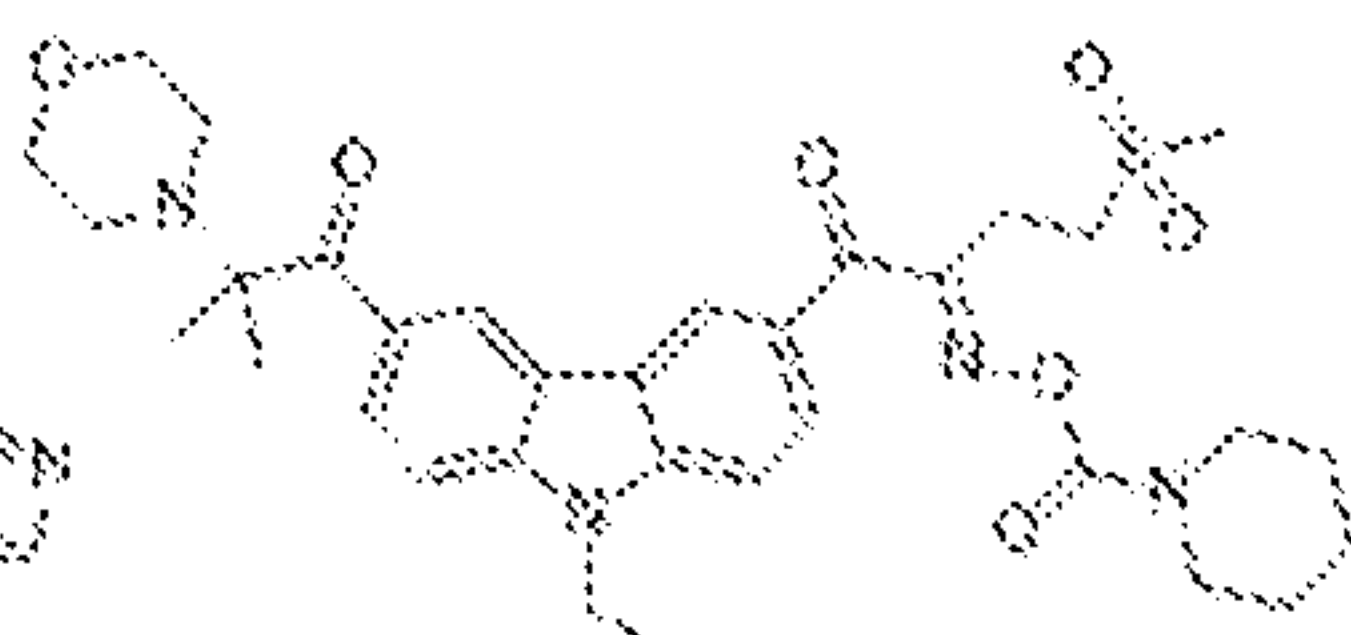
No. 35



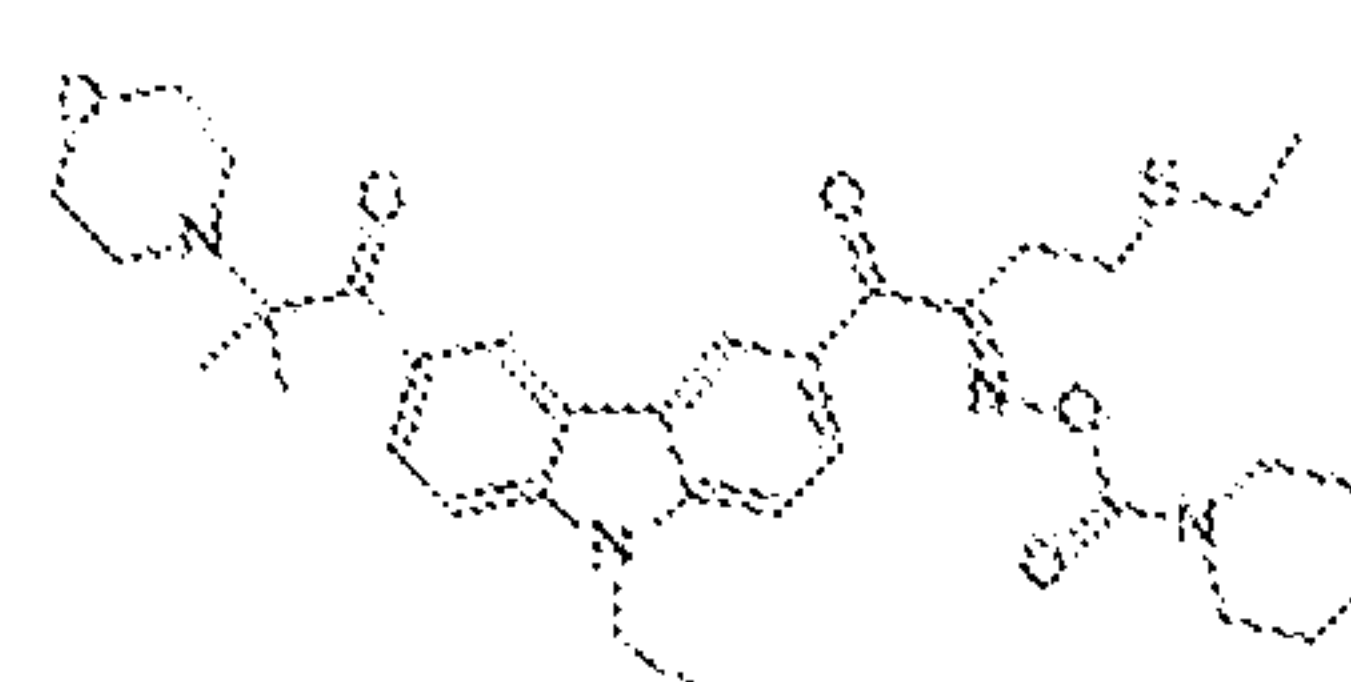
No. 36



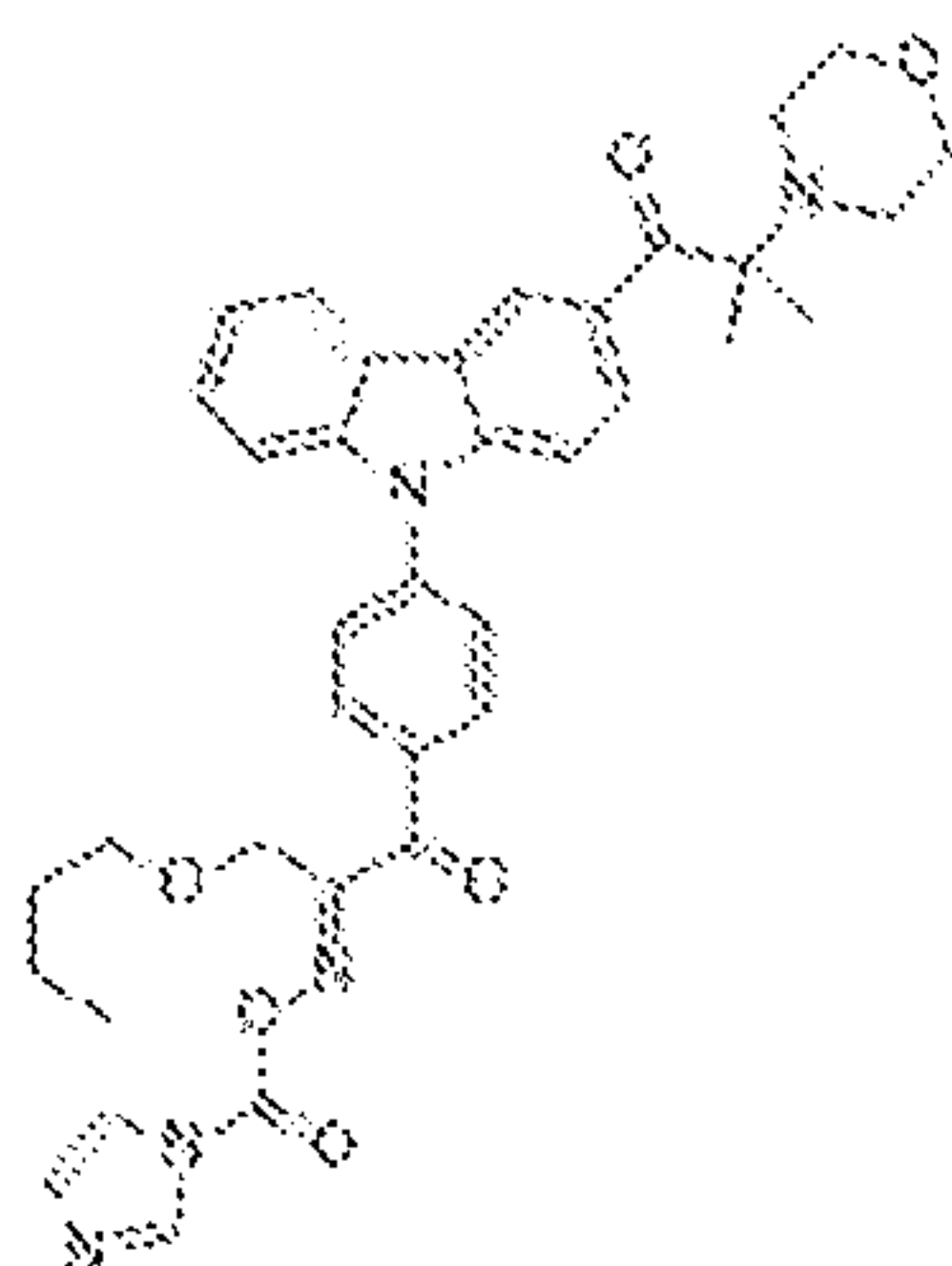
No. 37



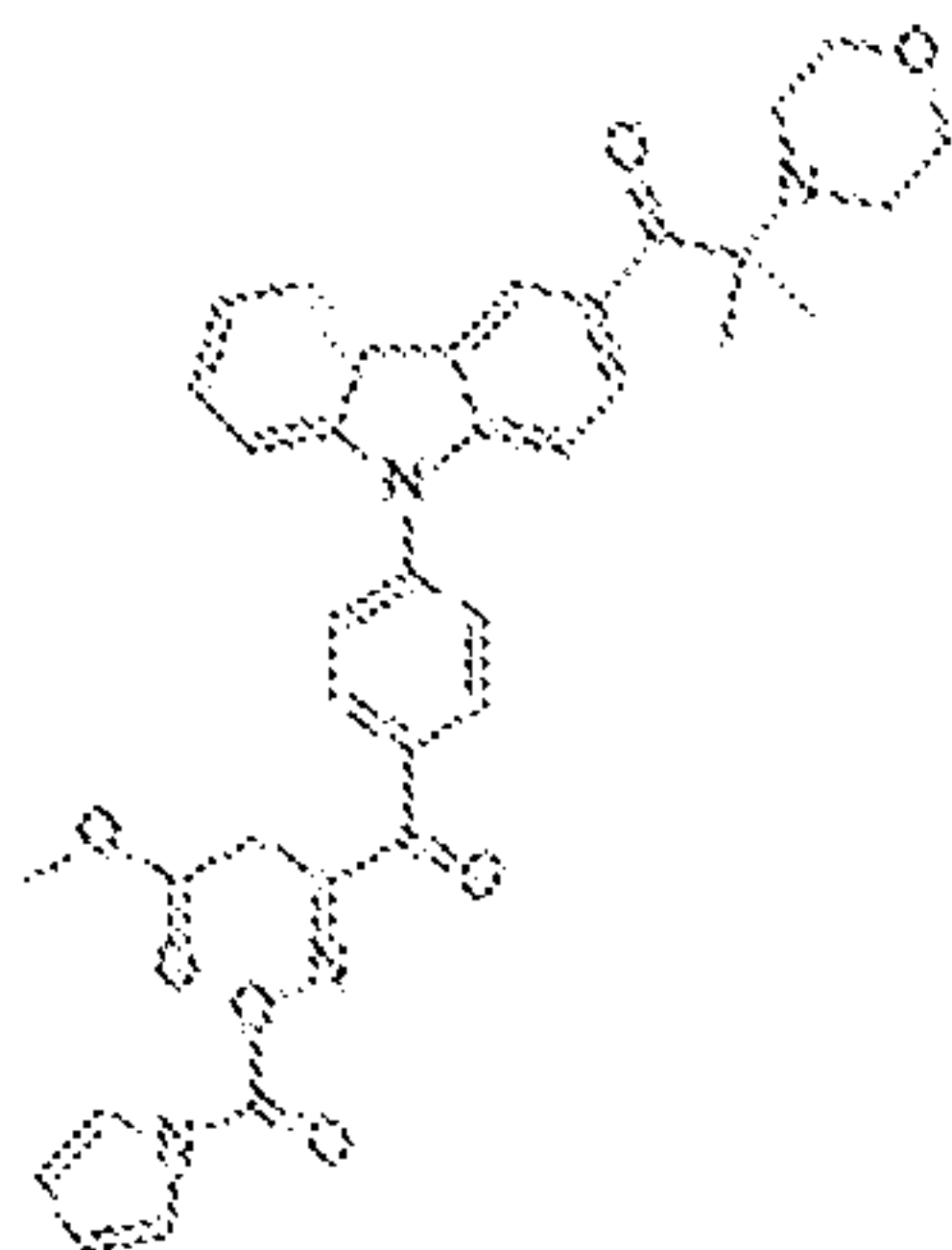
No. 38



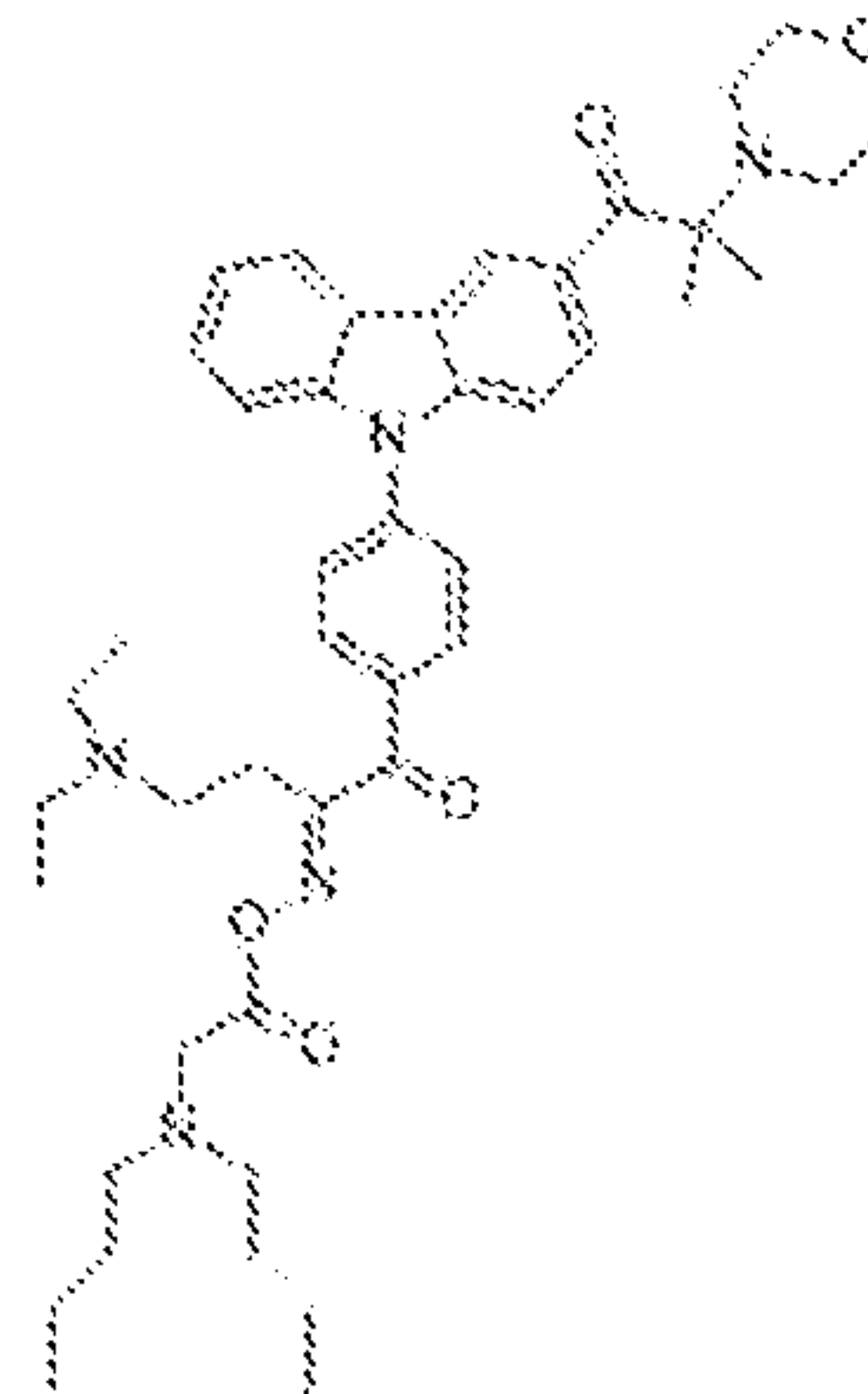
No. 39



No. 40

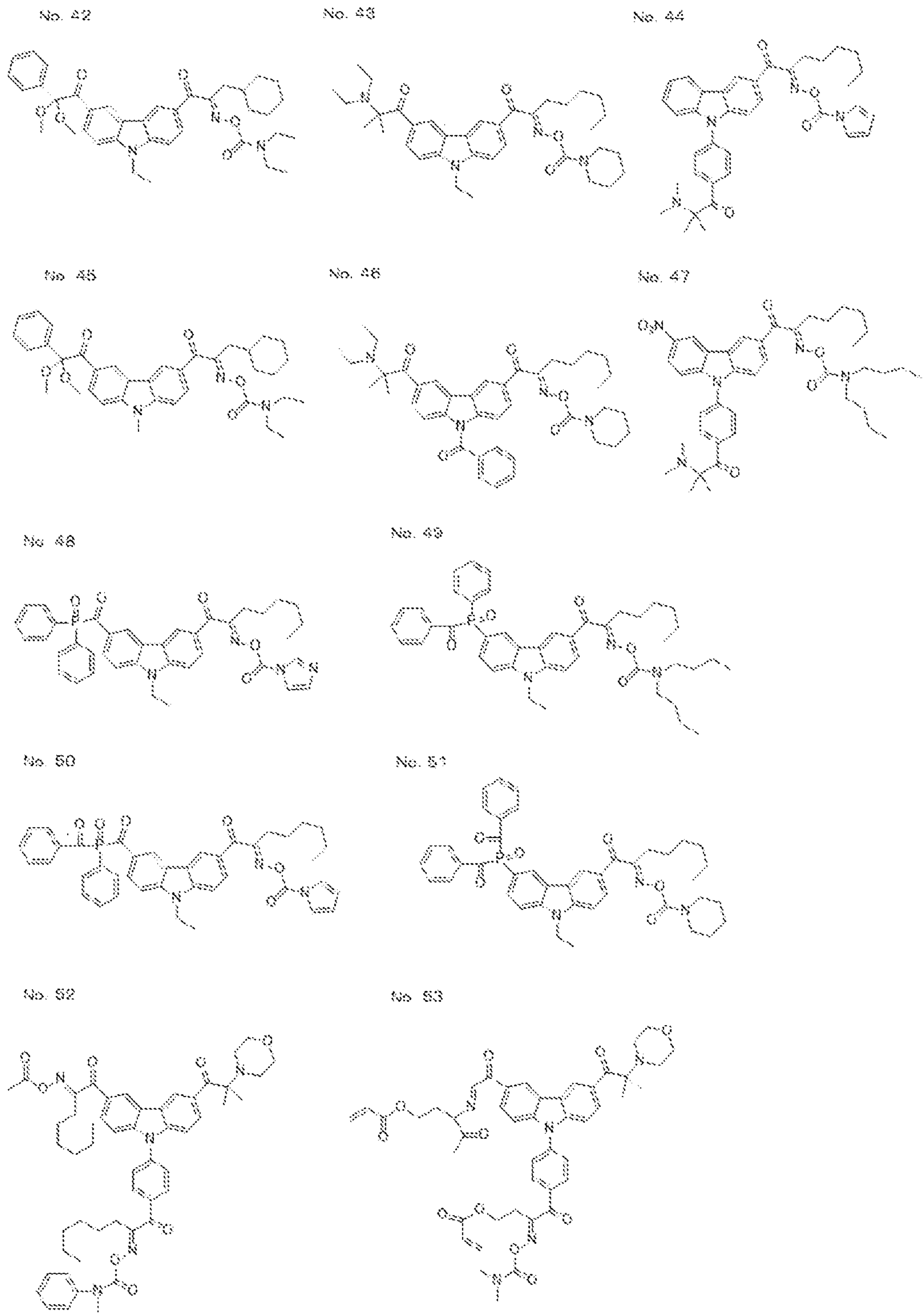


No. 41



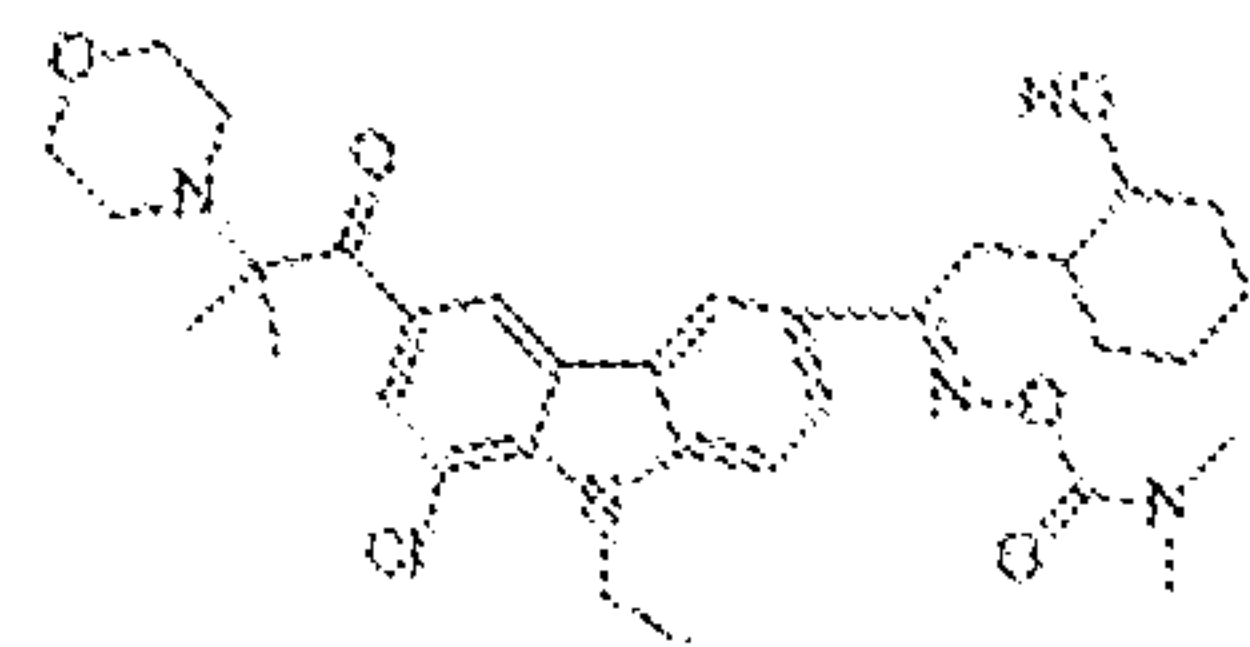
[0074]

[化8]

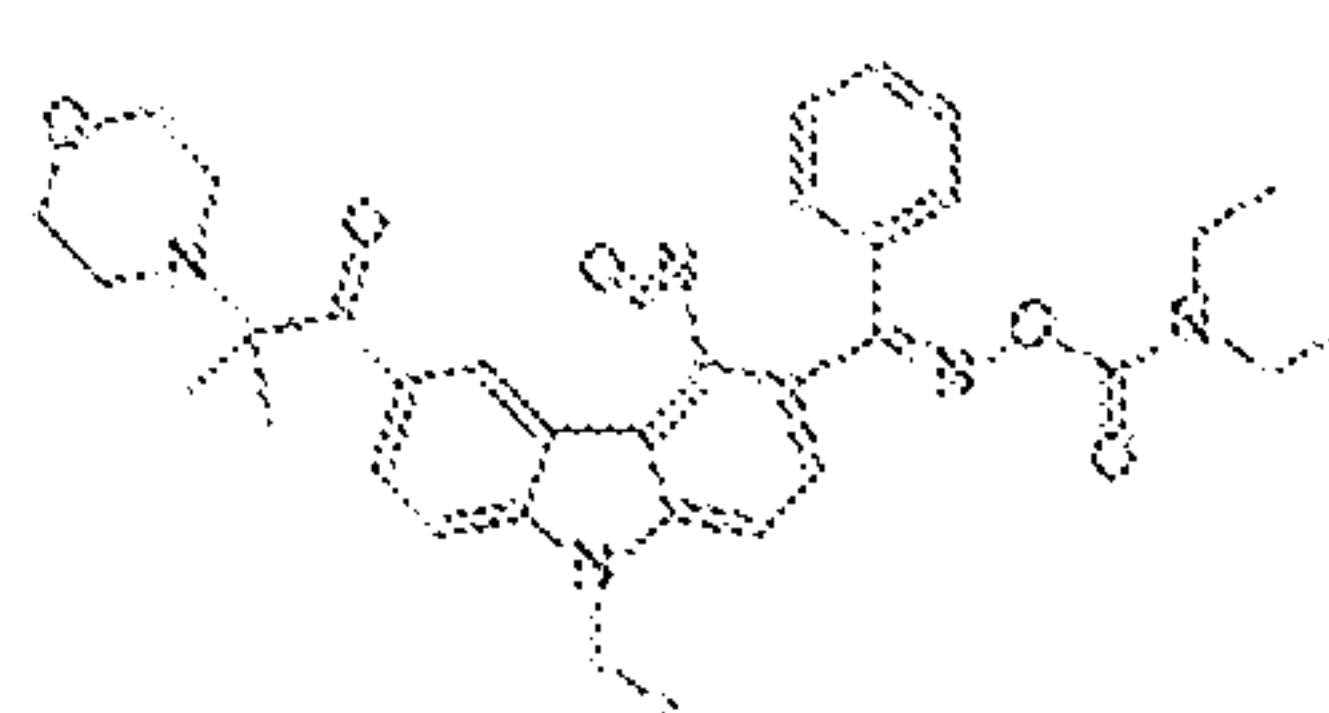


[化9]

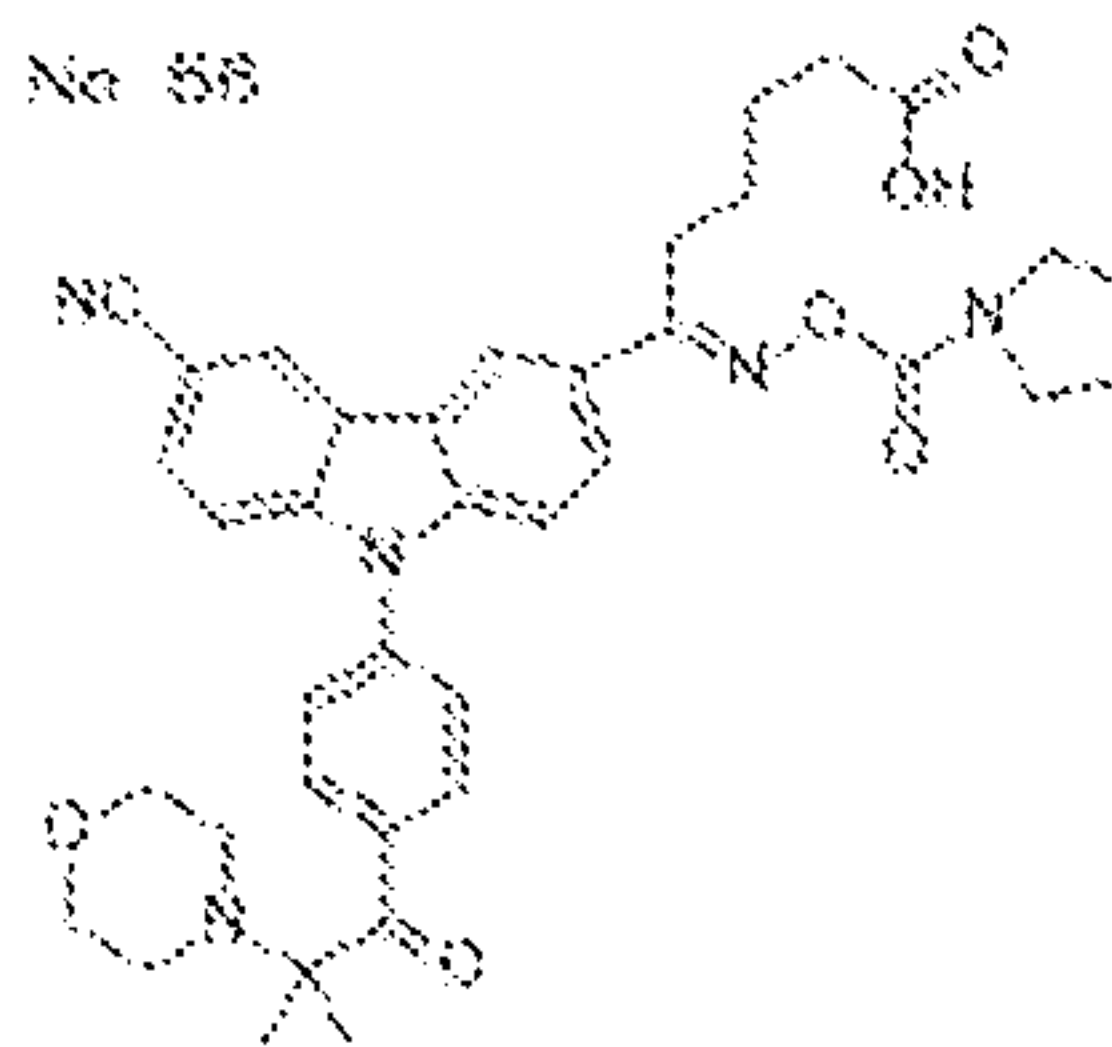
No. 54



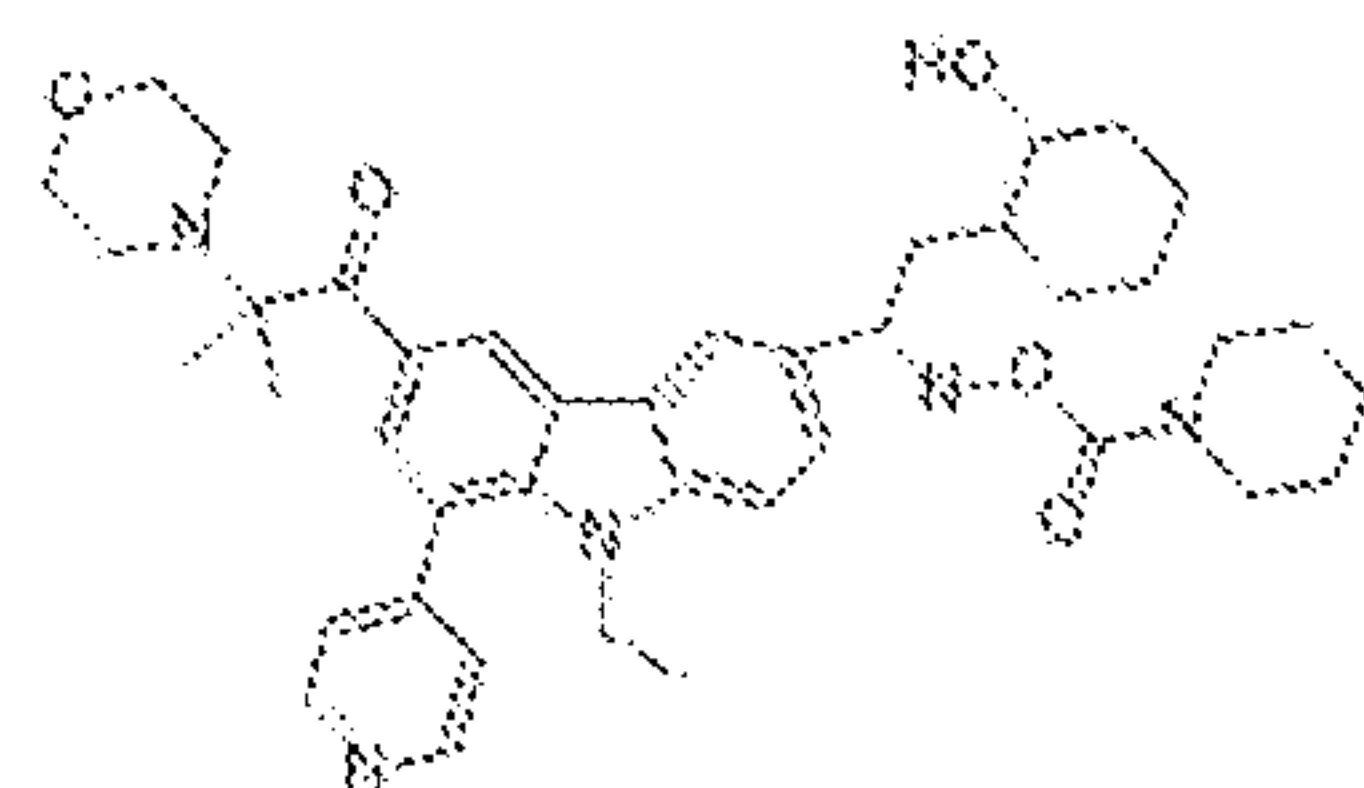
No. 55



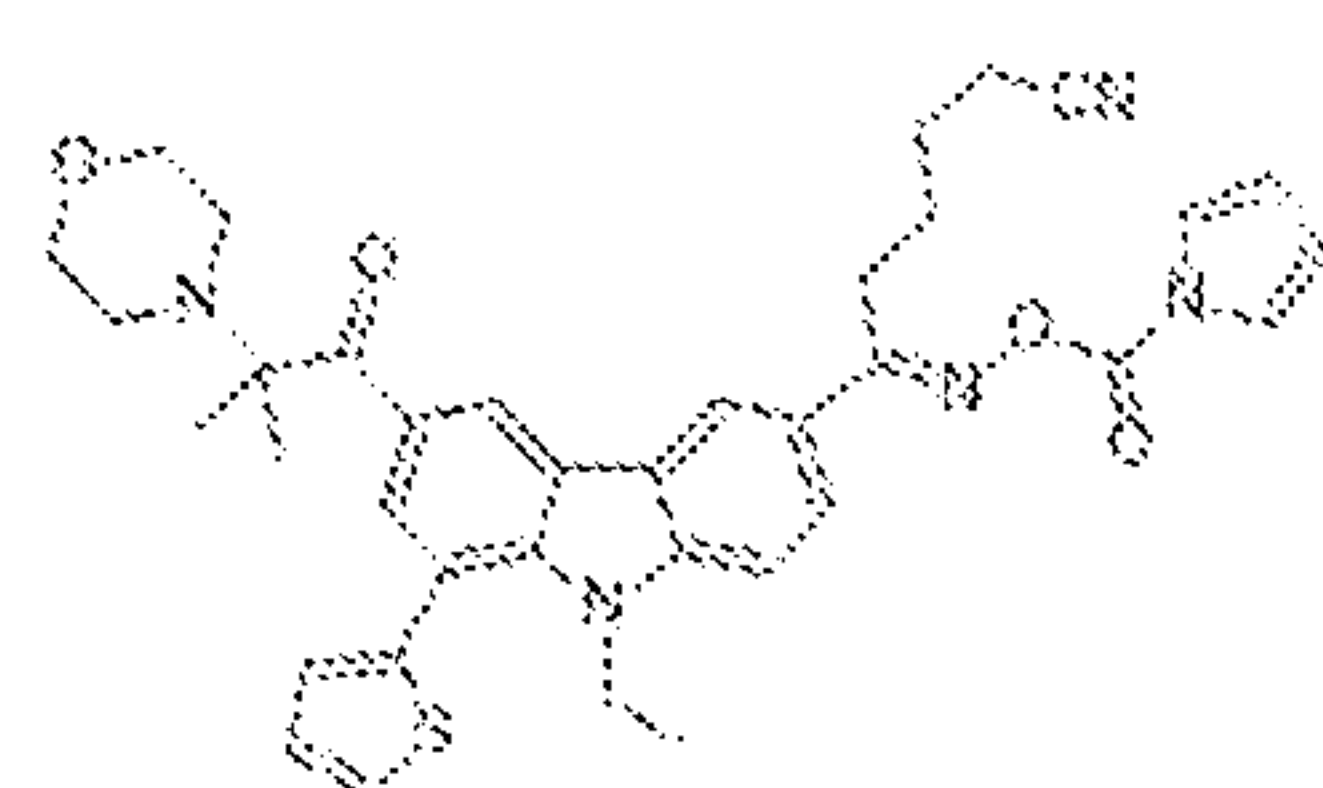
No. 56



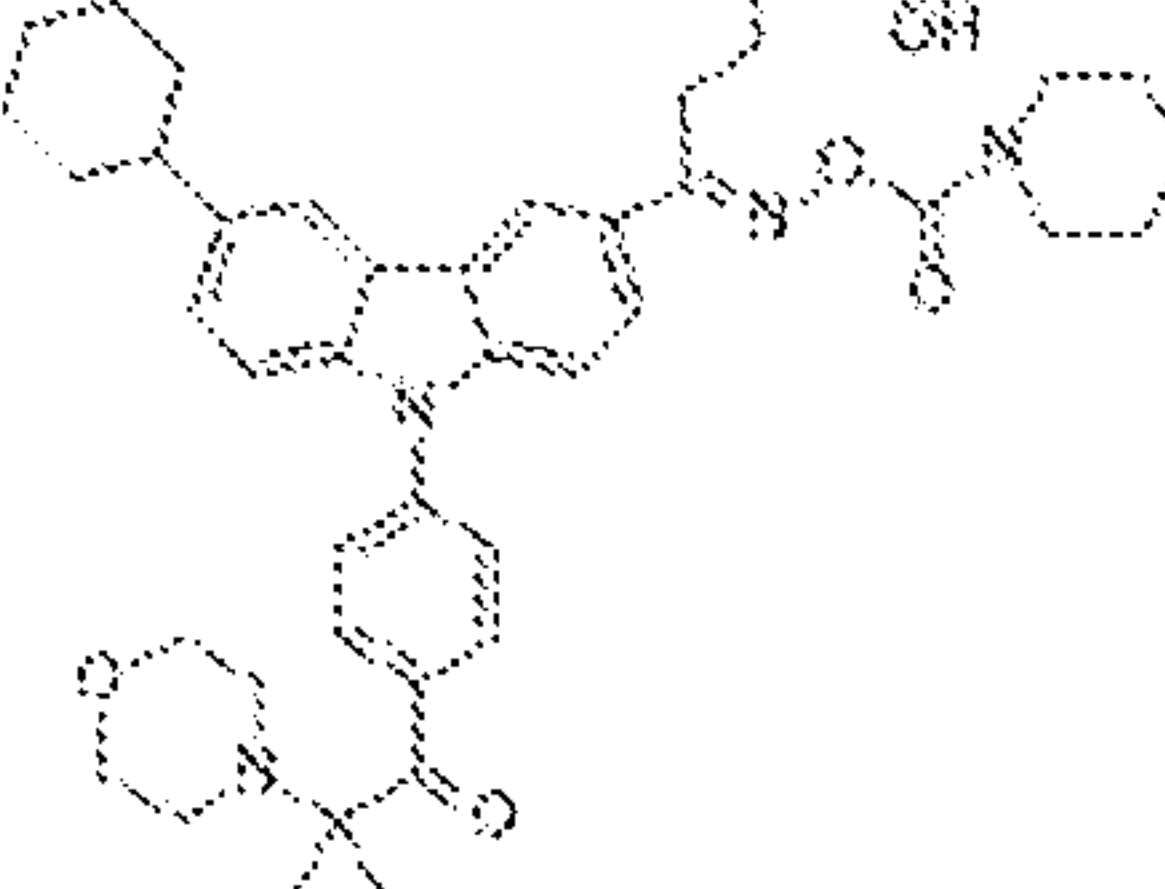
No. 57



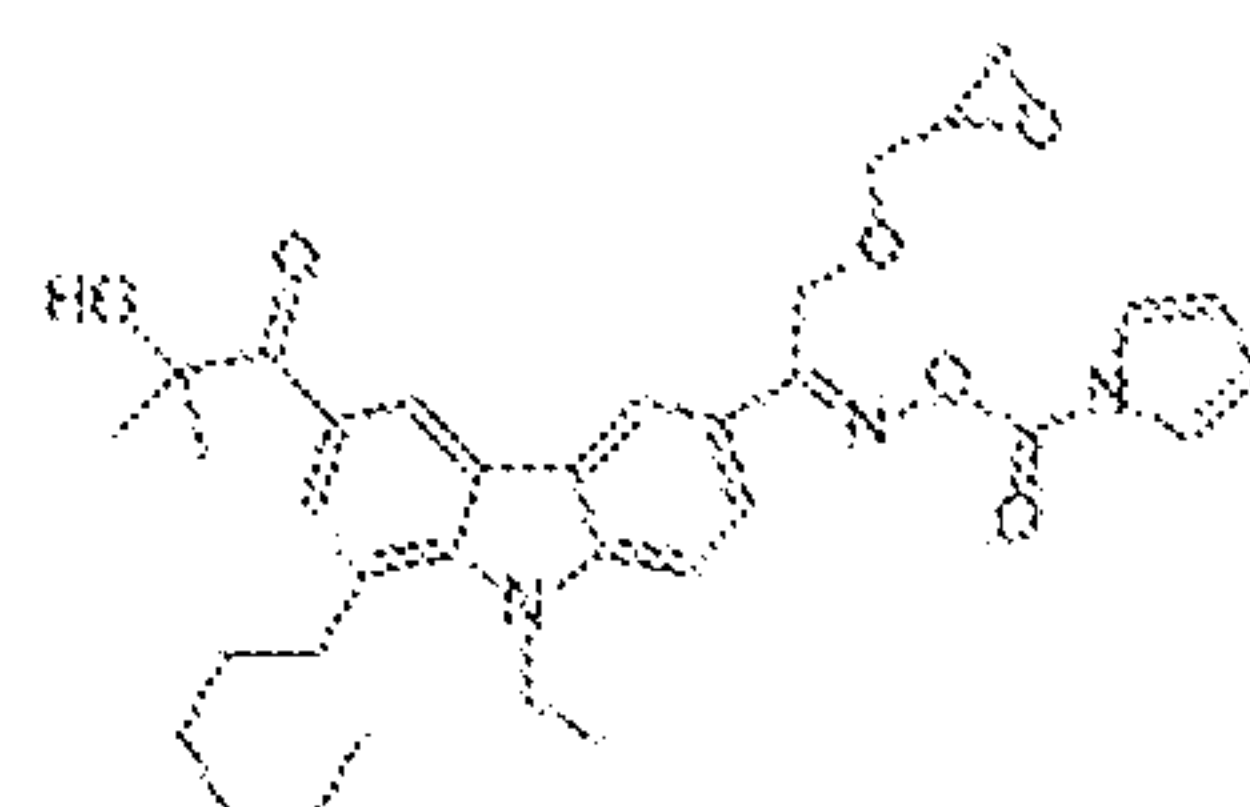
No. 58



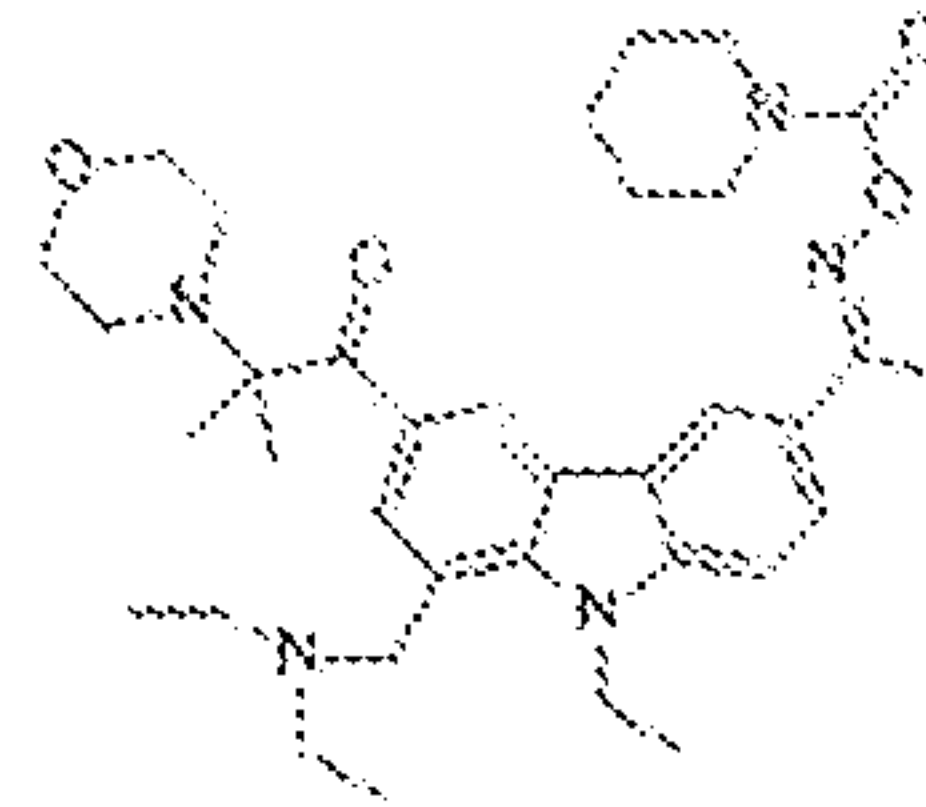
No. 59



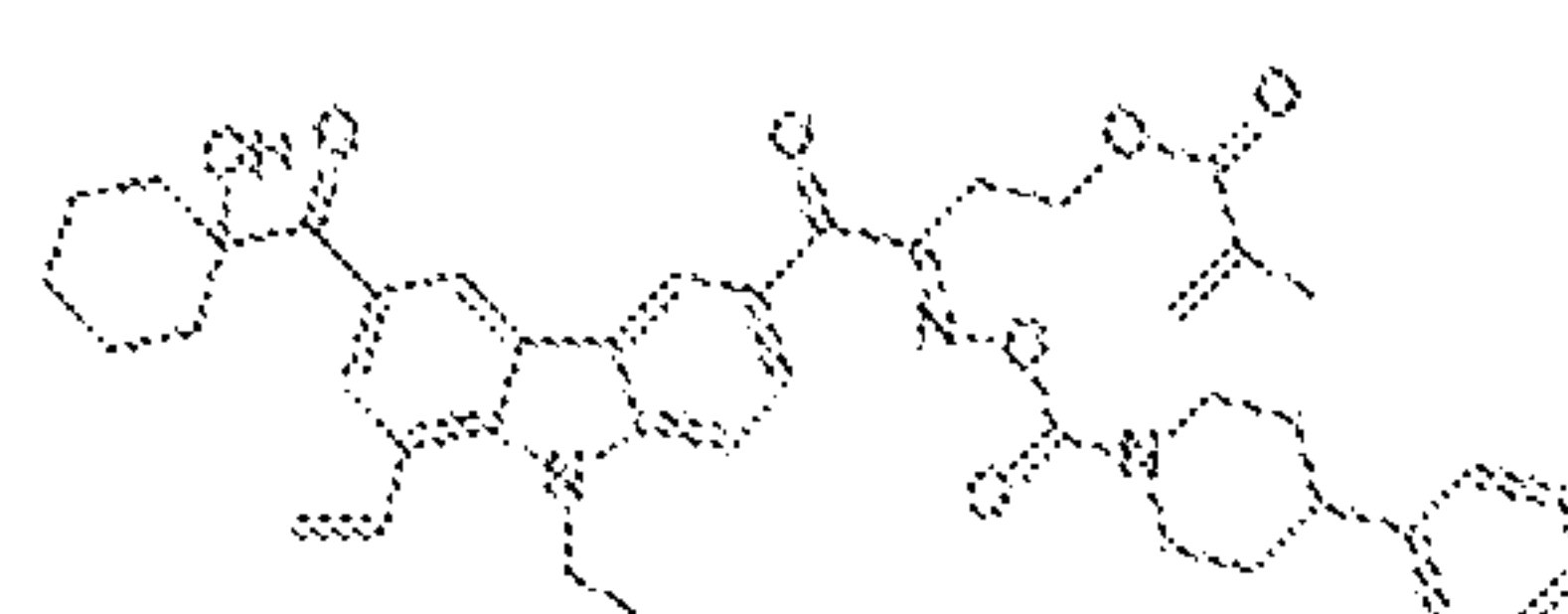
No. 60



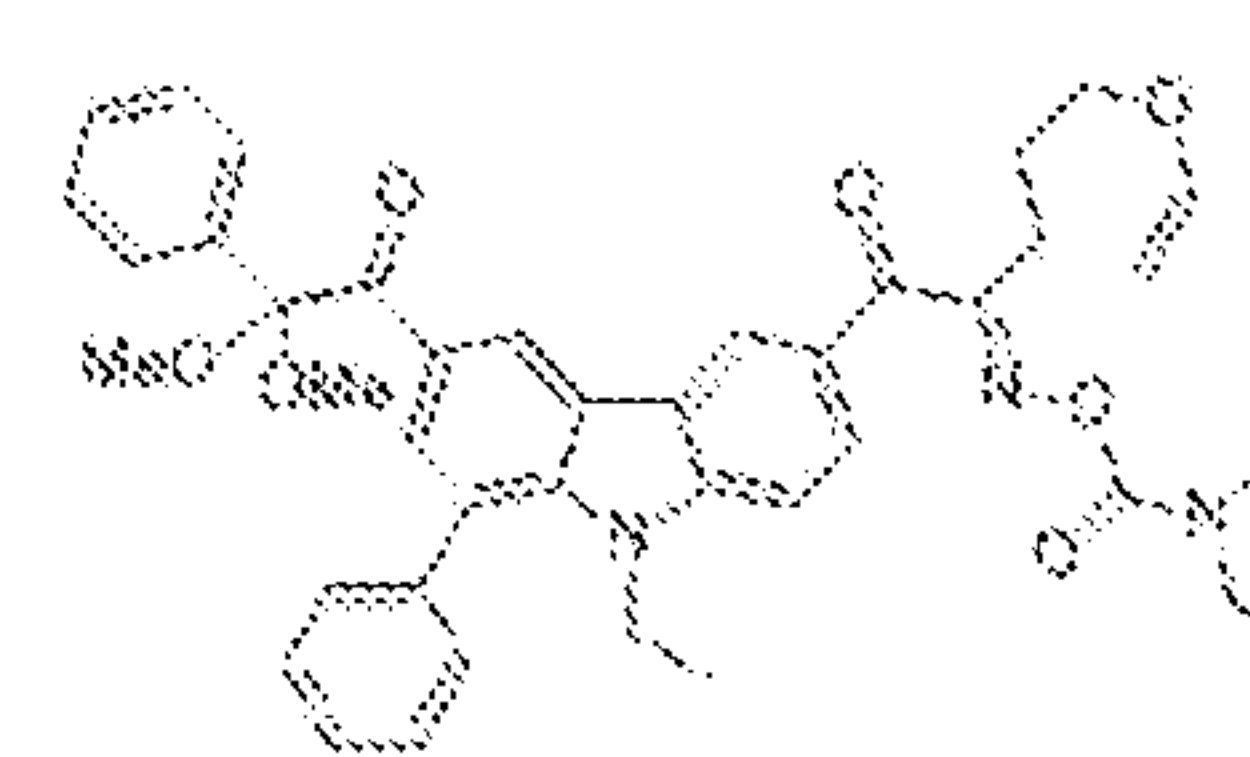
No. 61



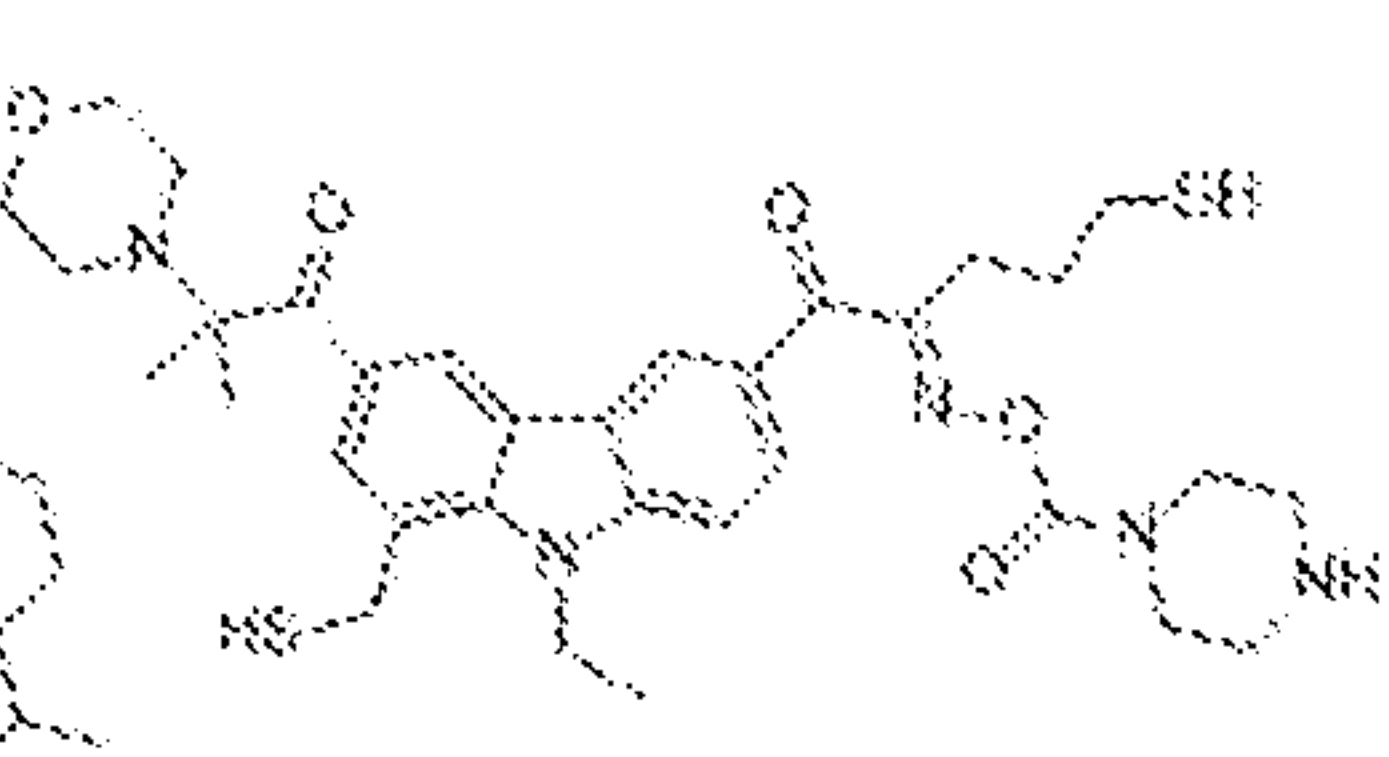
No. 62



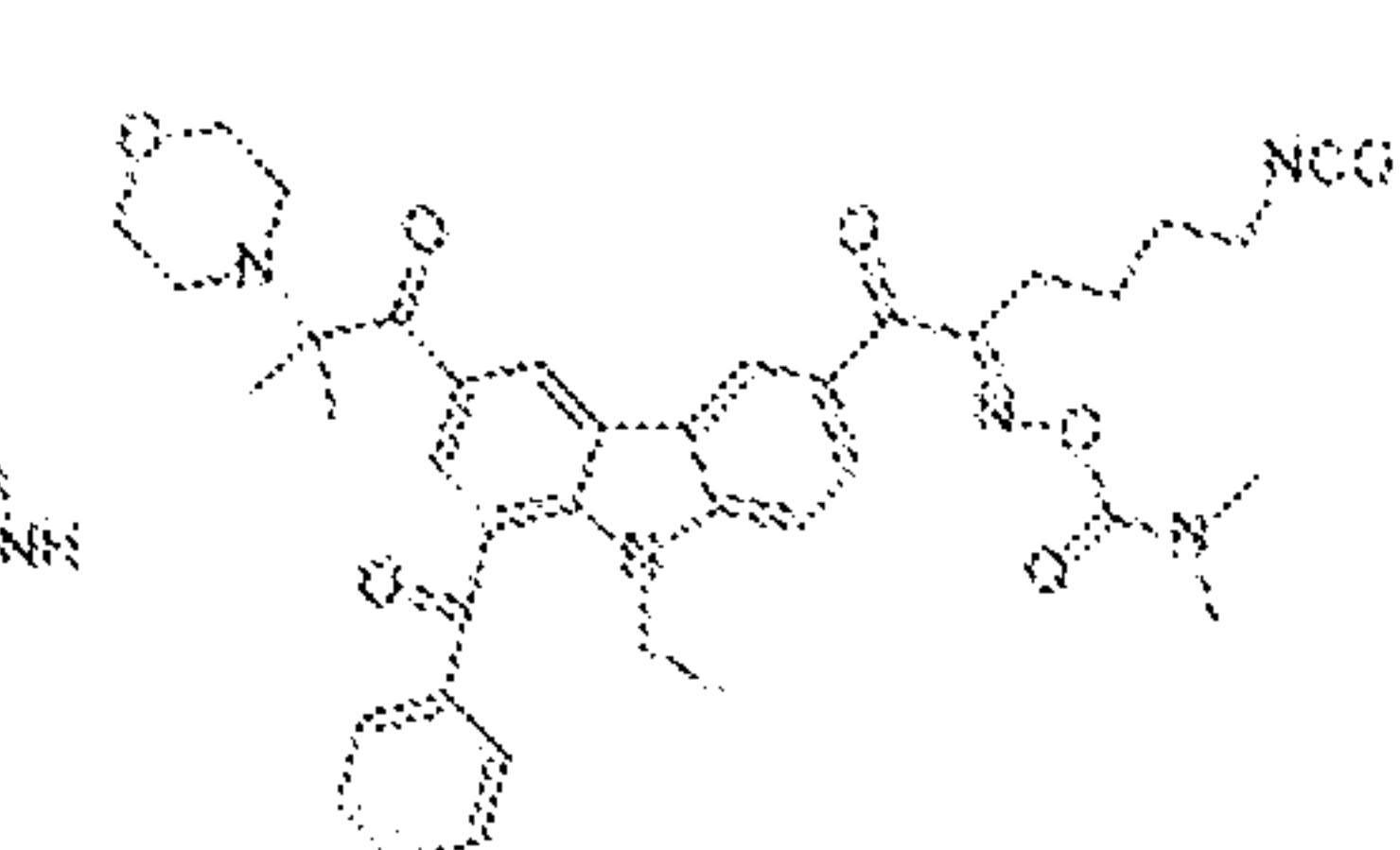
No. 63



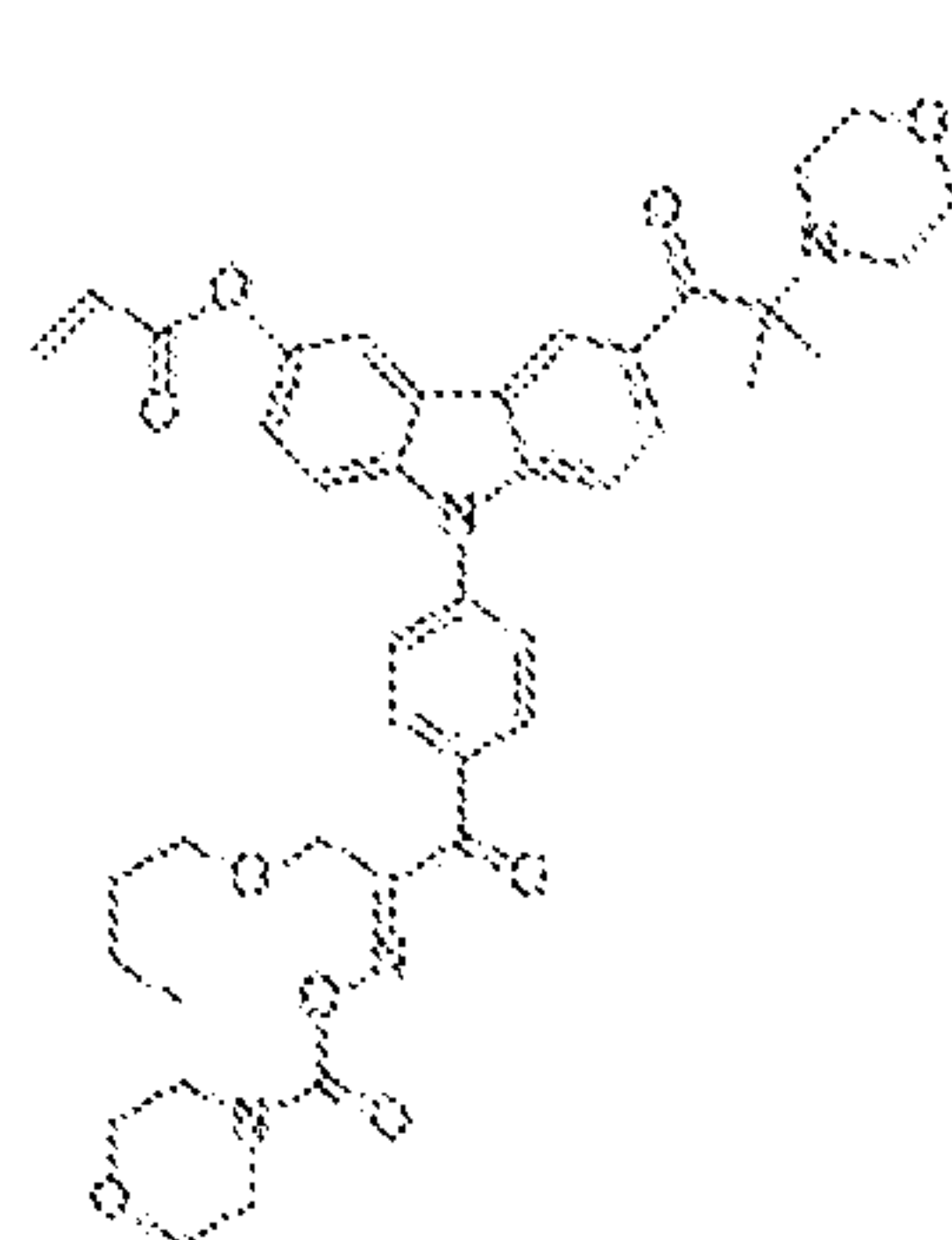
No. 64



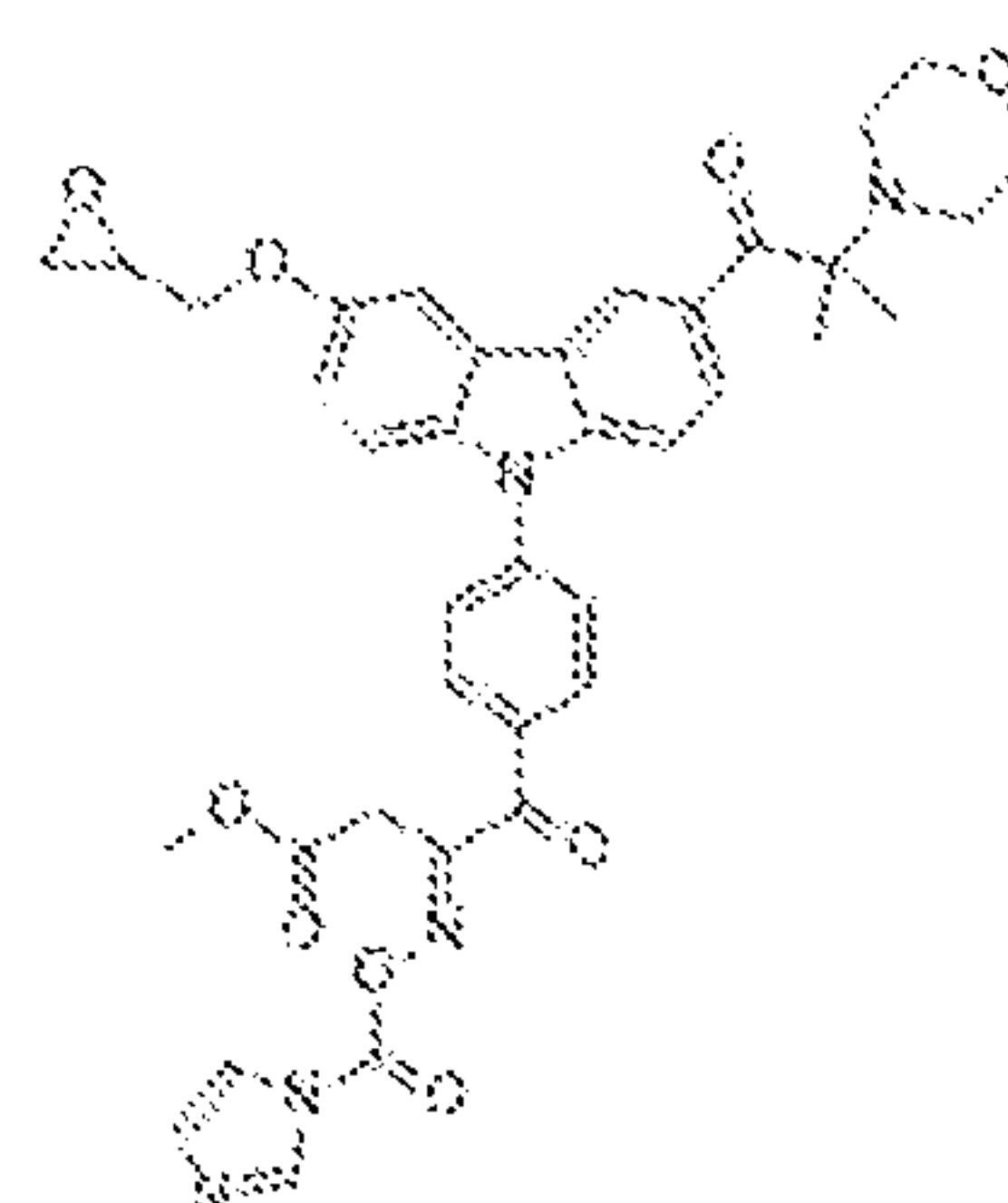
No. 65



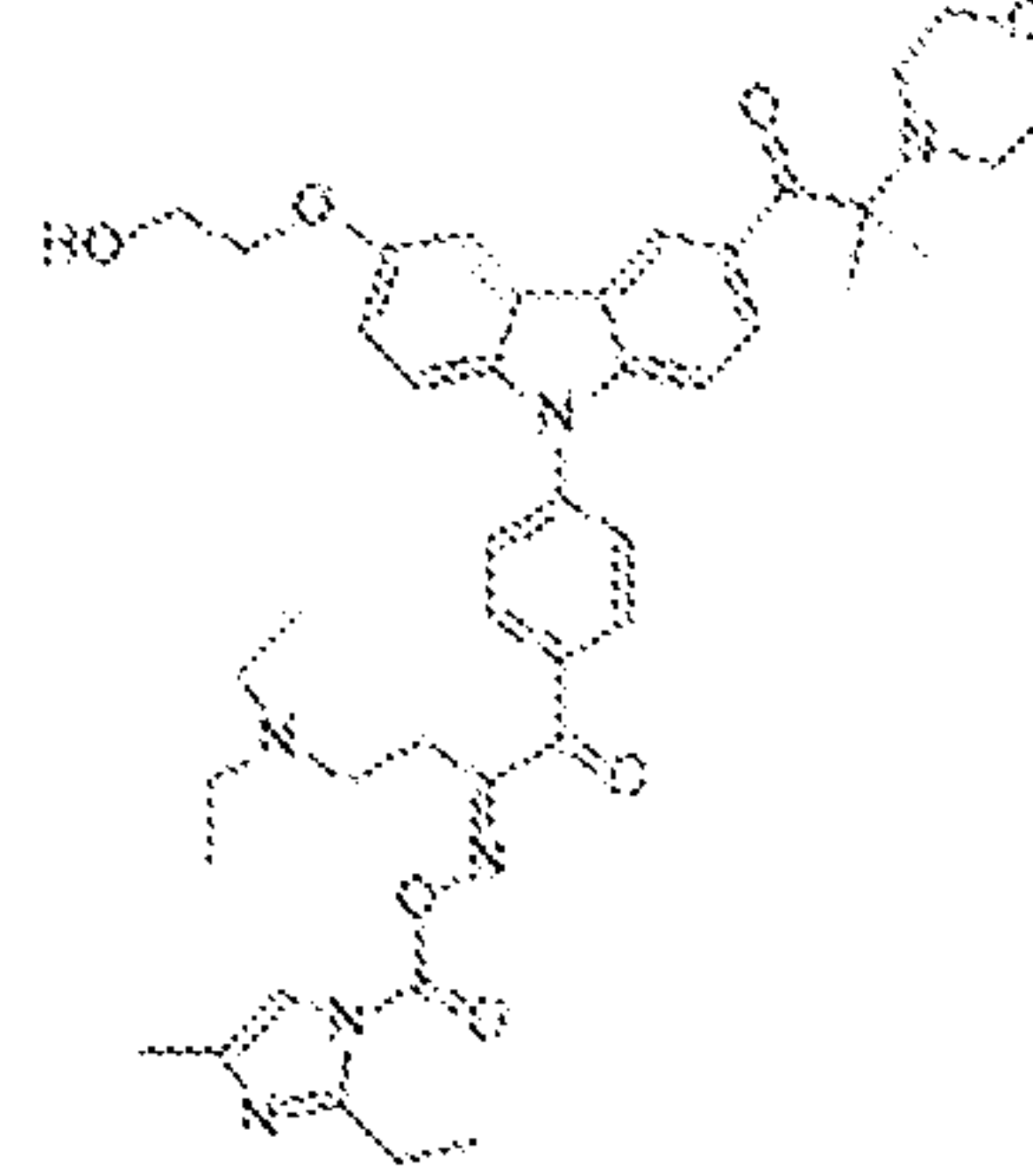
No. 66



No. 67



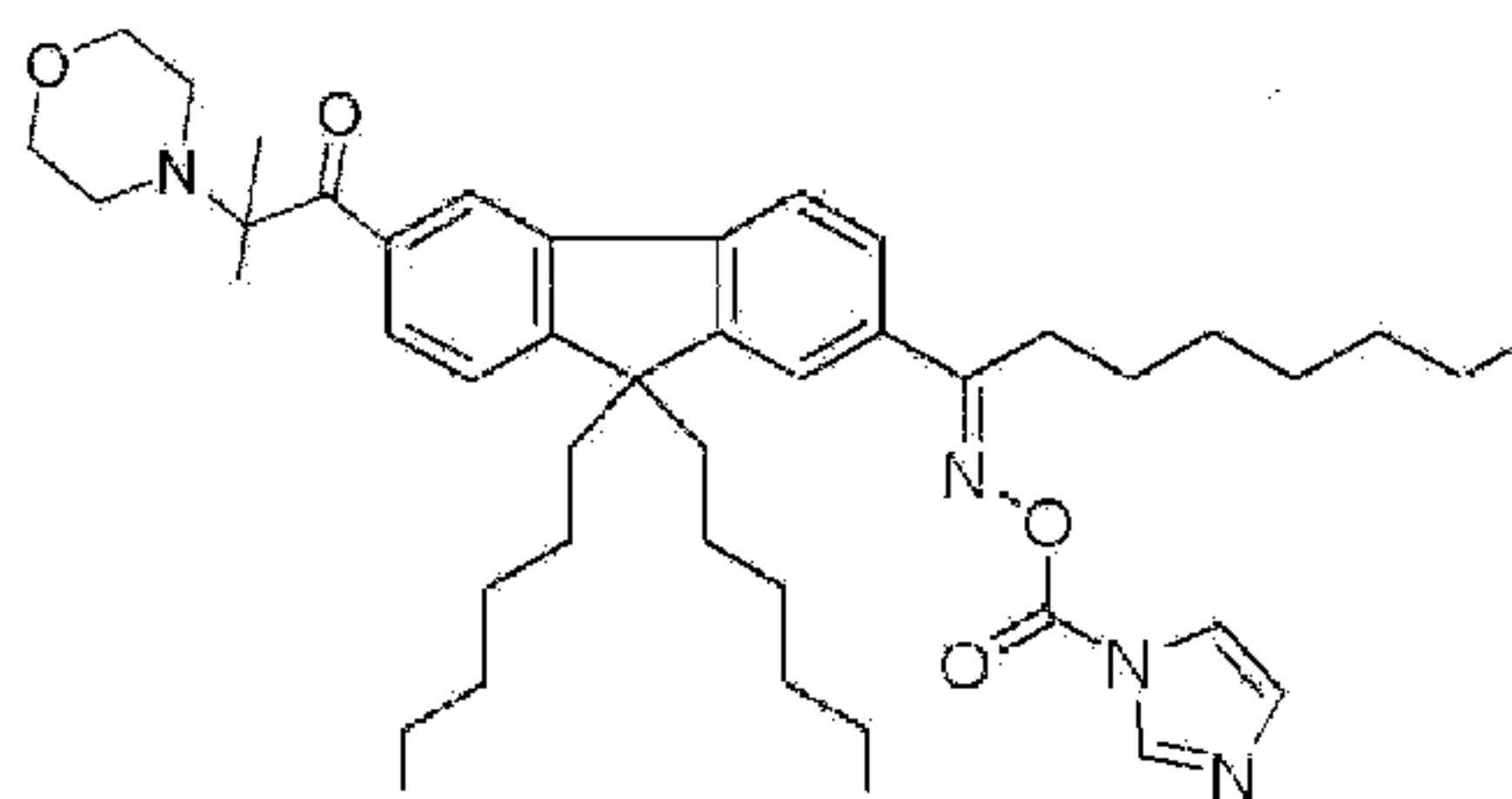
No. 68



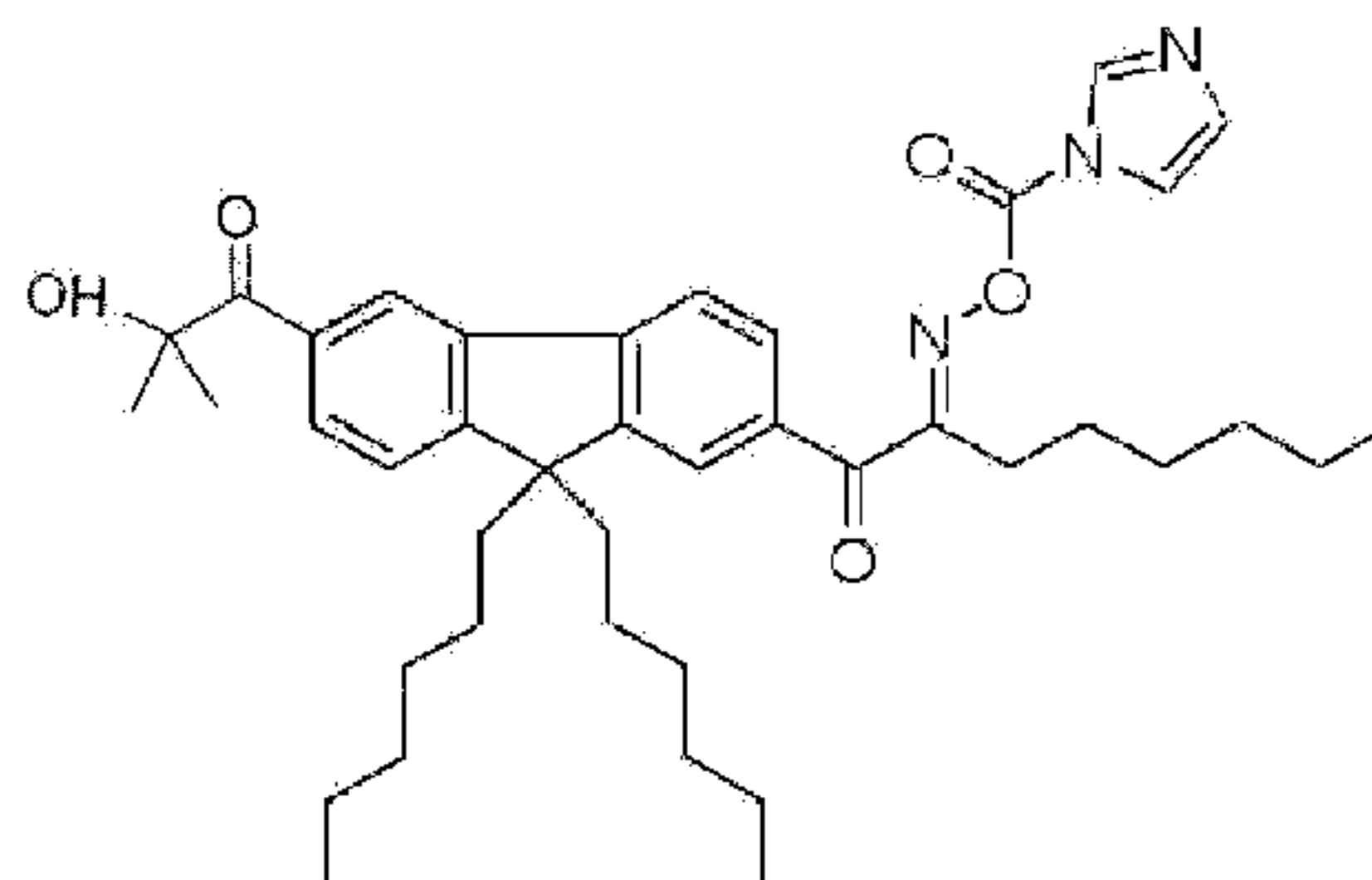
[0076]

[化10]

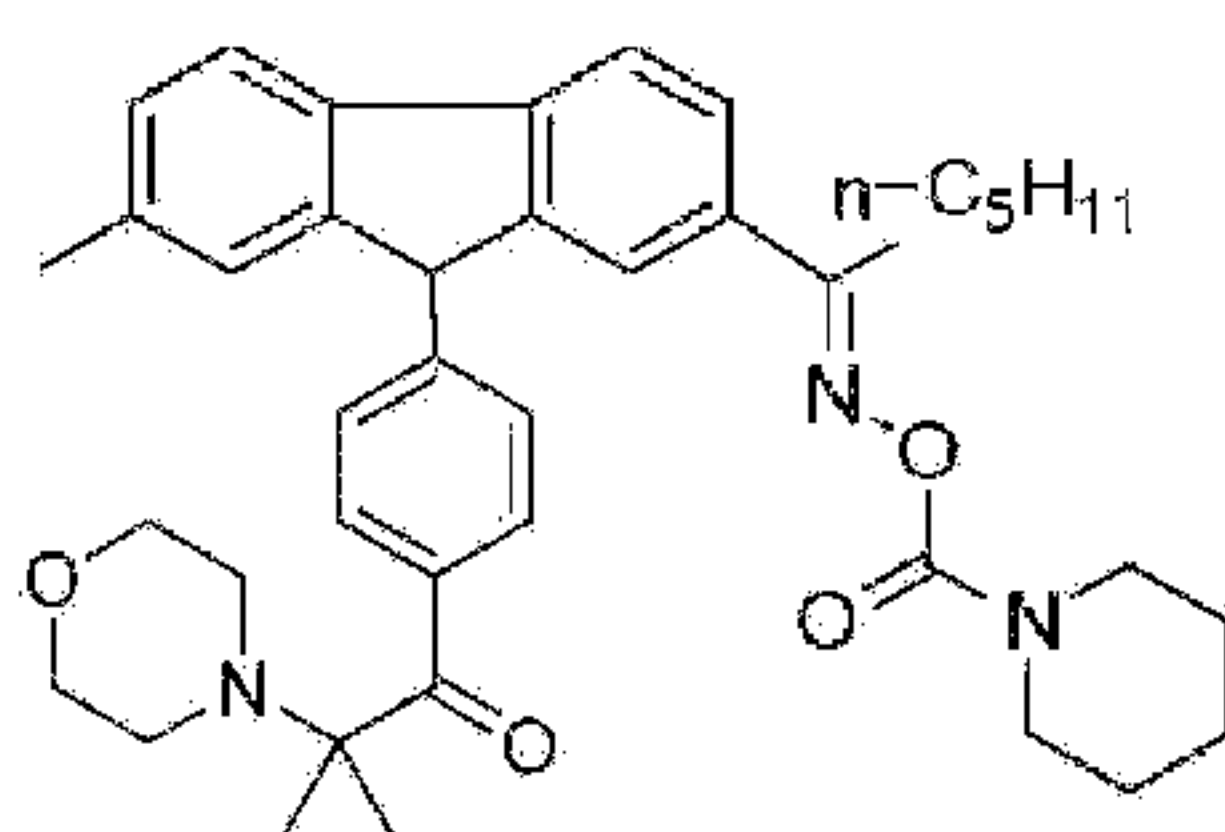
No. 99



No.100



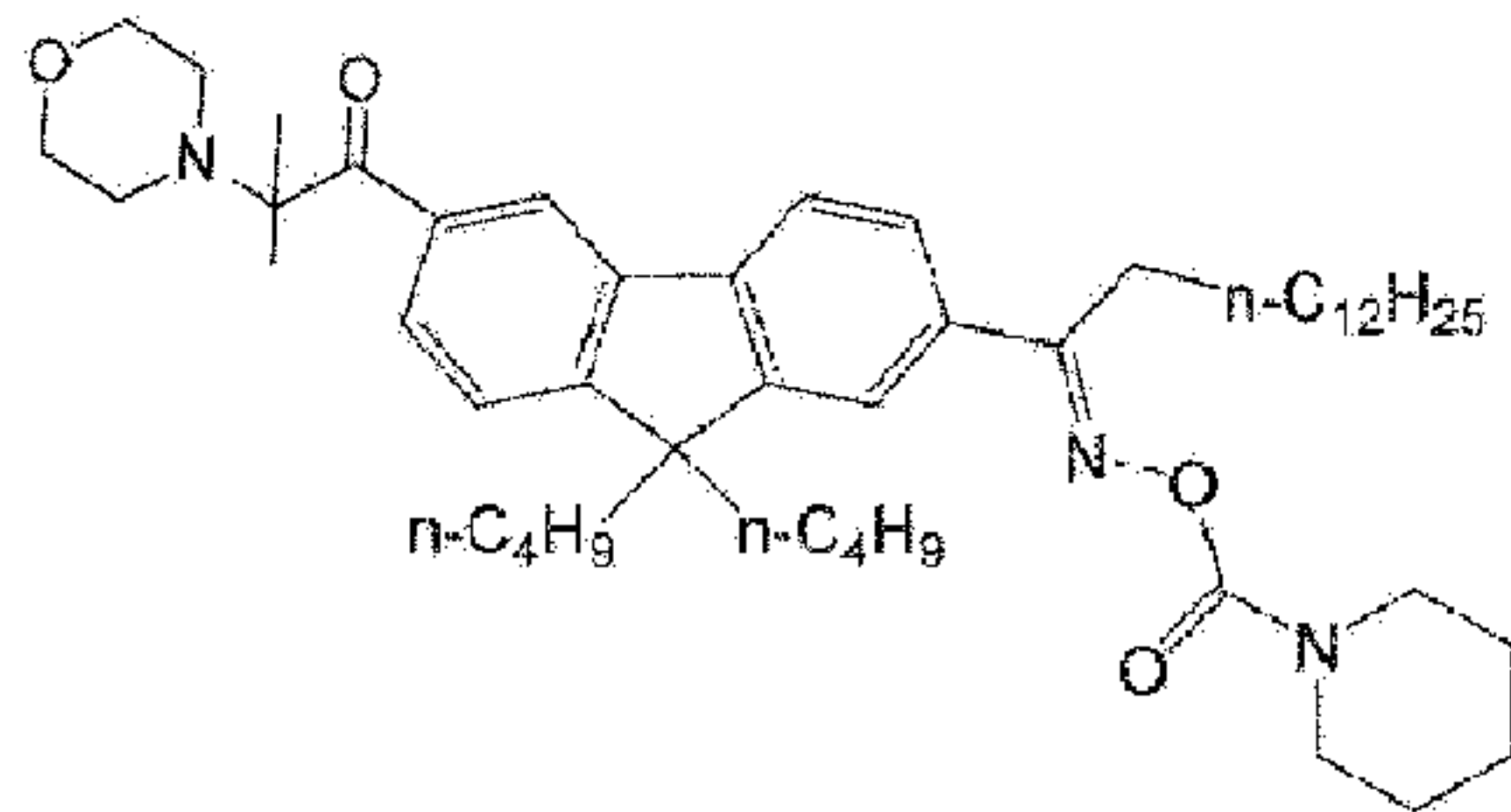
No. 101



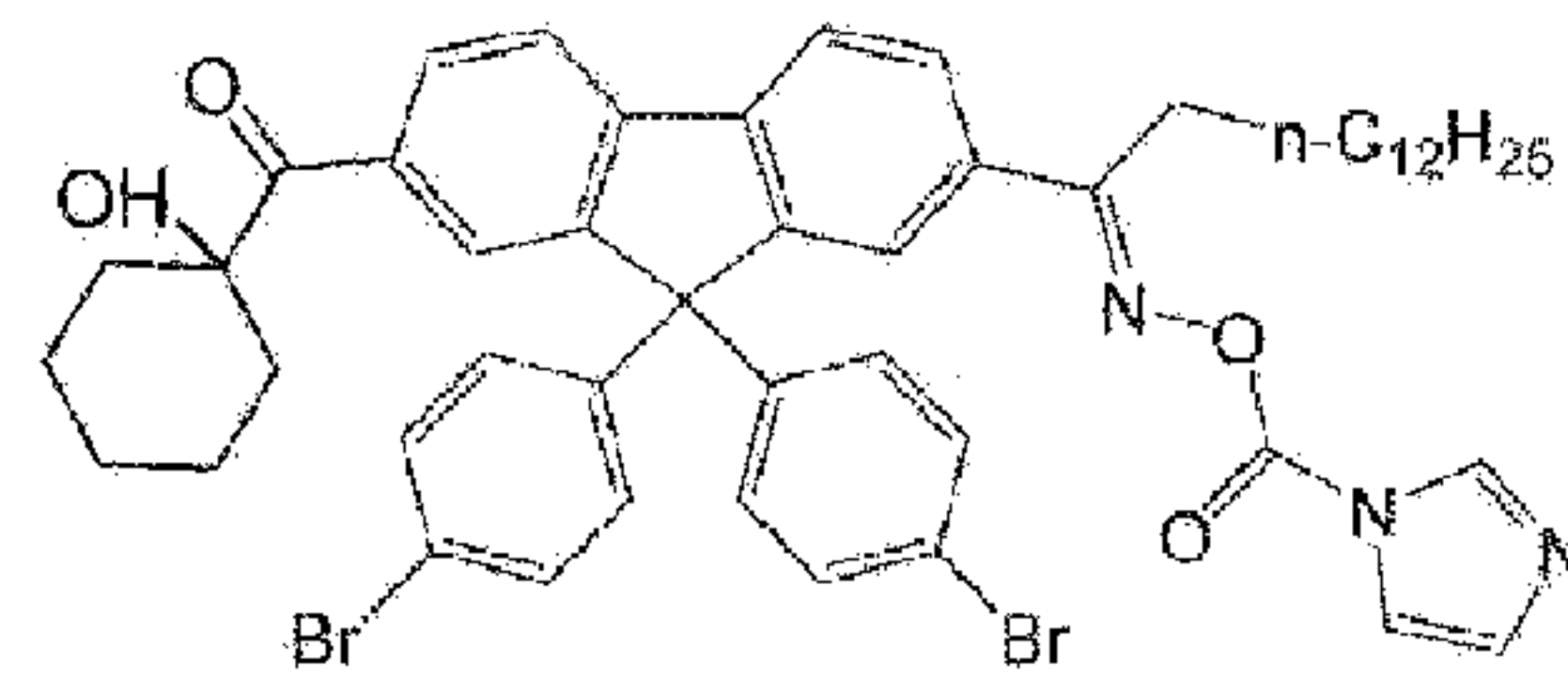
[0077]

[化11]

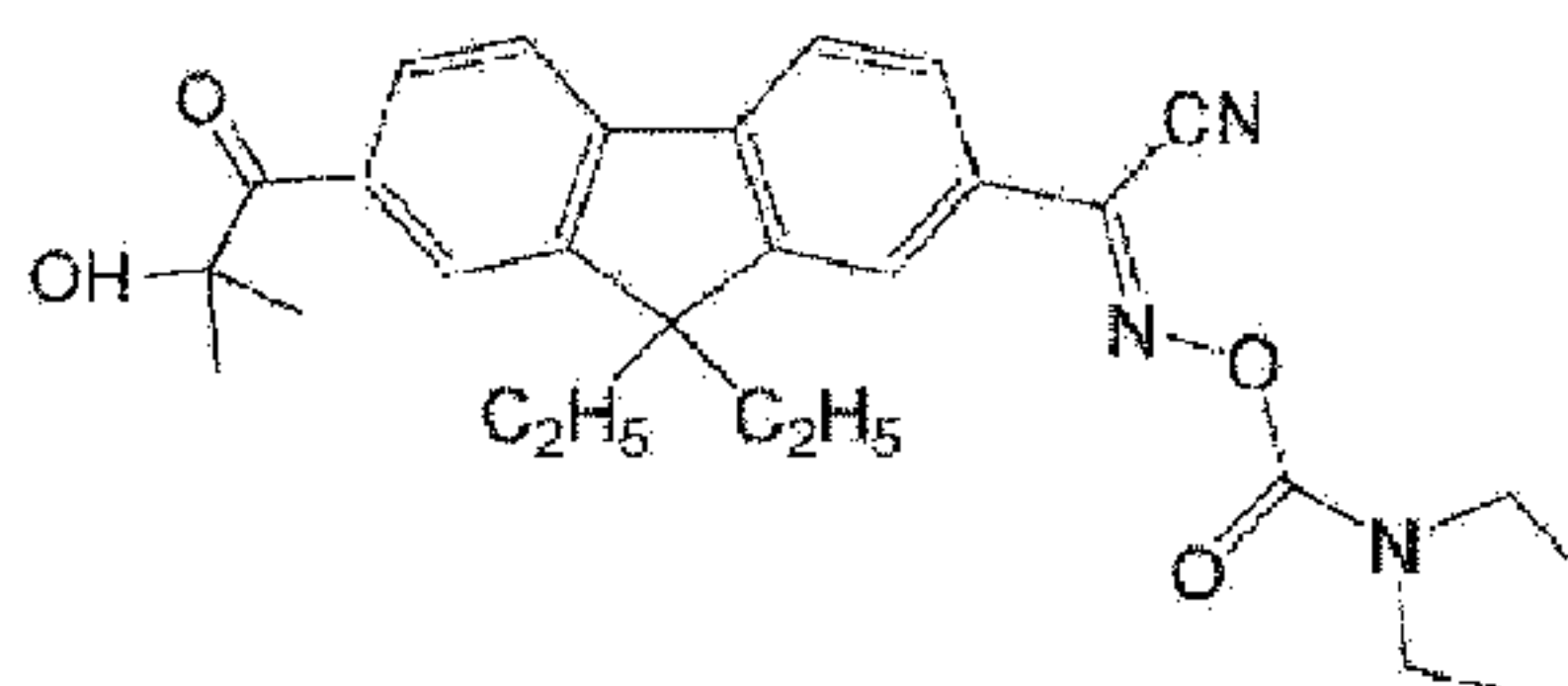
No.102



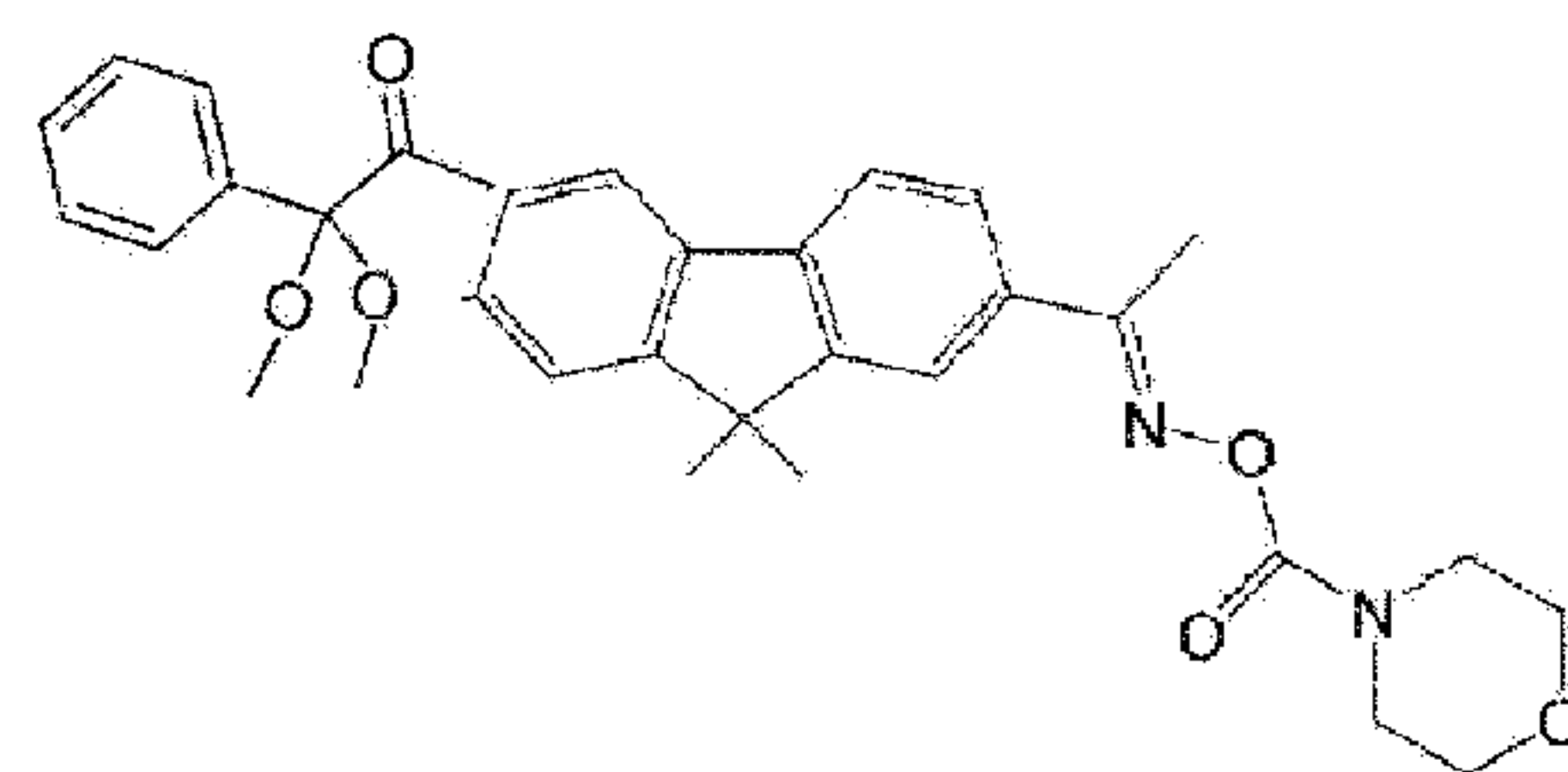
No.103



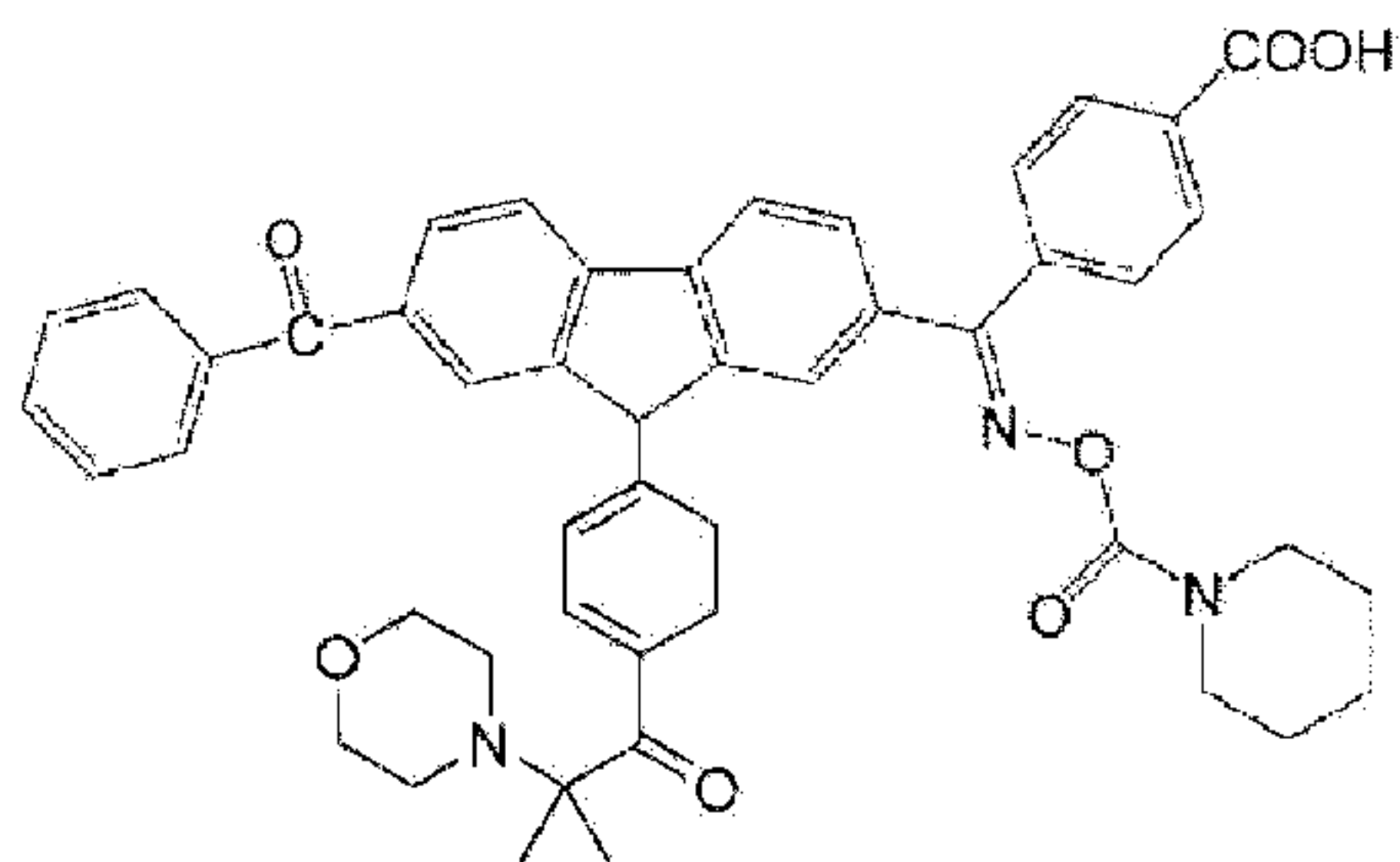
No.104



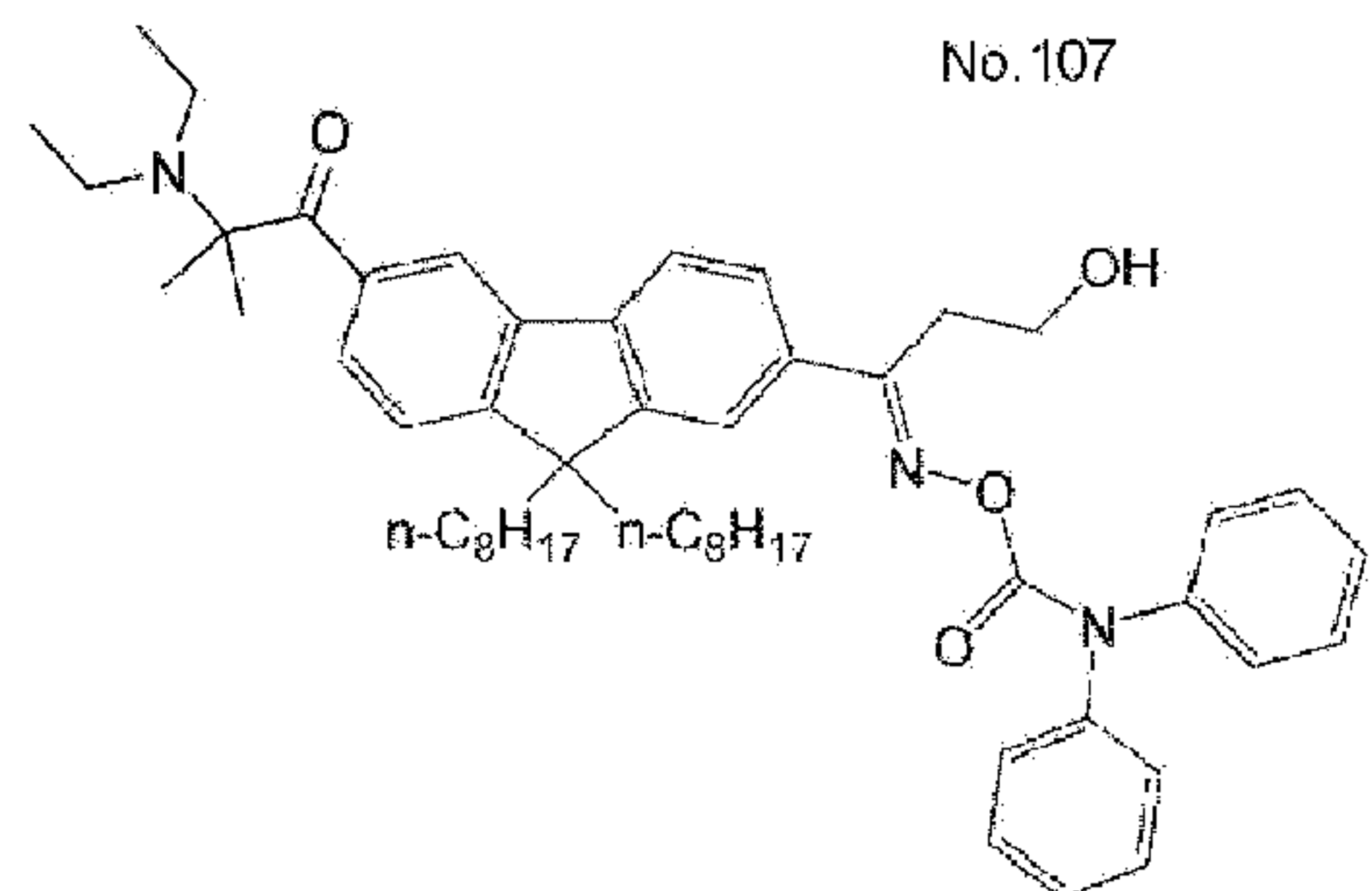
No.105



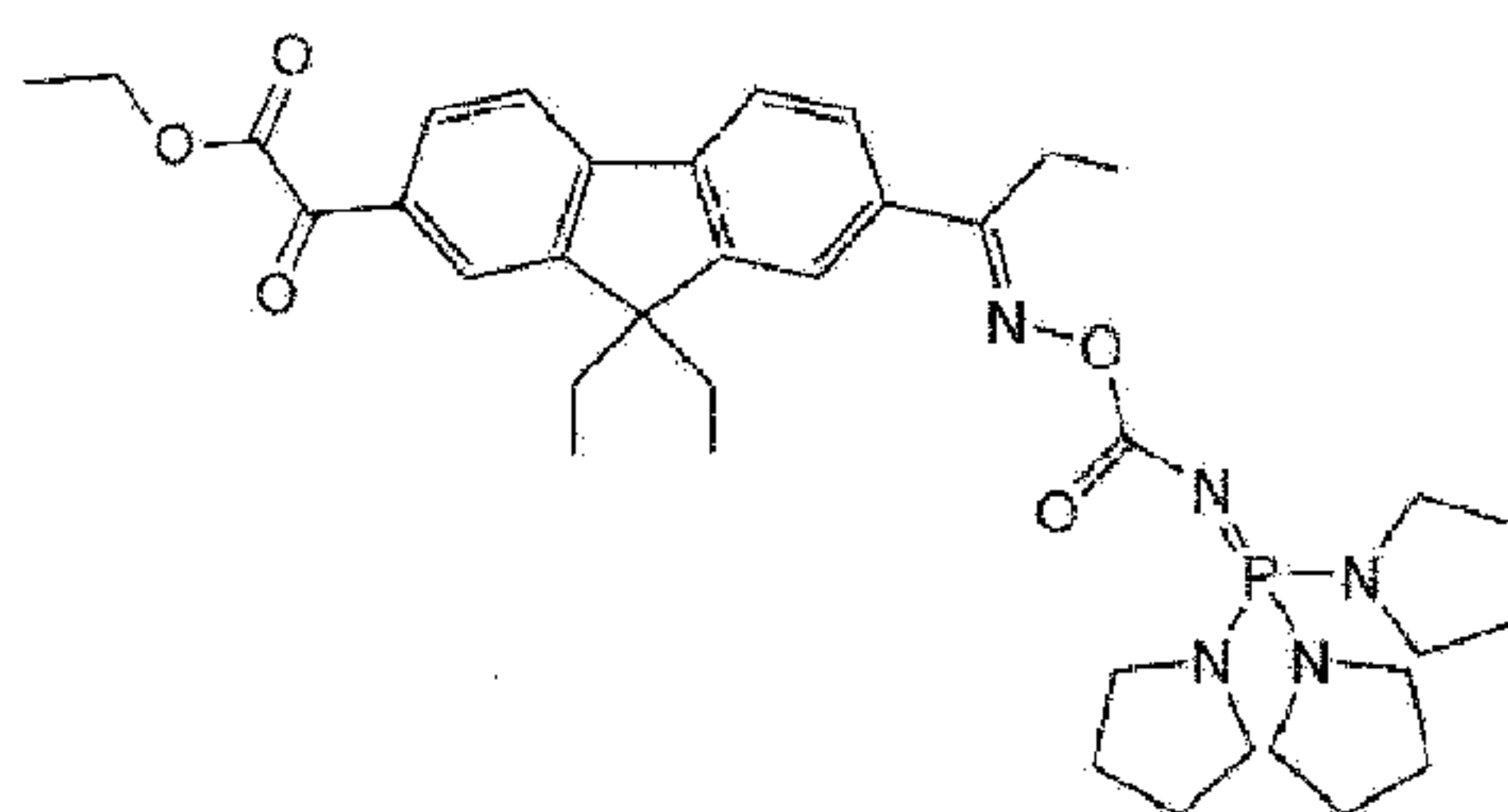
No.106



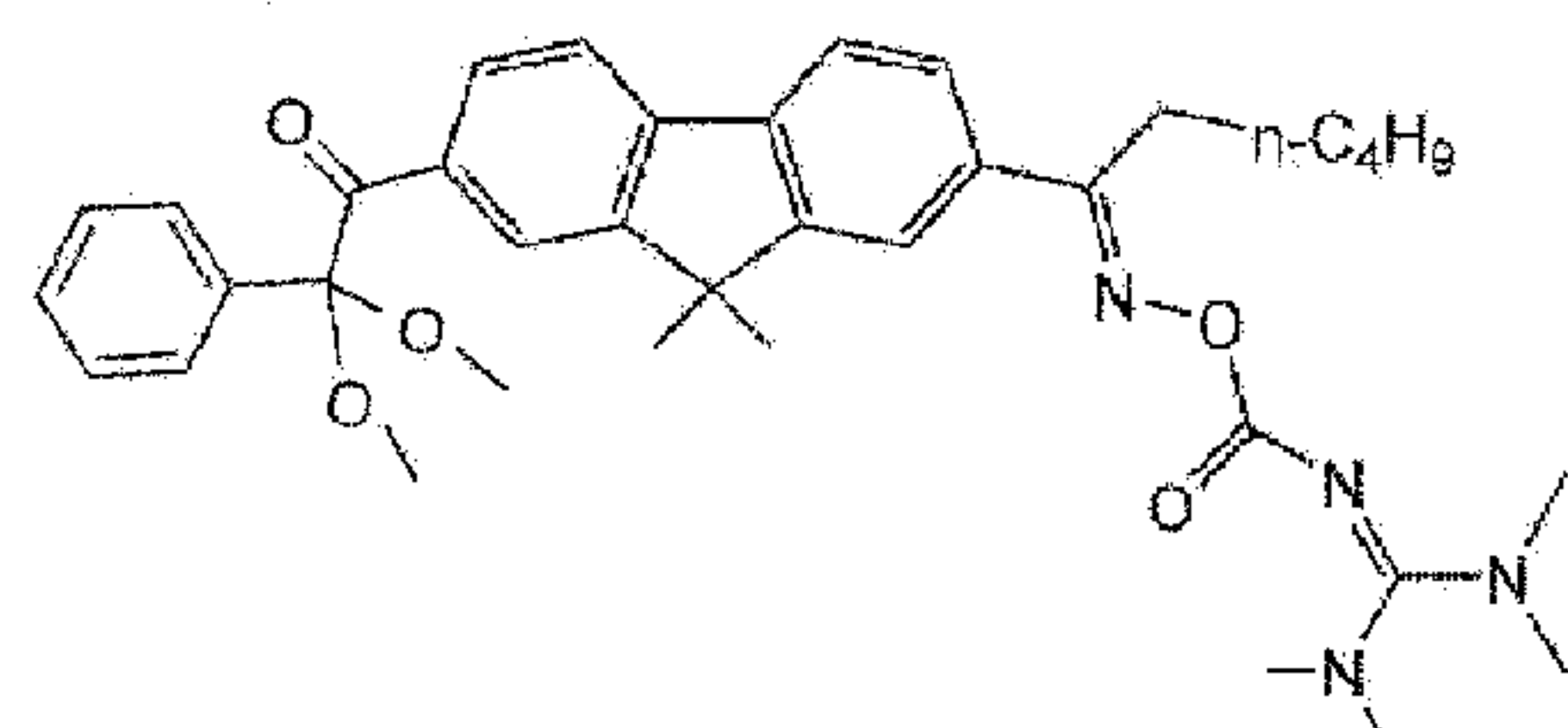
No.107



No.108



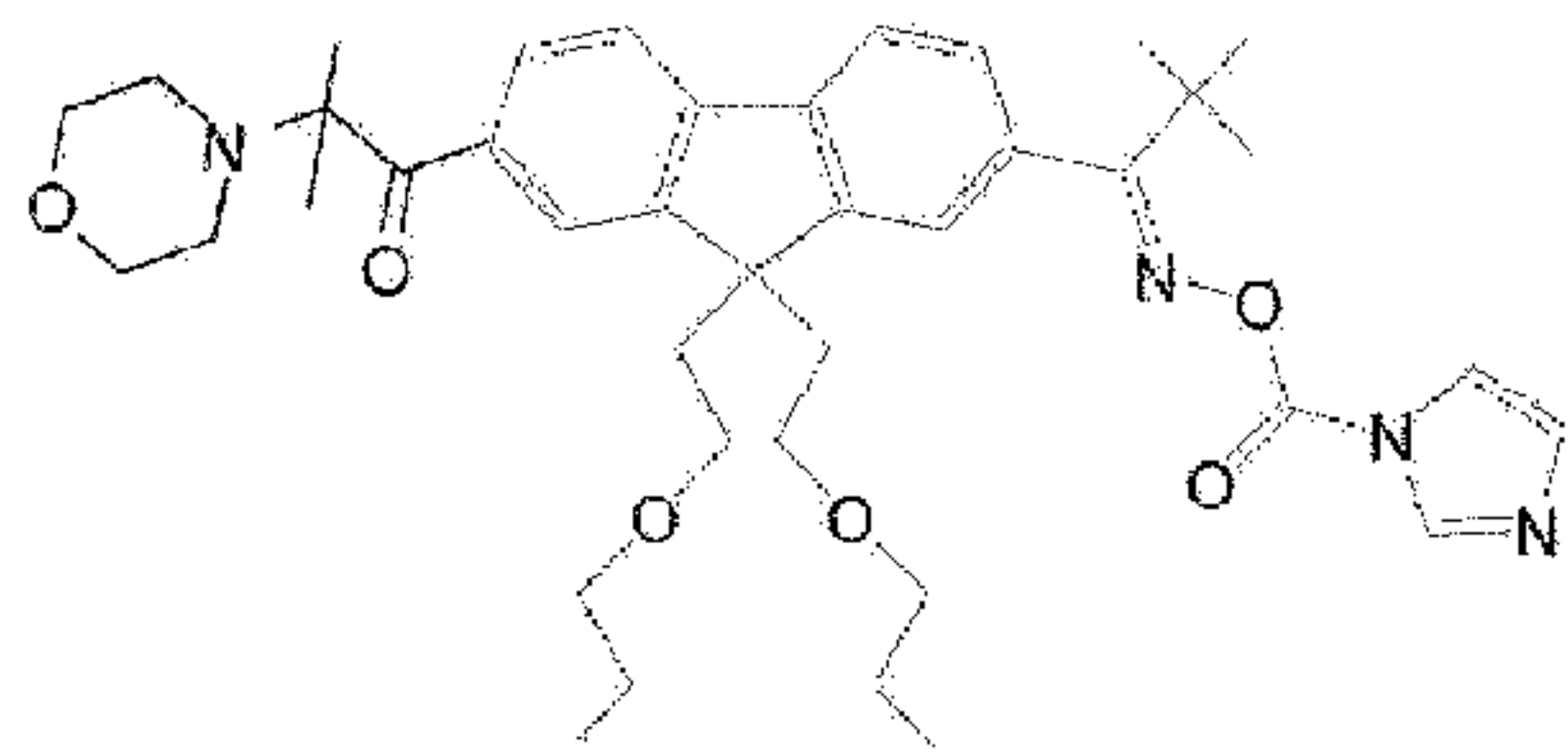
No.109



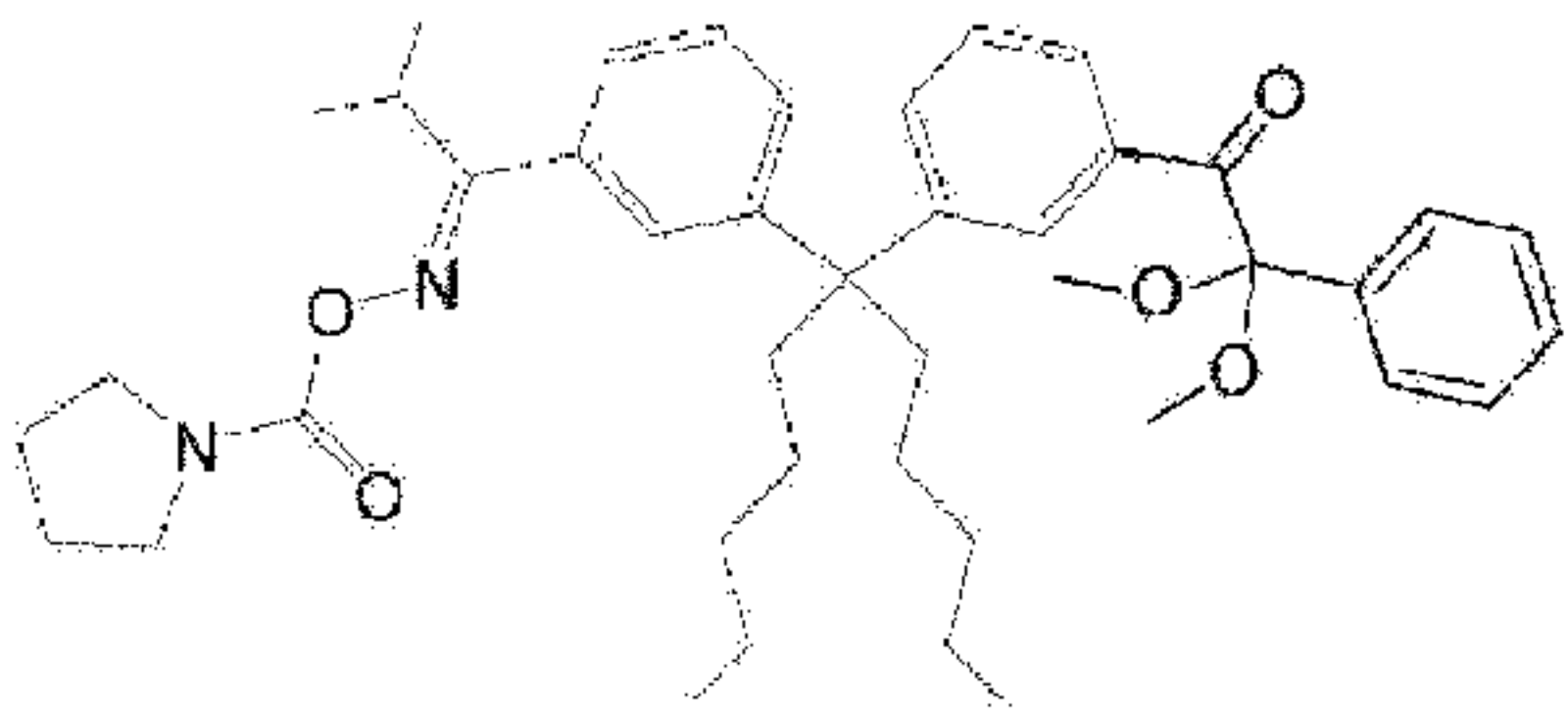
[0078]

[化12]

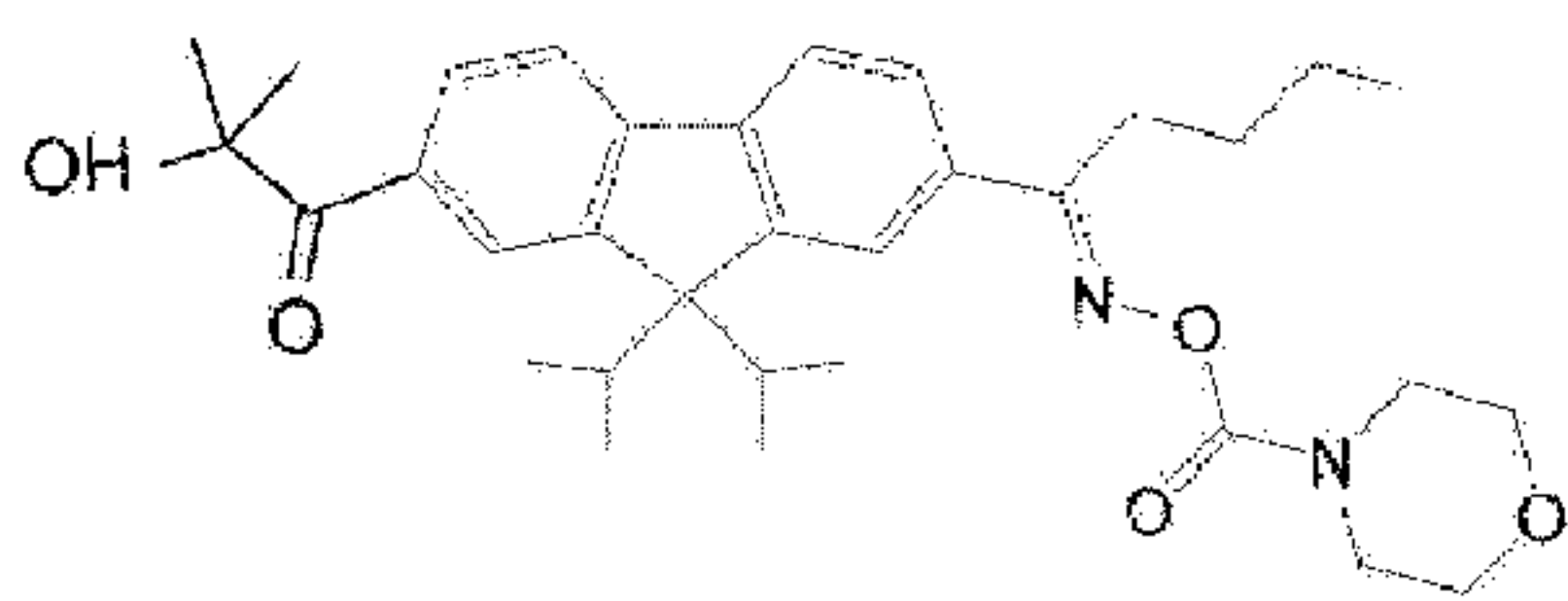
No.110



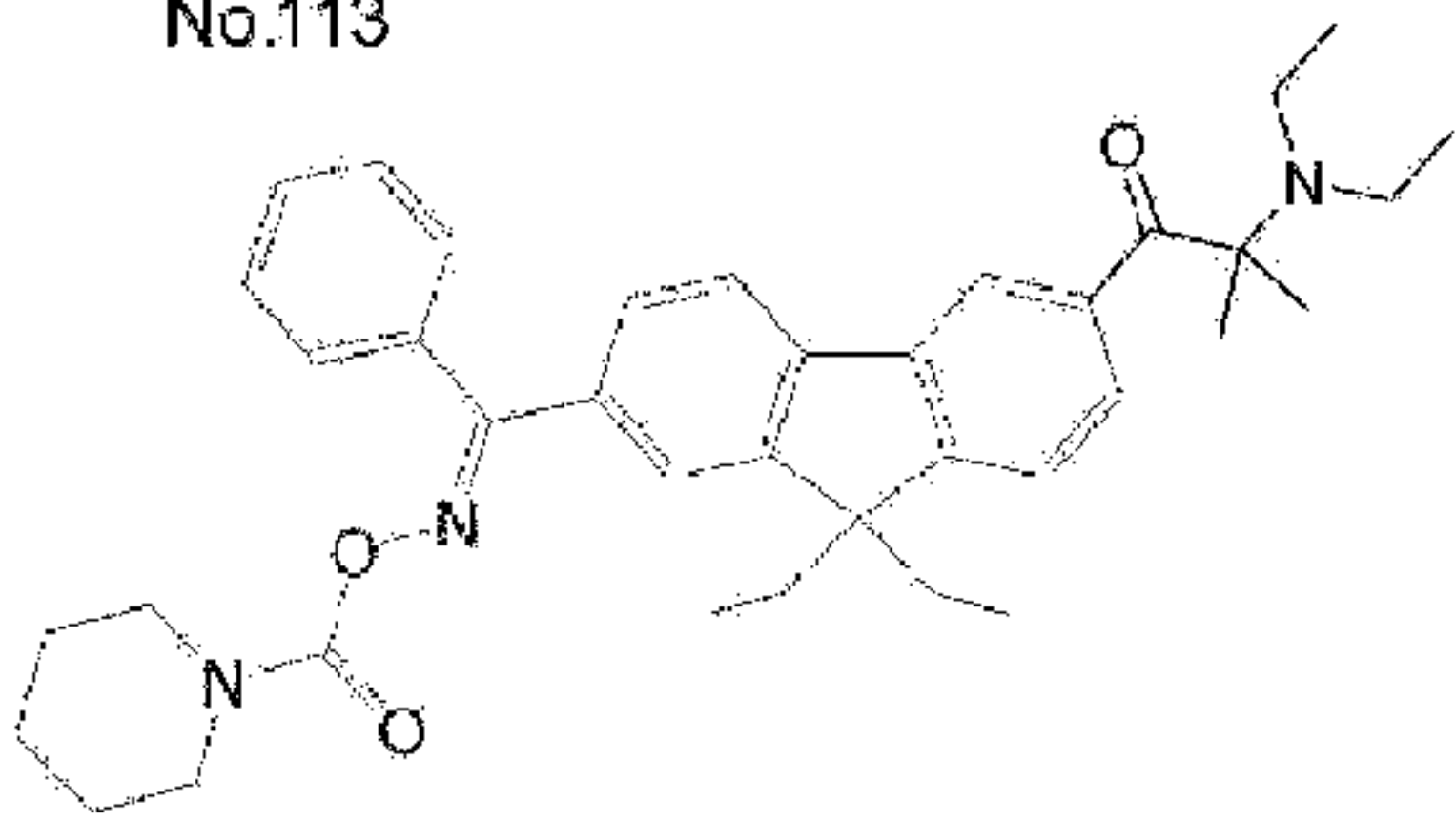
No.111



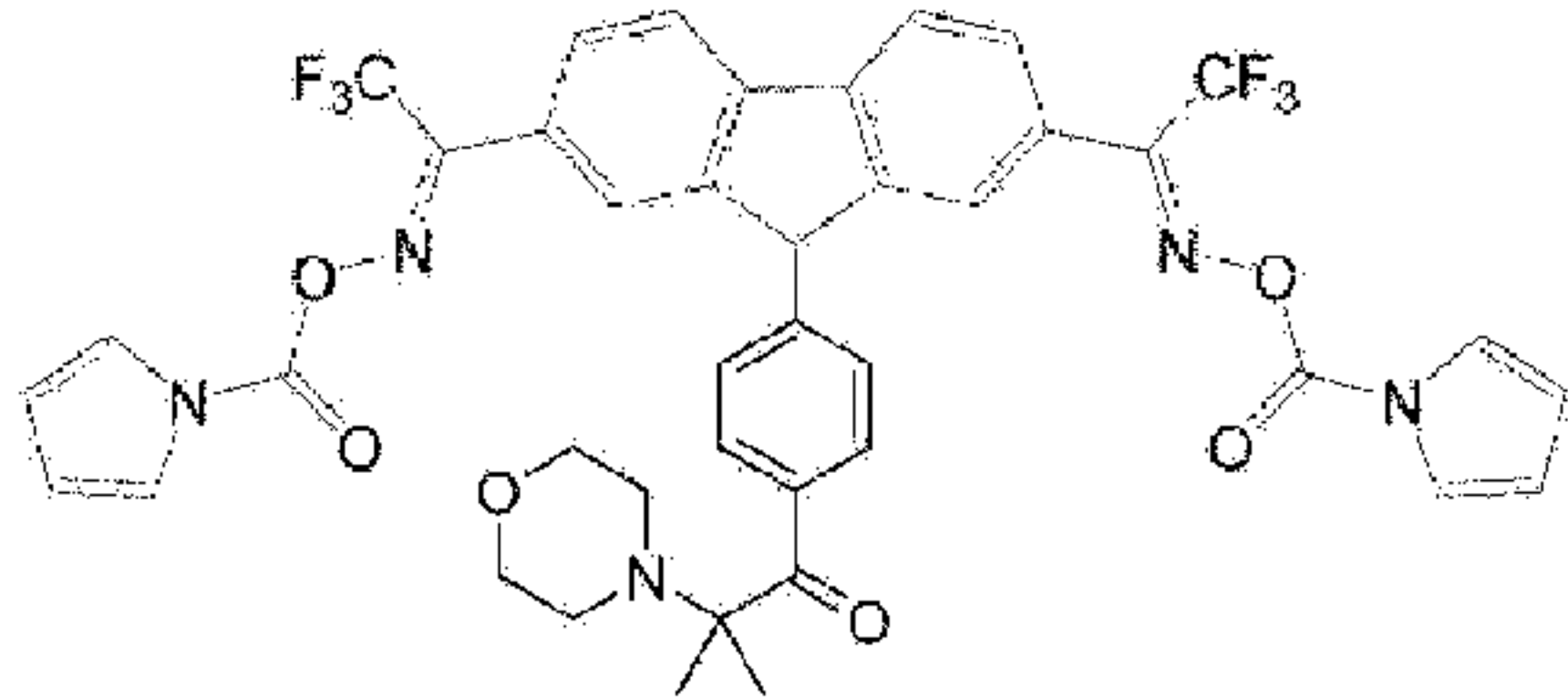
No.112



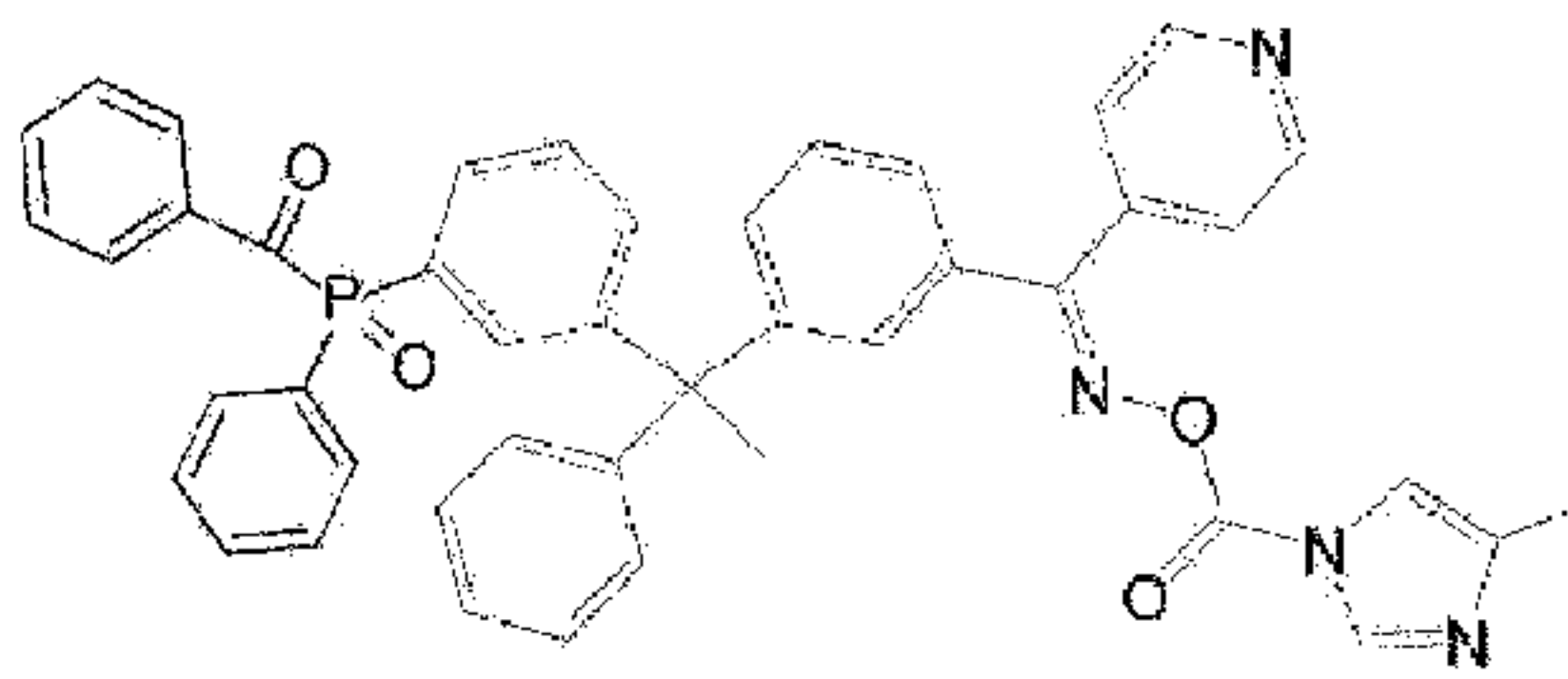
No.113



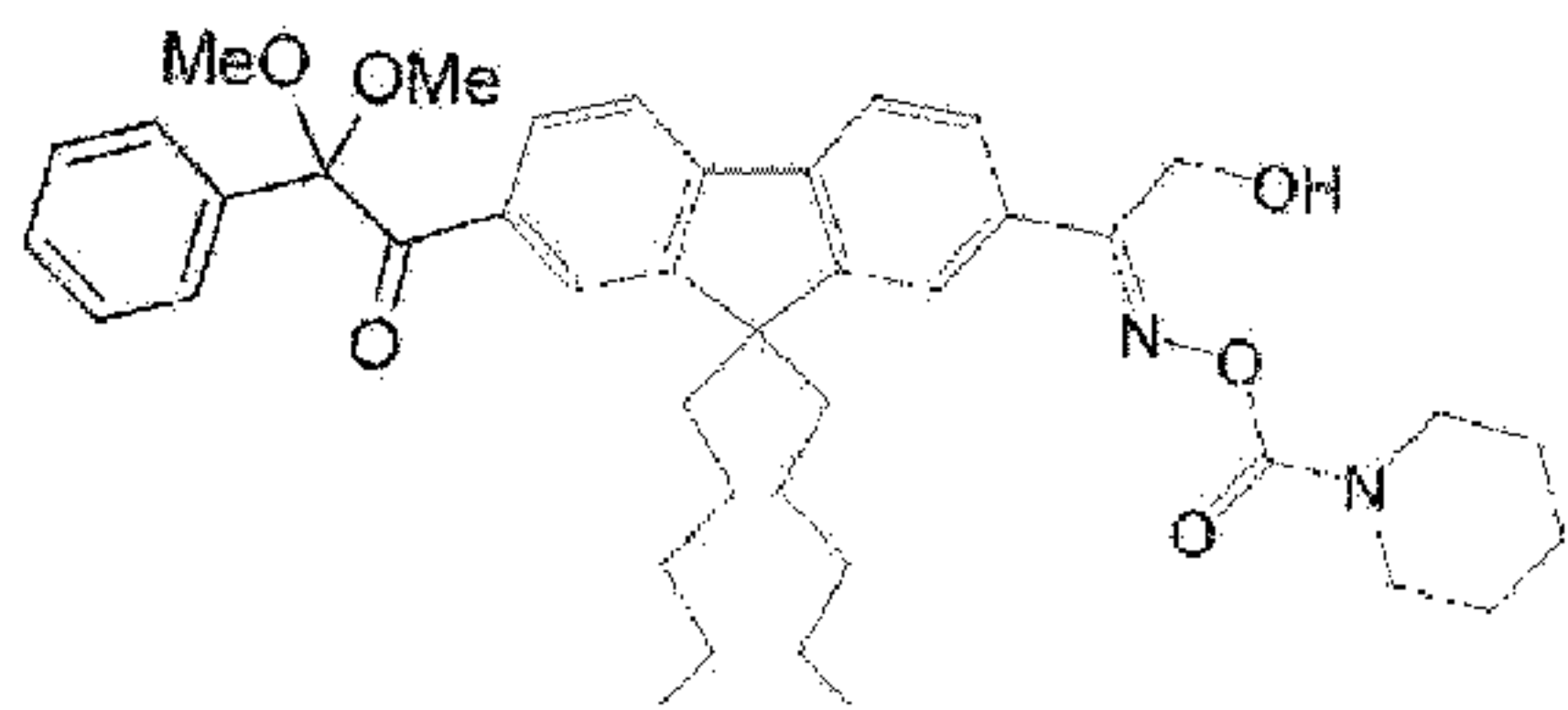
No.114



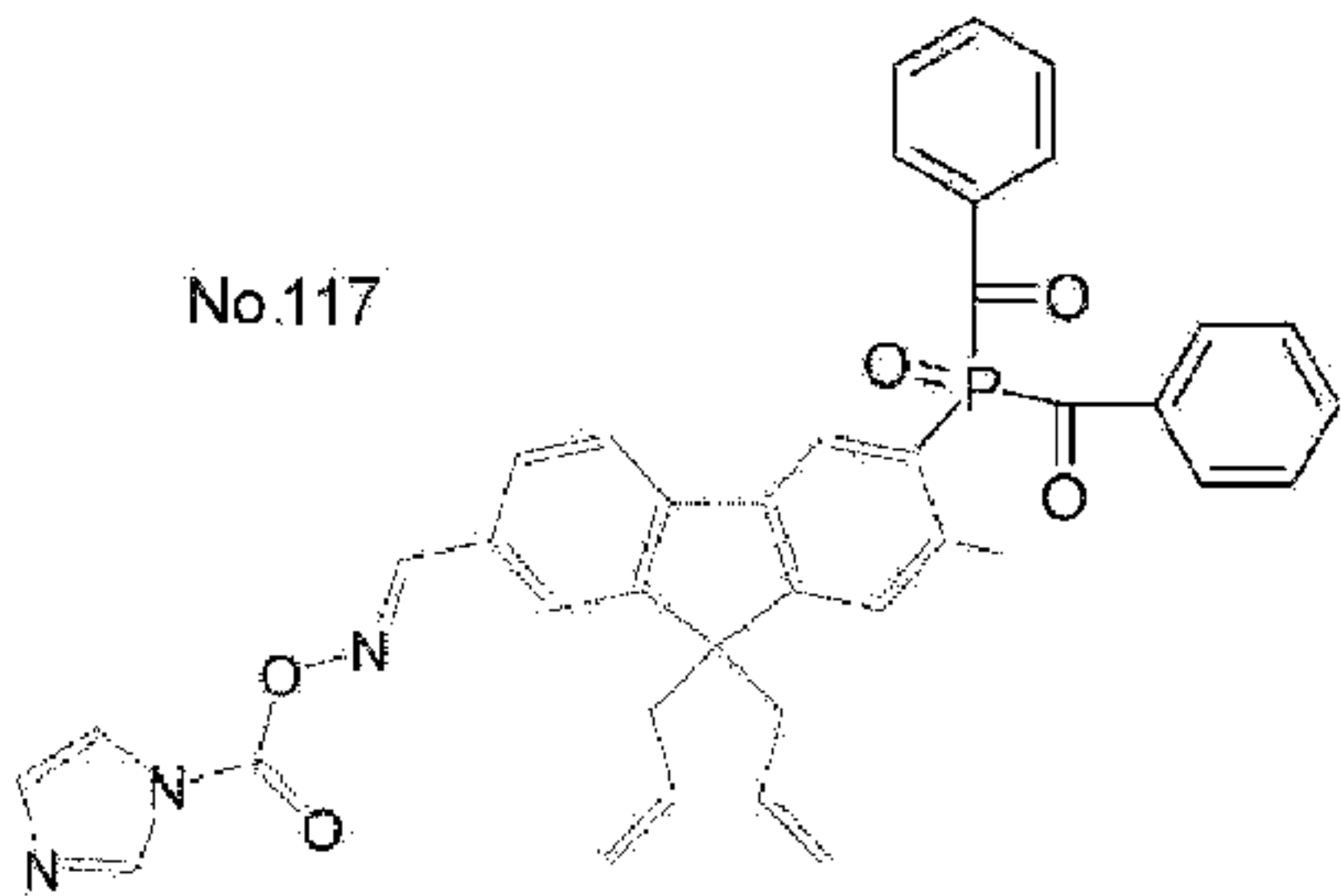
No.115



No.116



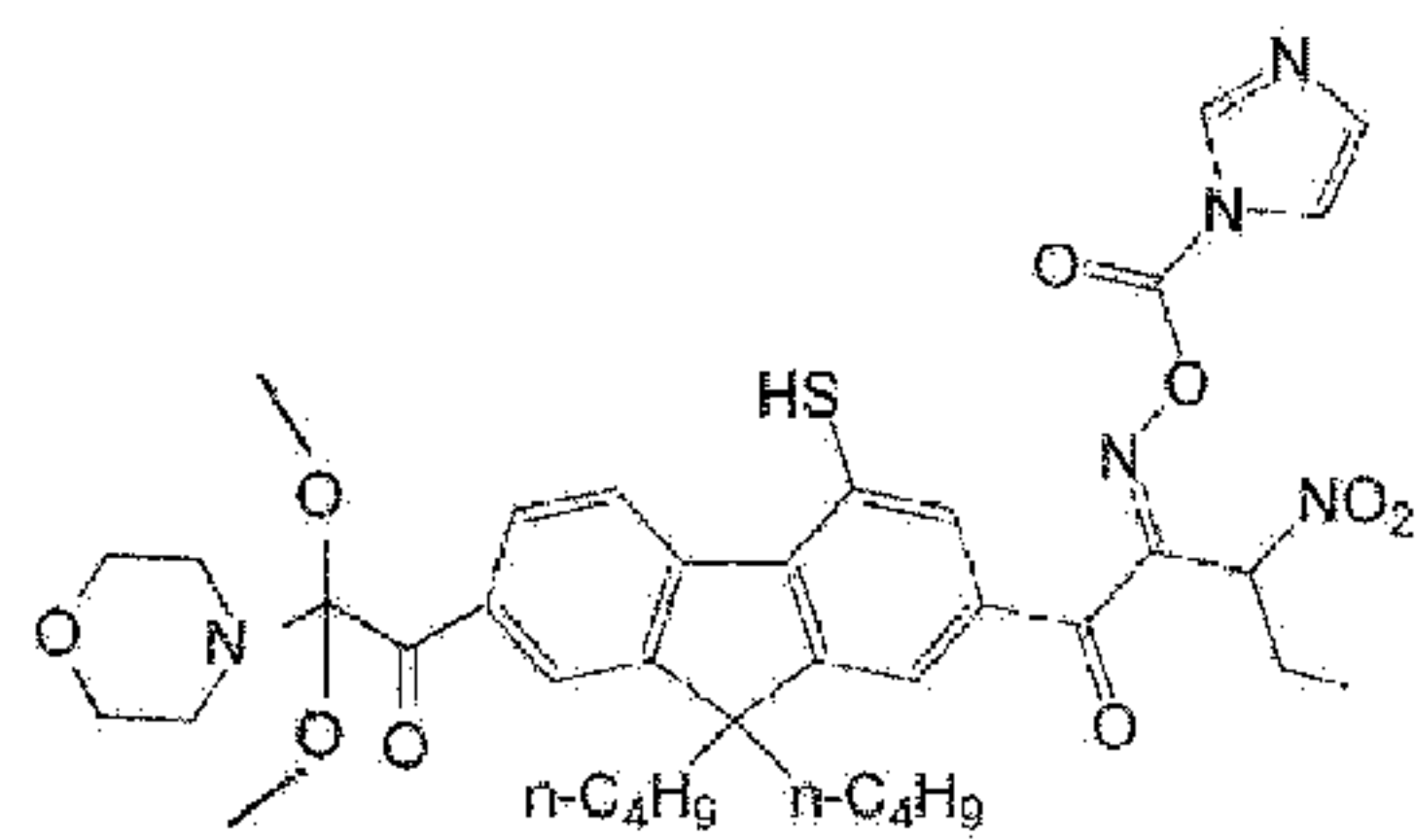
No.117



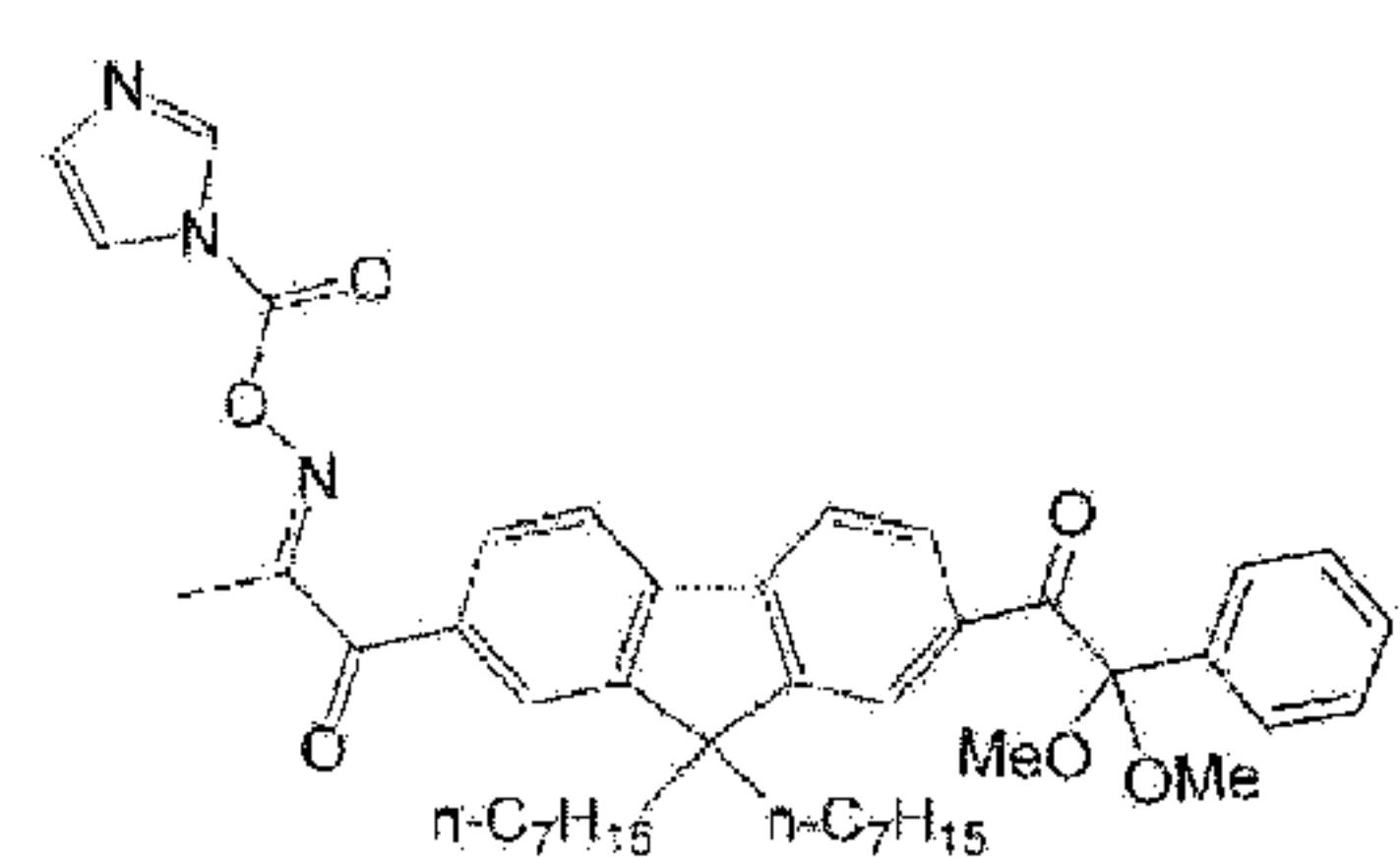
[0079]

[化13]

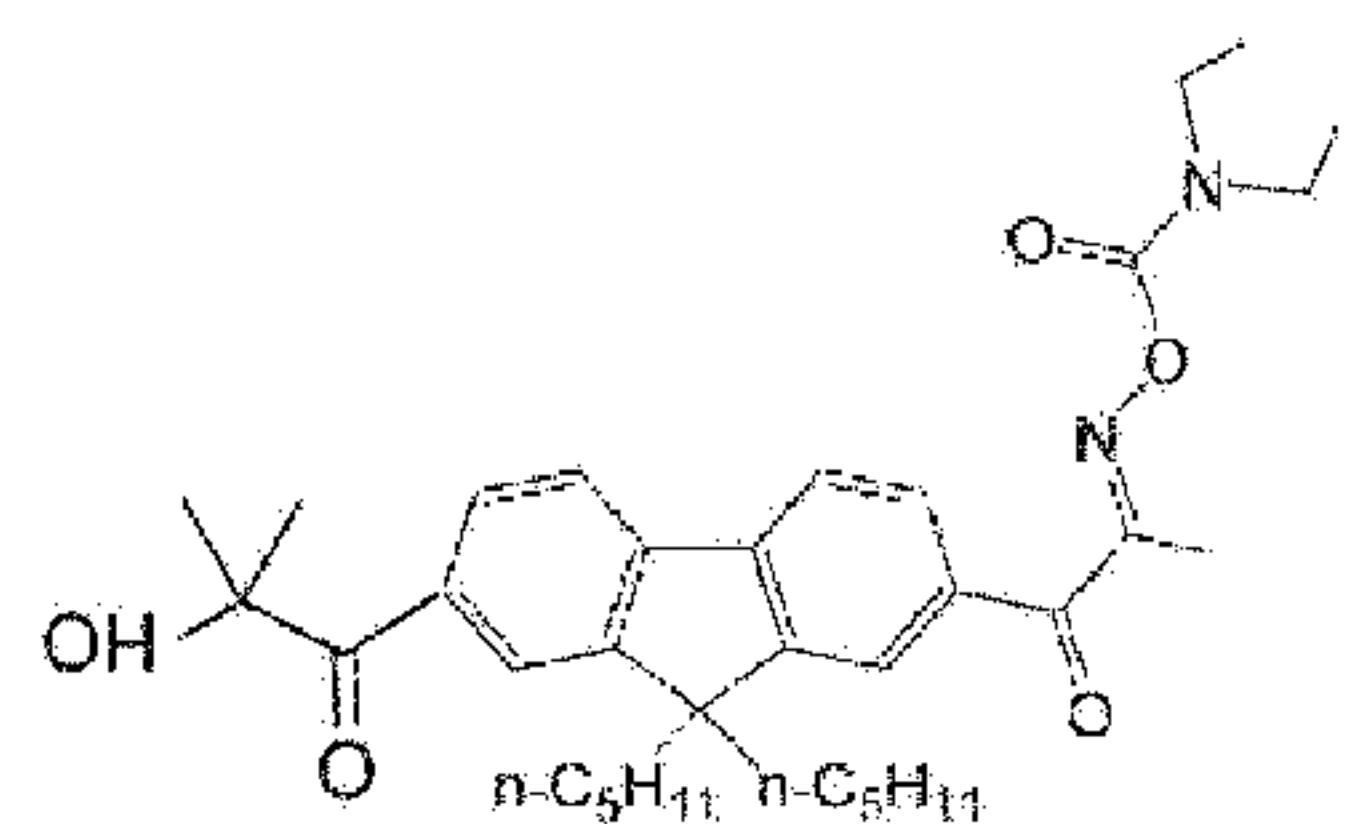
No.118



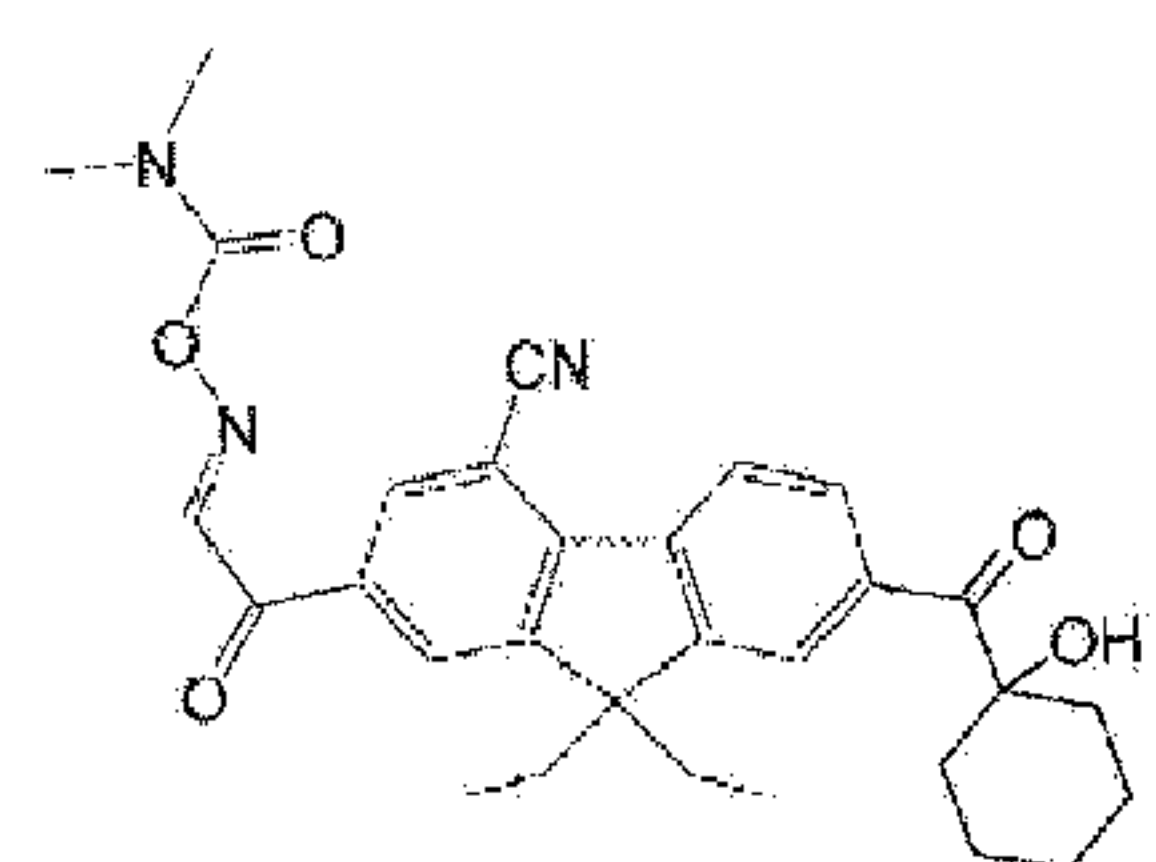
No.119



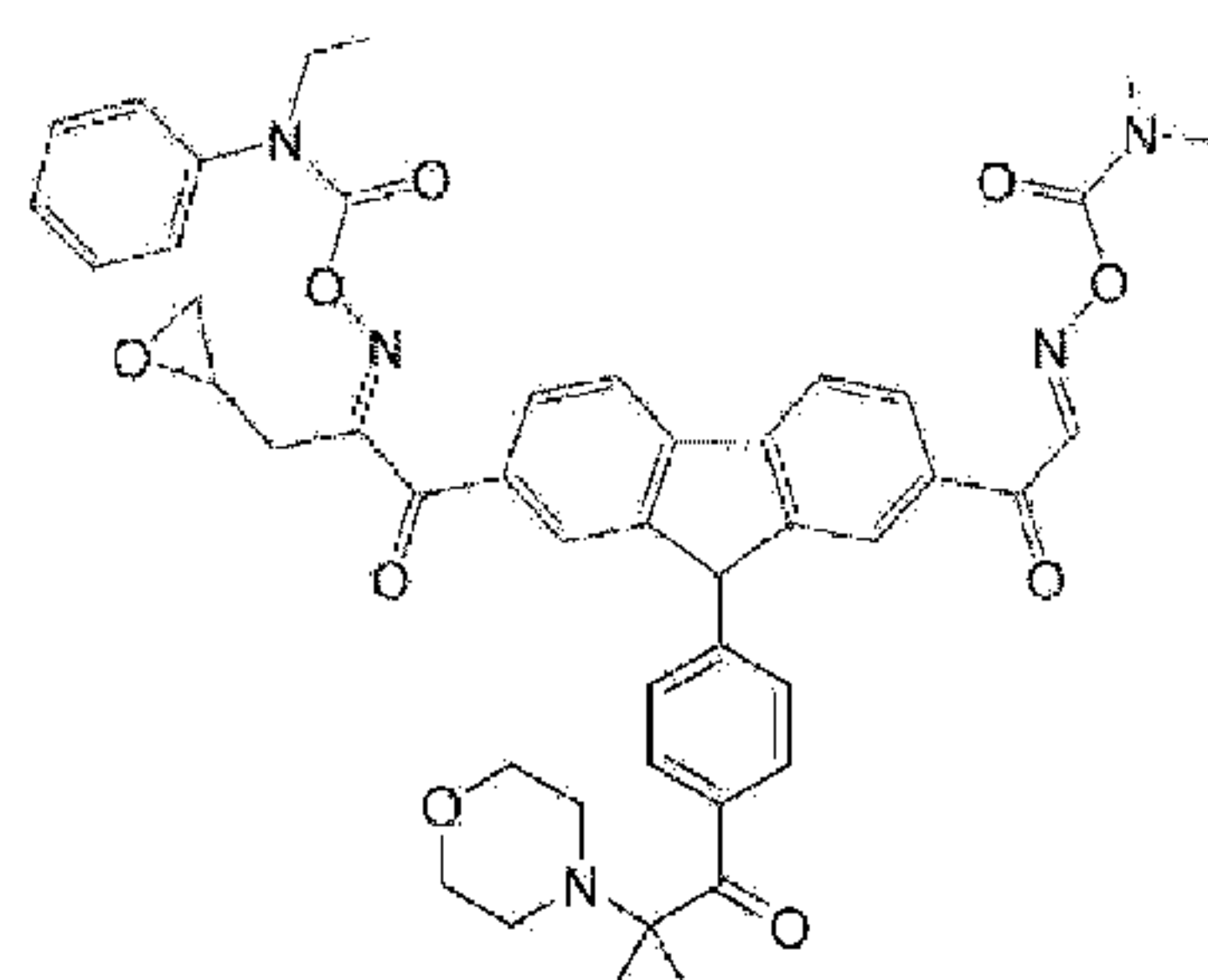
No.120



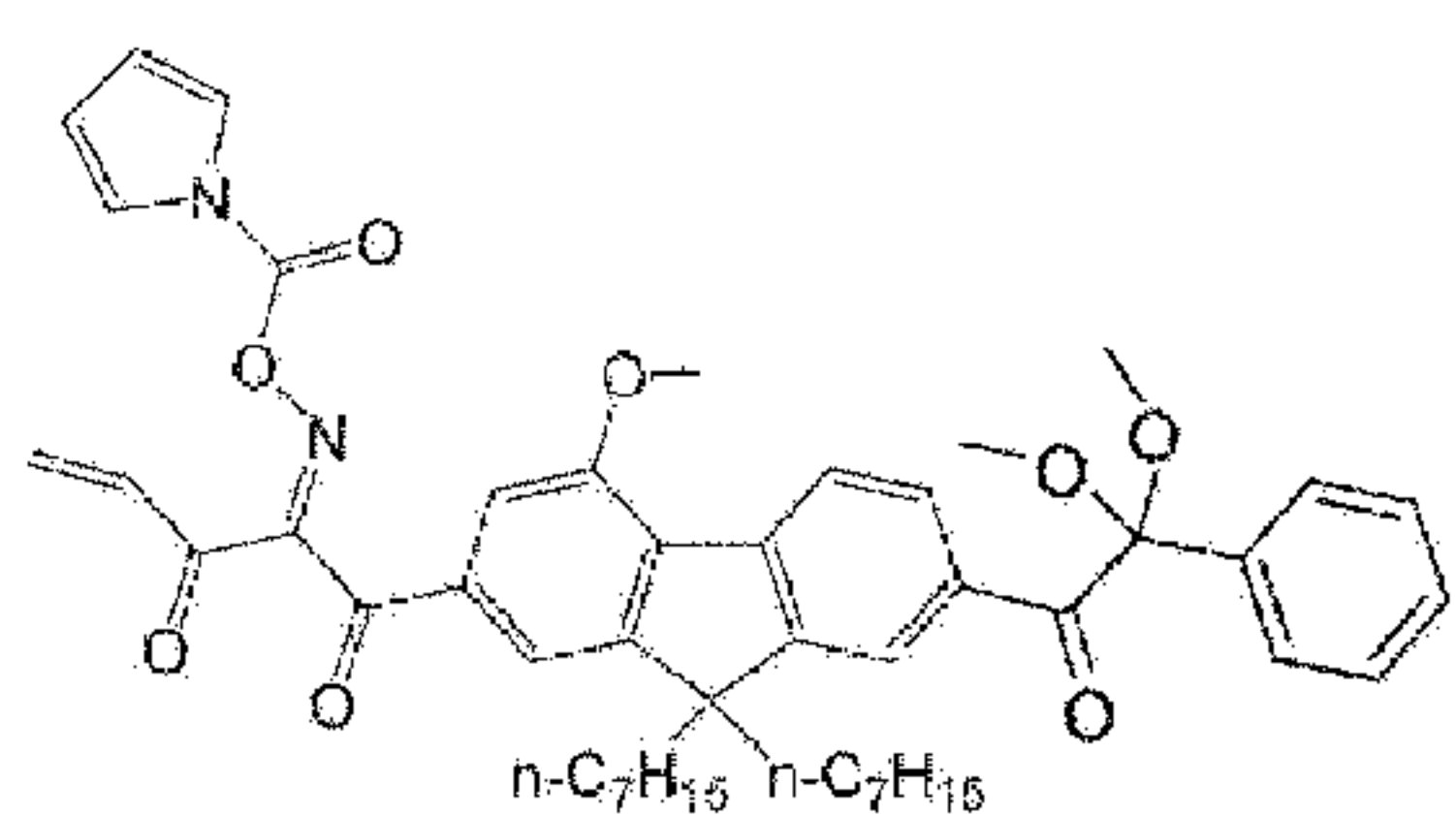
No.121



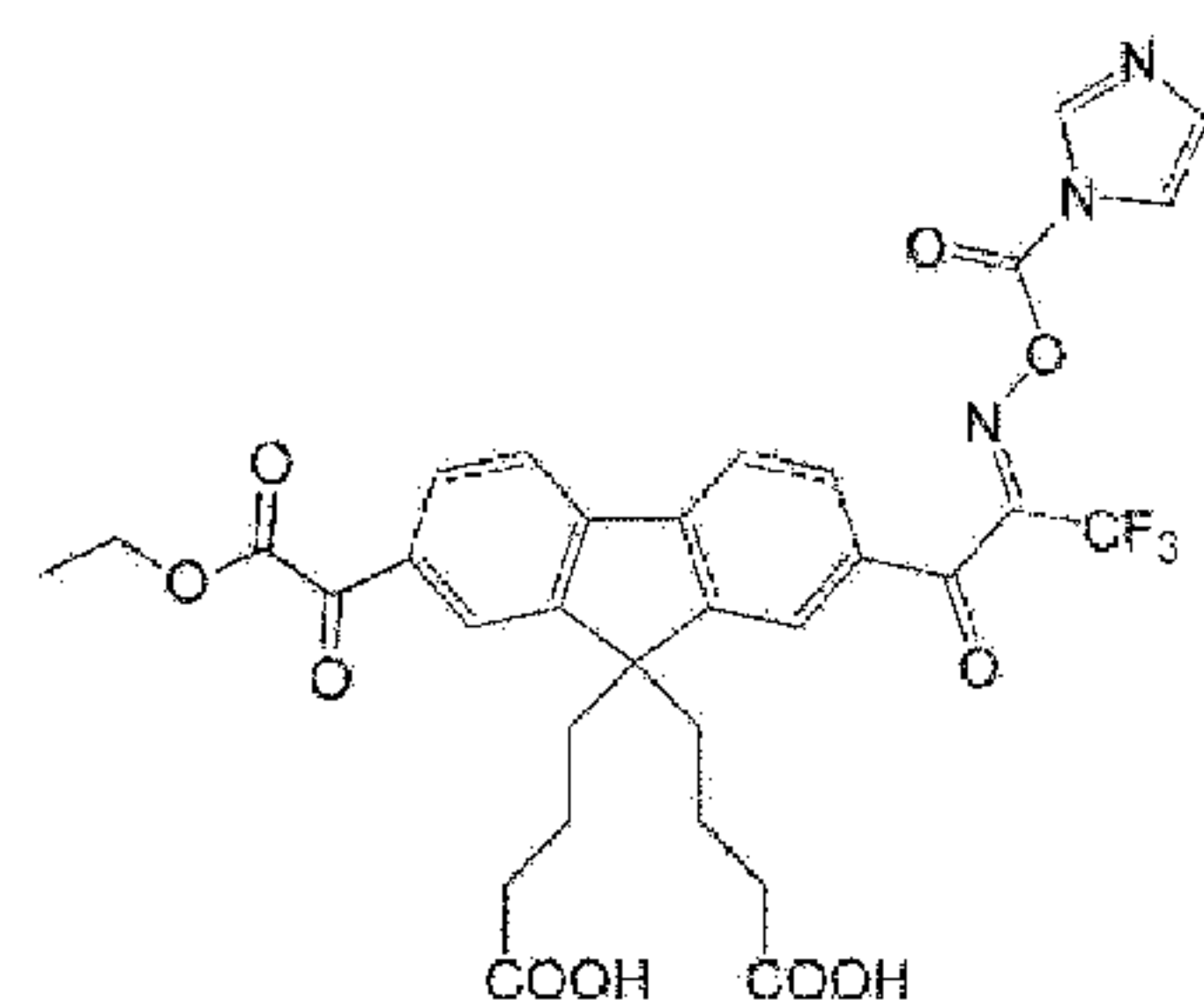
No.122



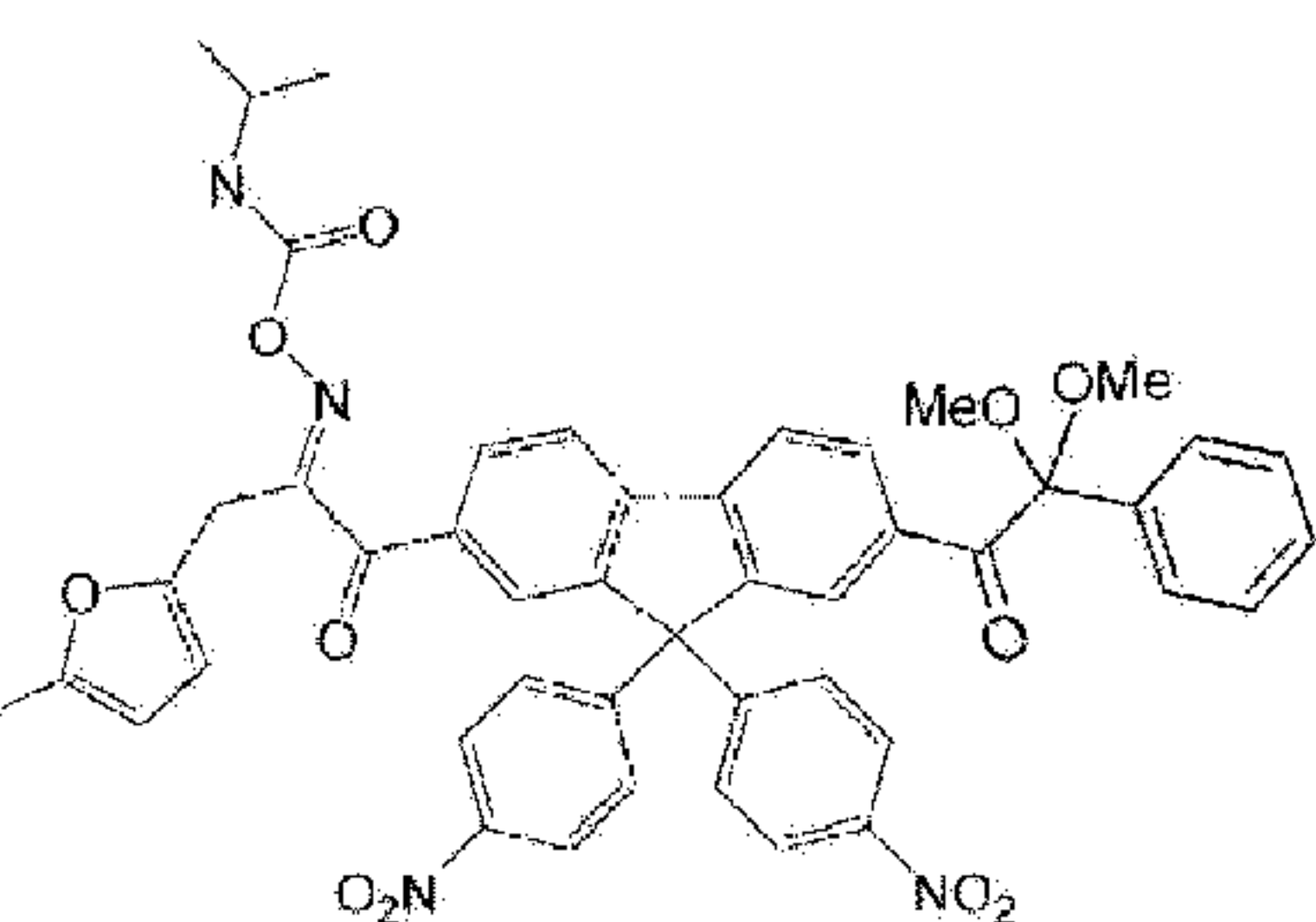
No.123



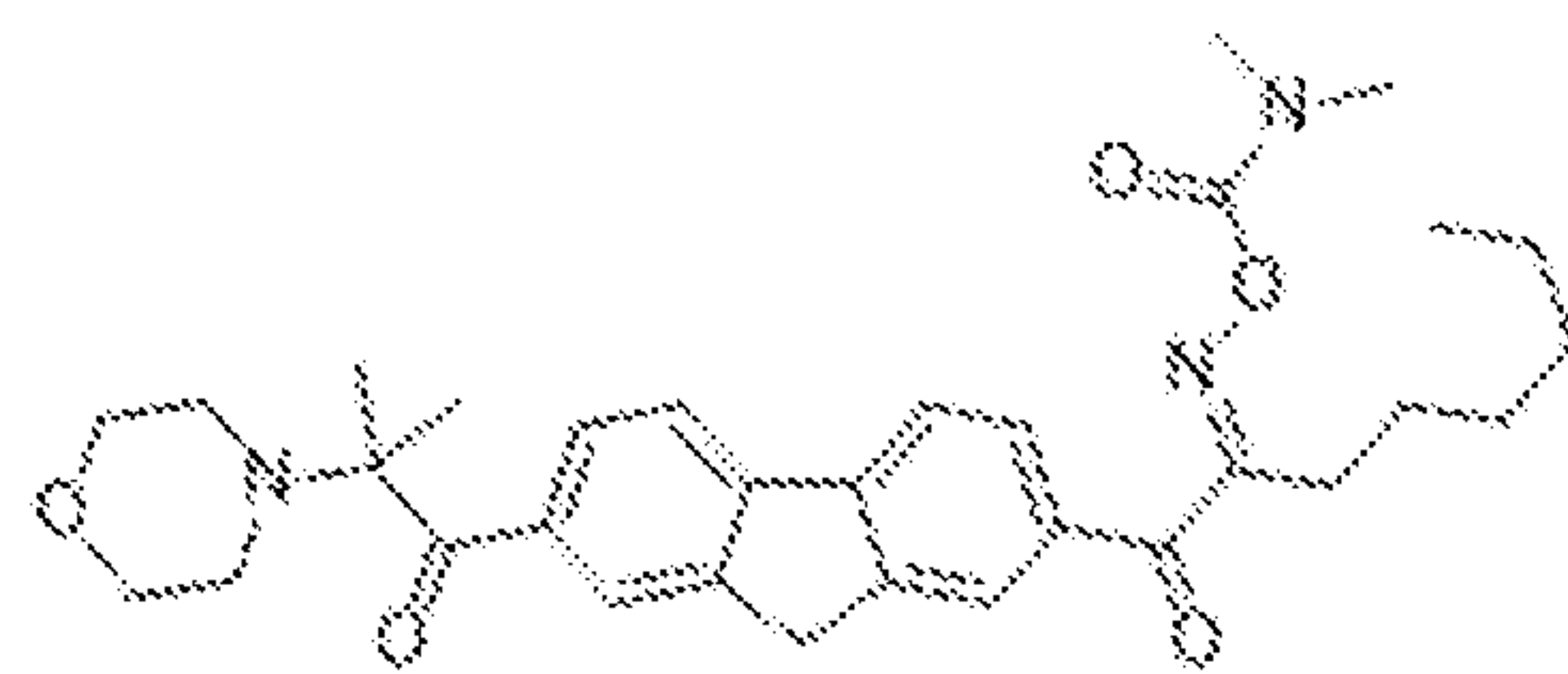
No.124



No.125



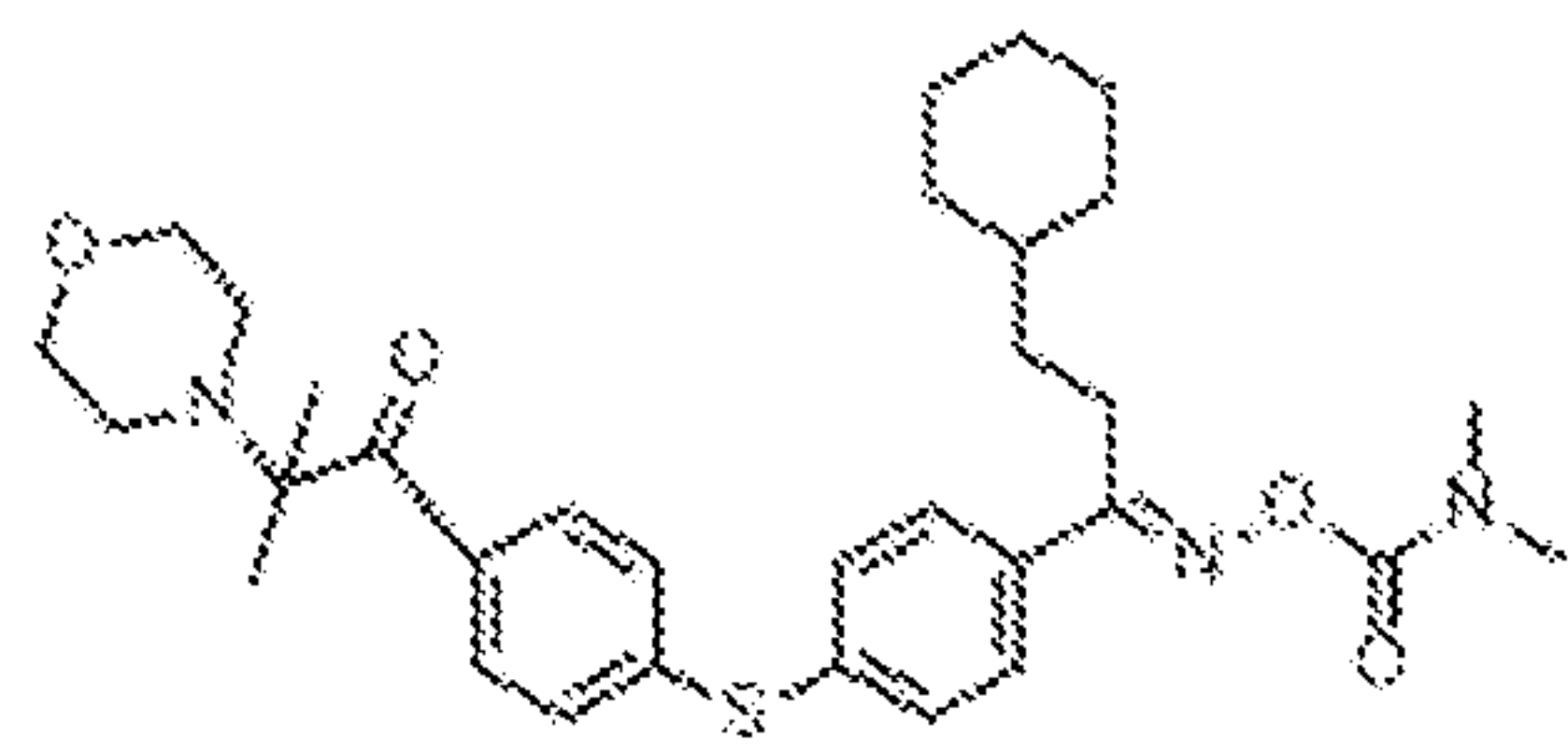
[0080] [化14]



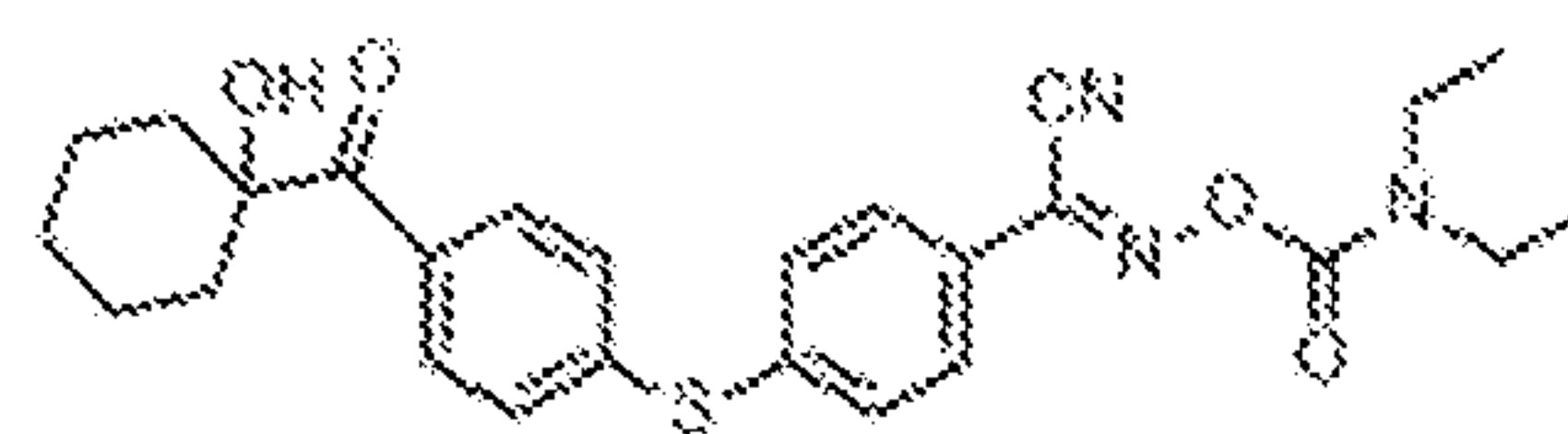
No.126

[0081]

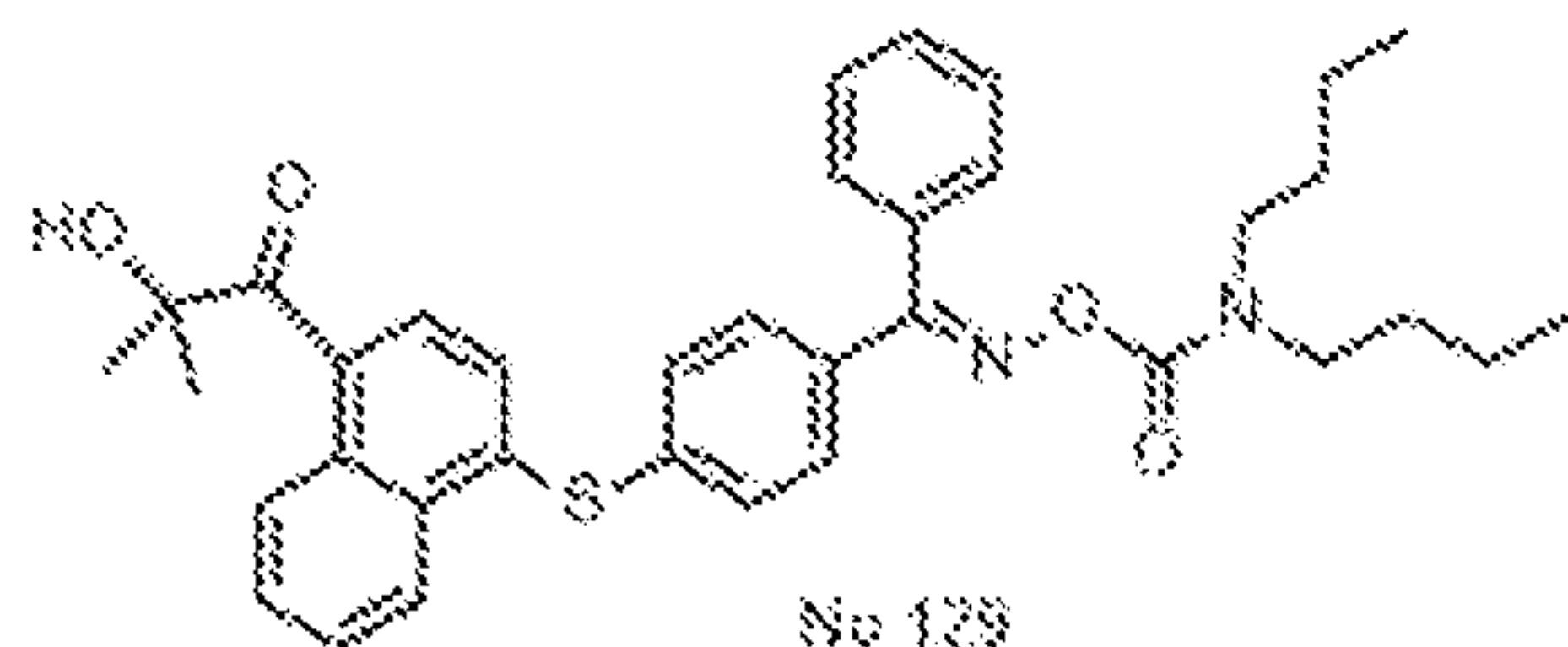
[化15]



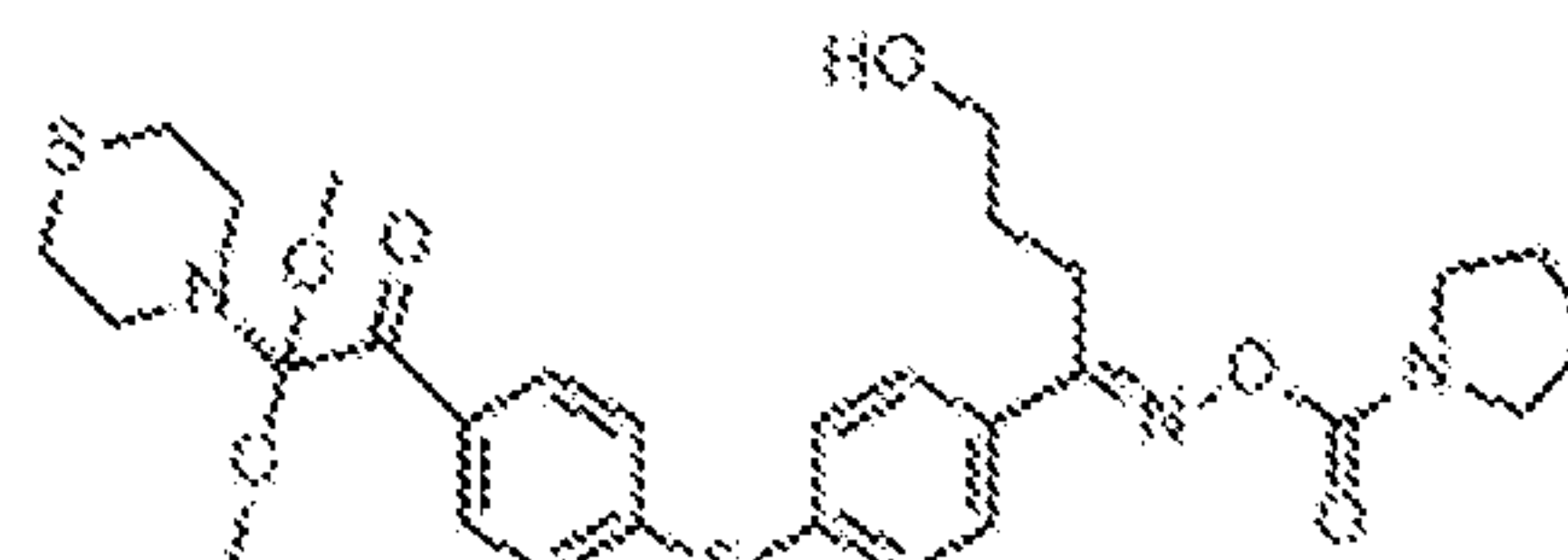
No. 127



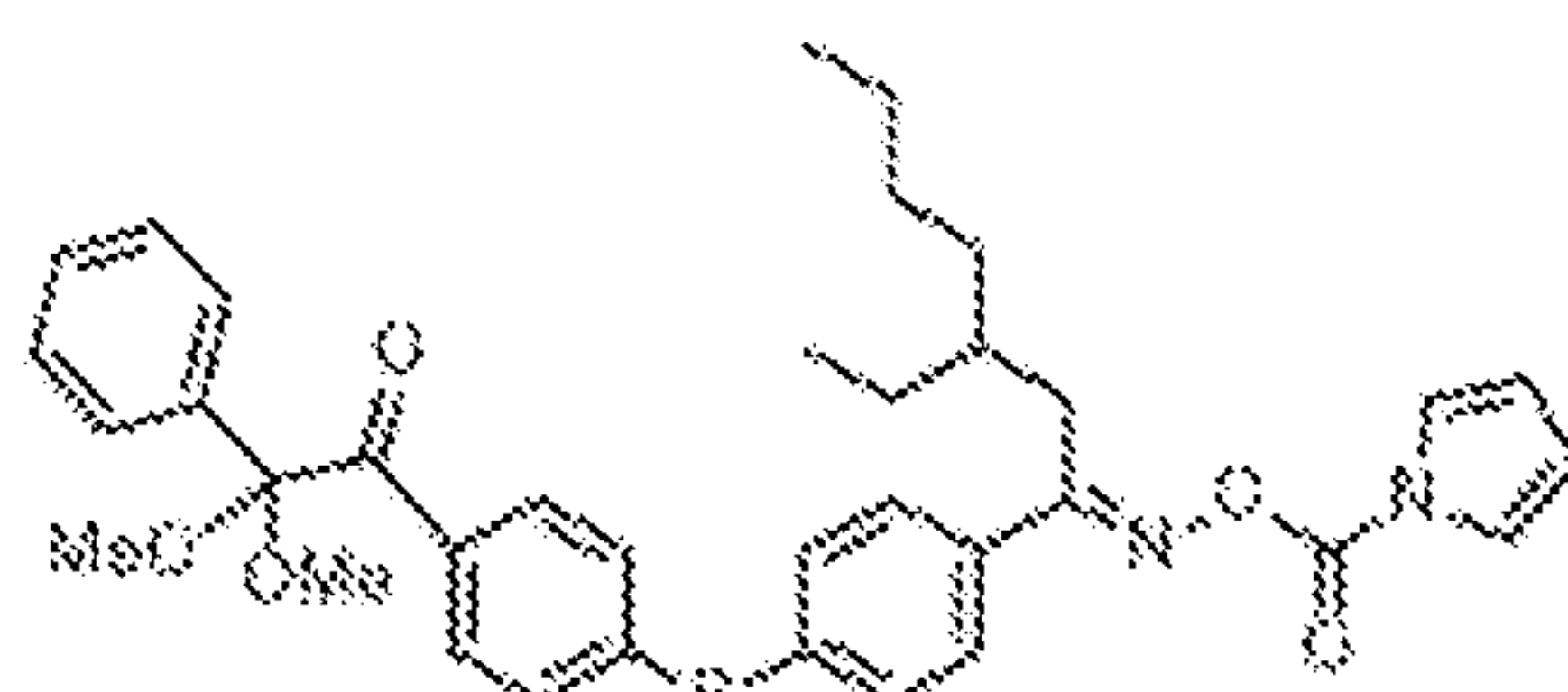
No. 128



No. 129



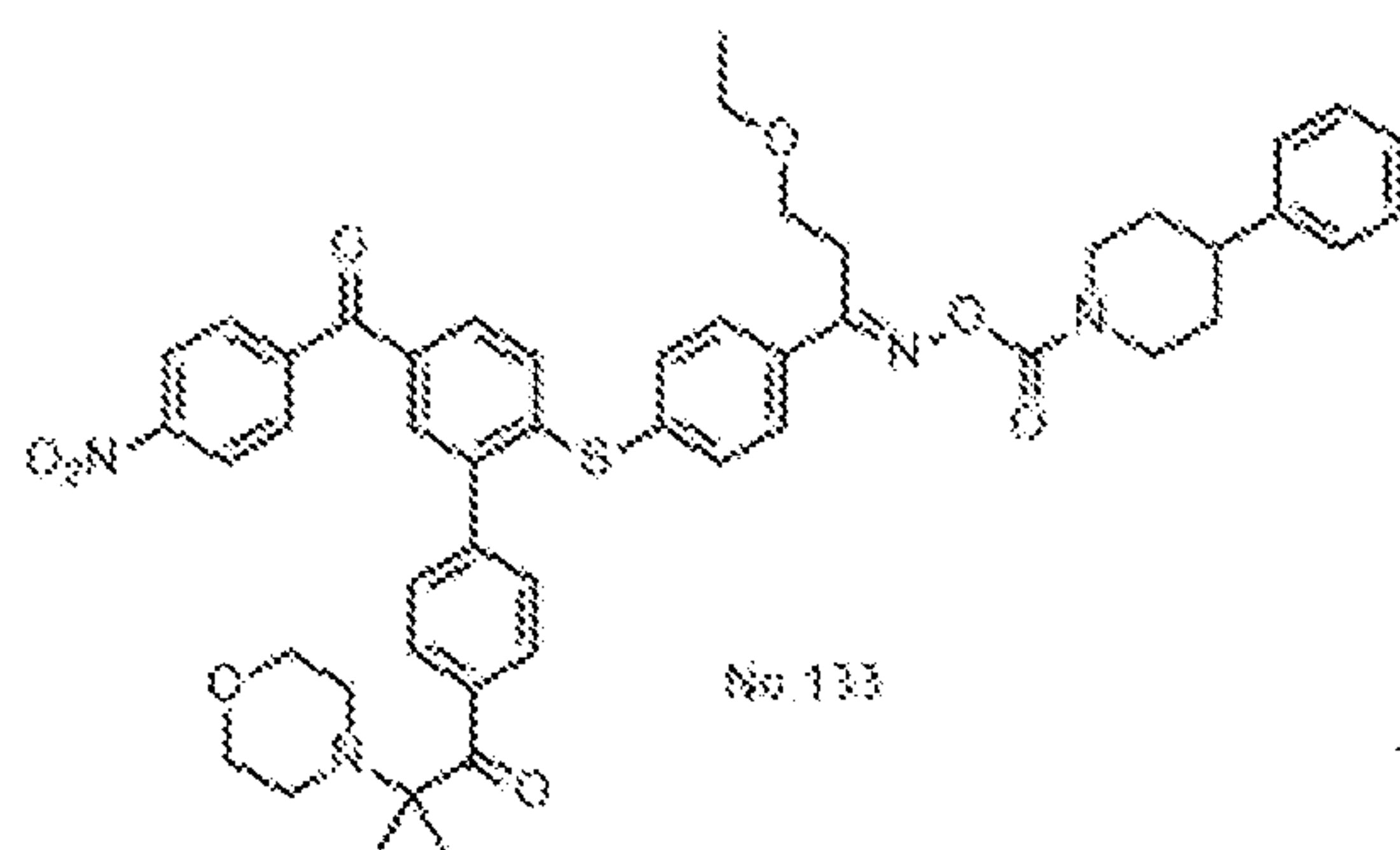
No. 130



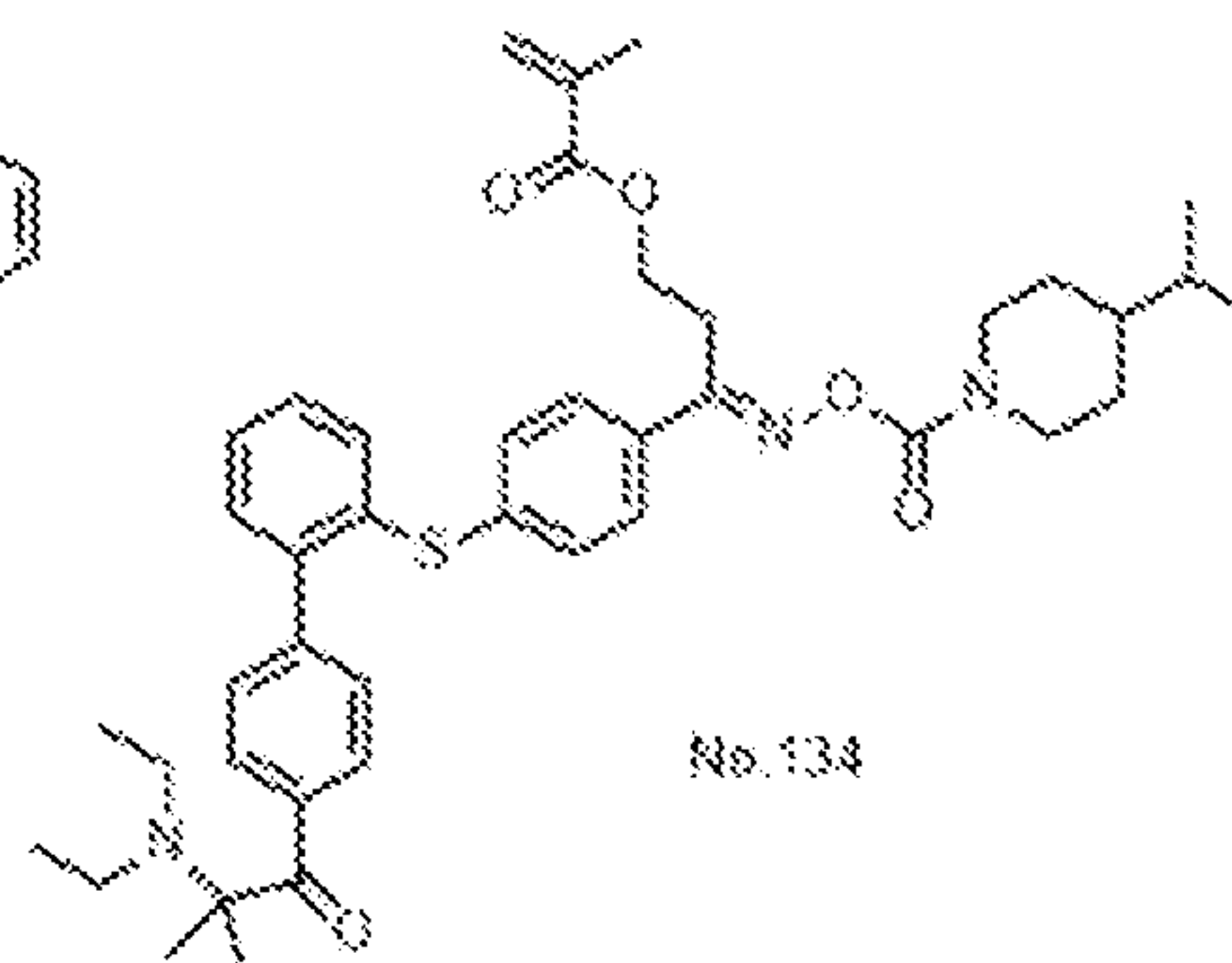
No. 131



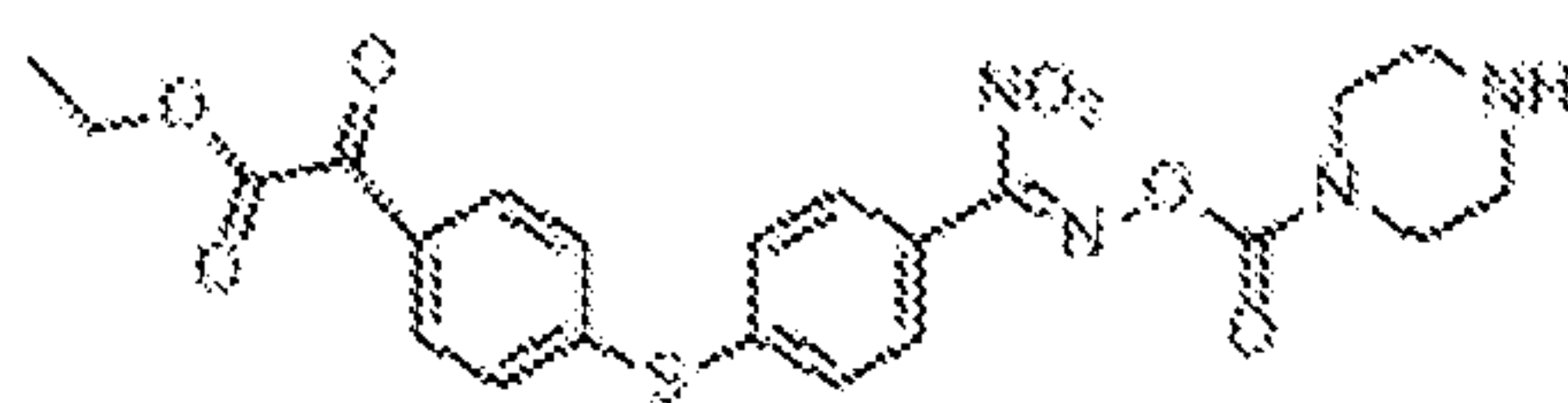
No. 132



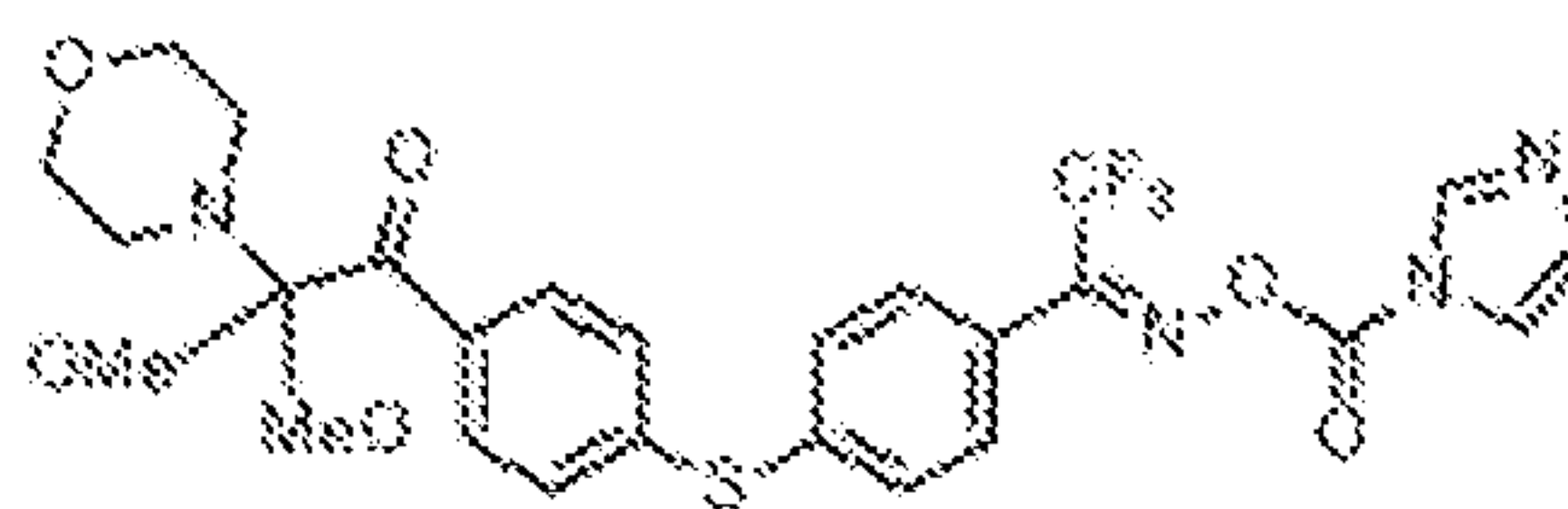
No. 133



No. 134



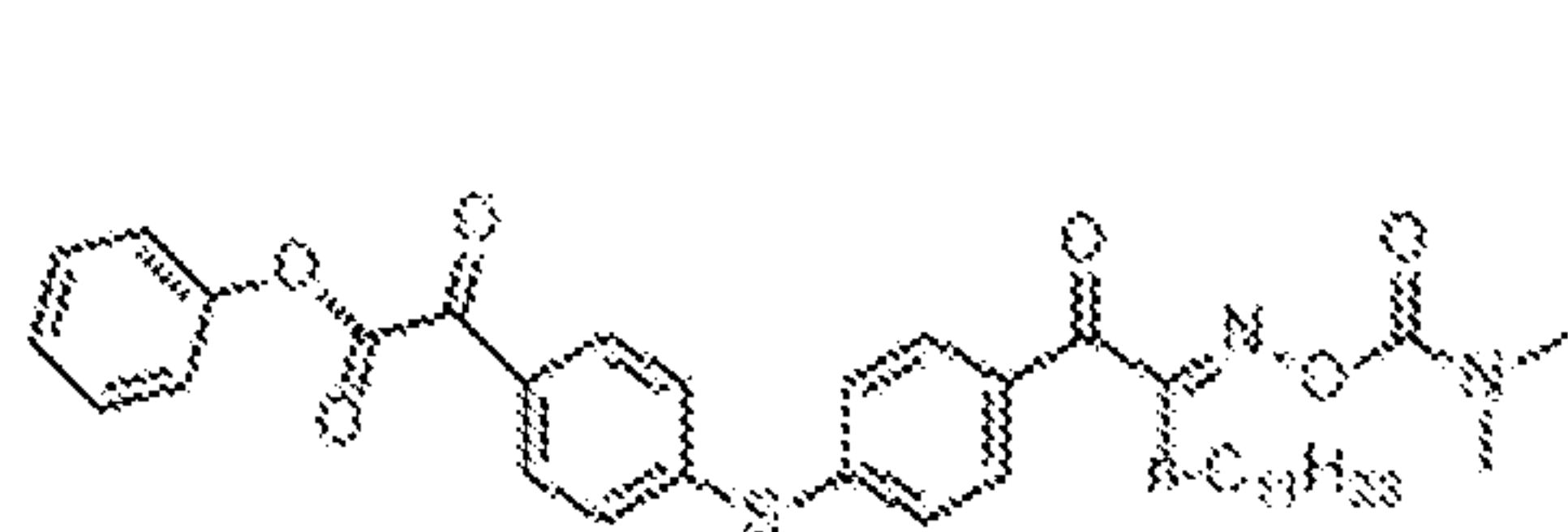
No. 135



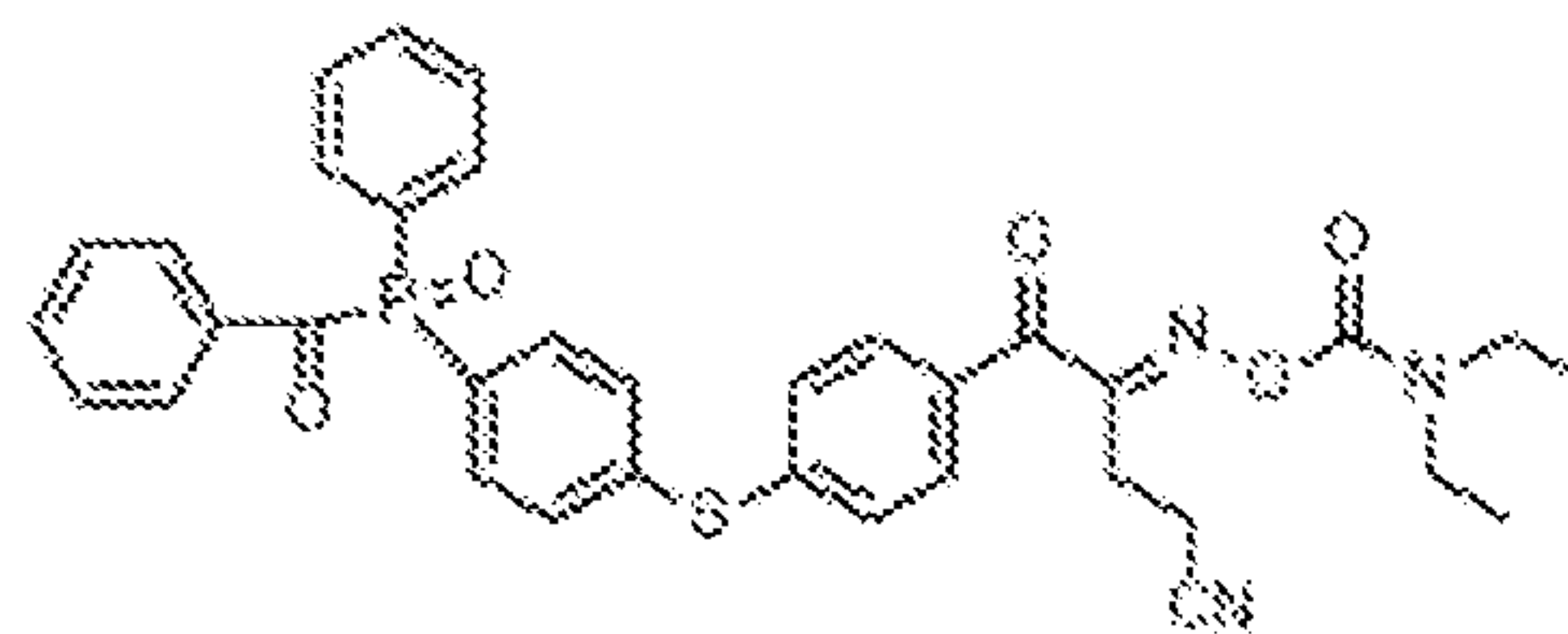
No. 136

[0082]

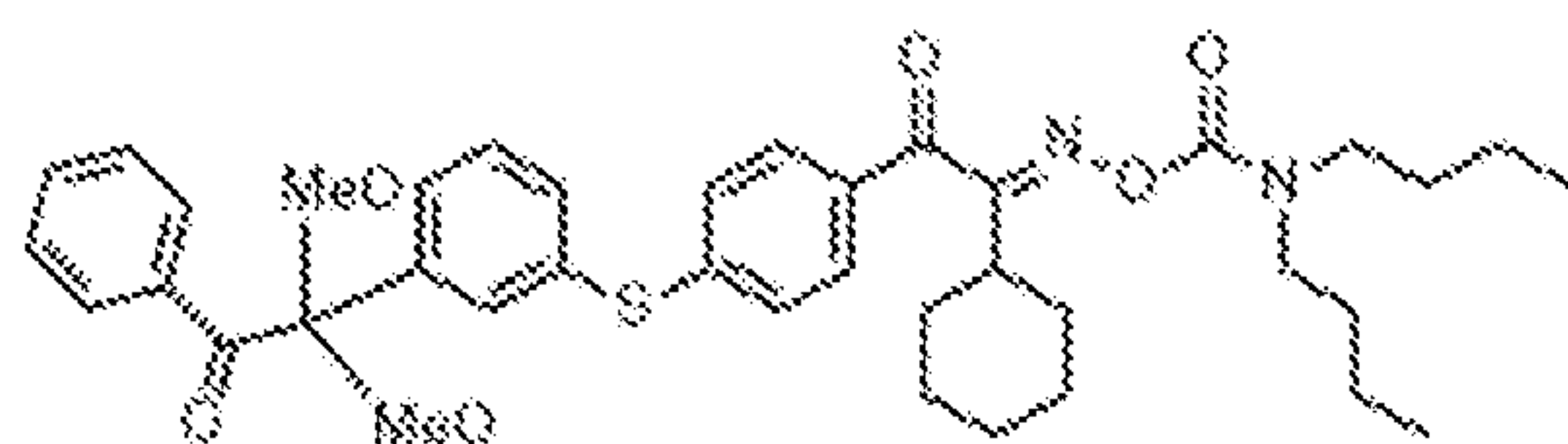
[化16]



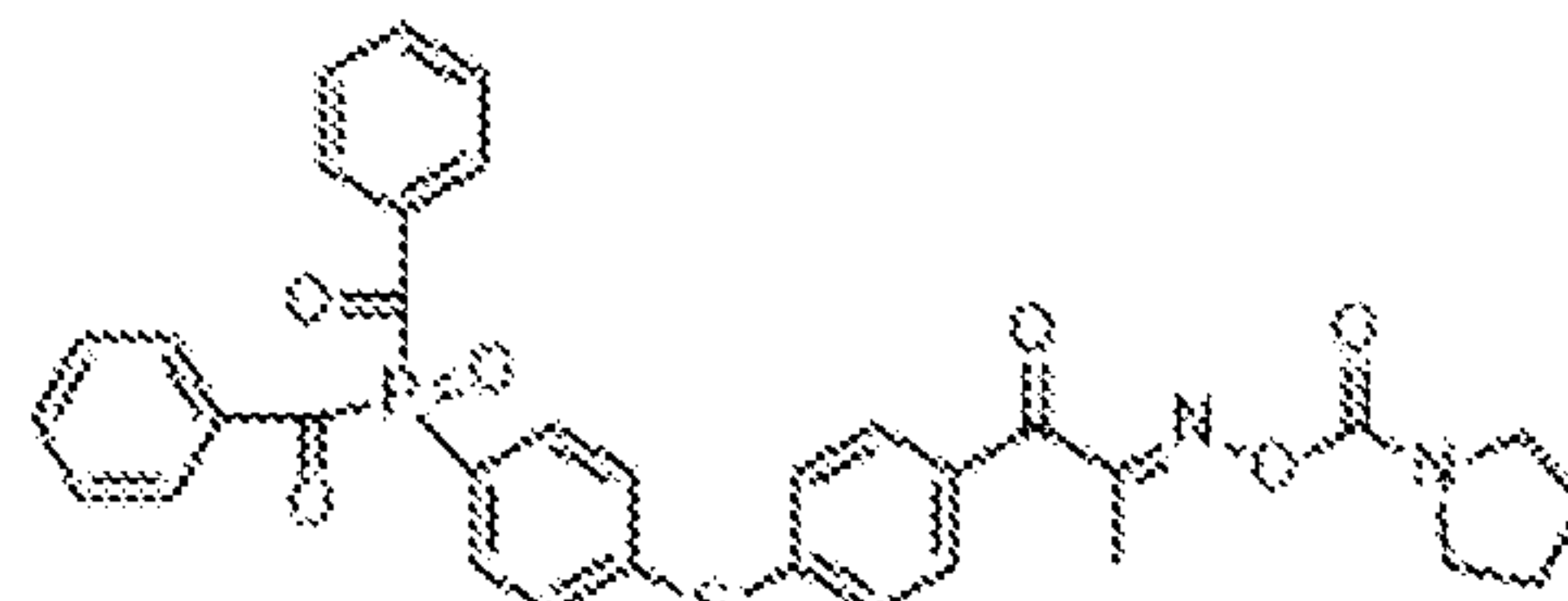
No. 137



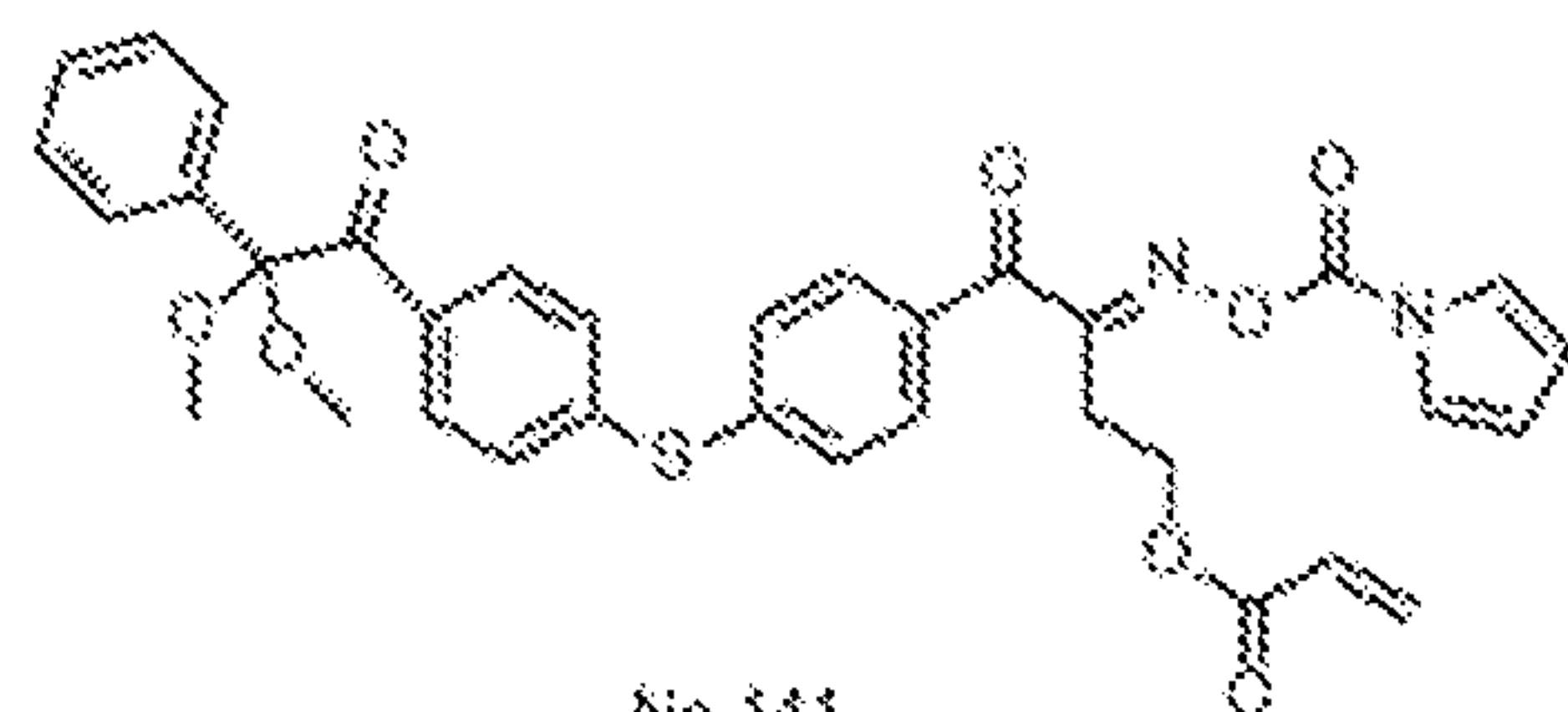
No. 138



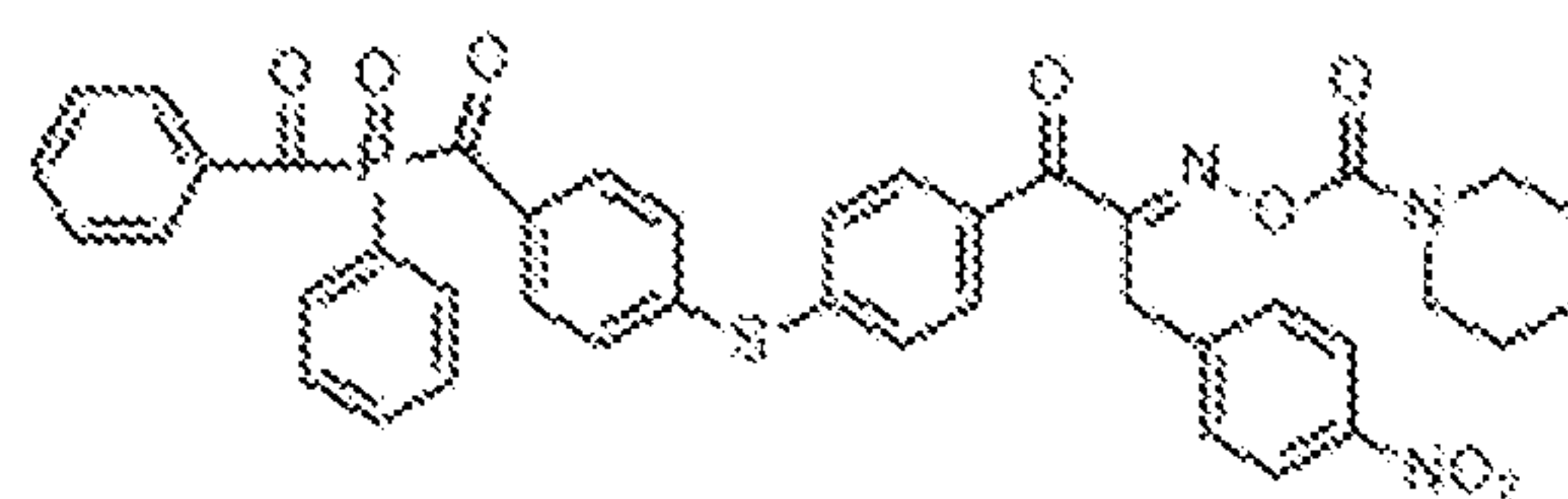
No. 139



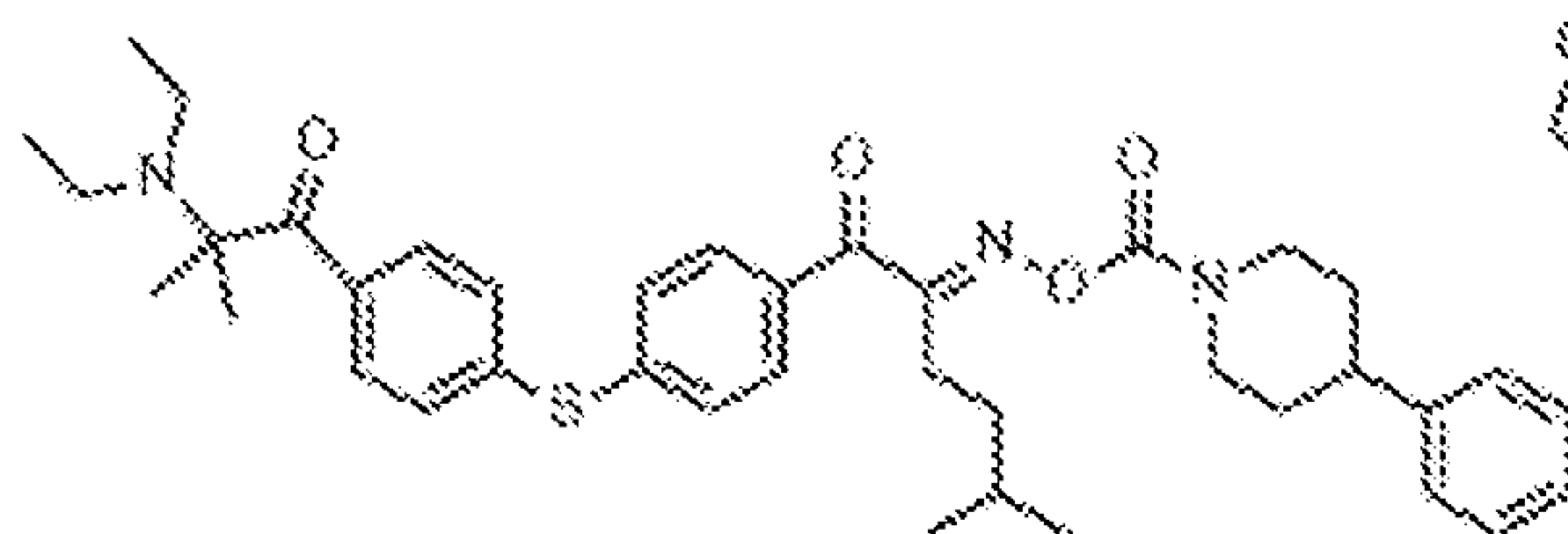
55, 140



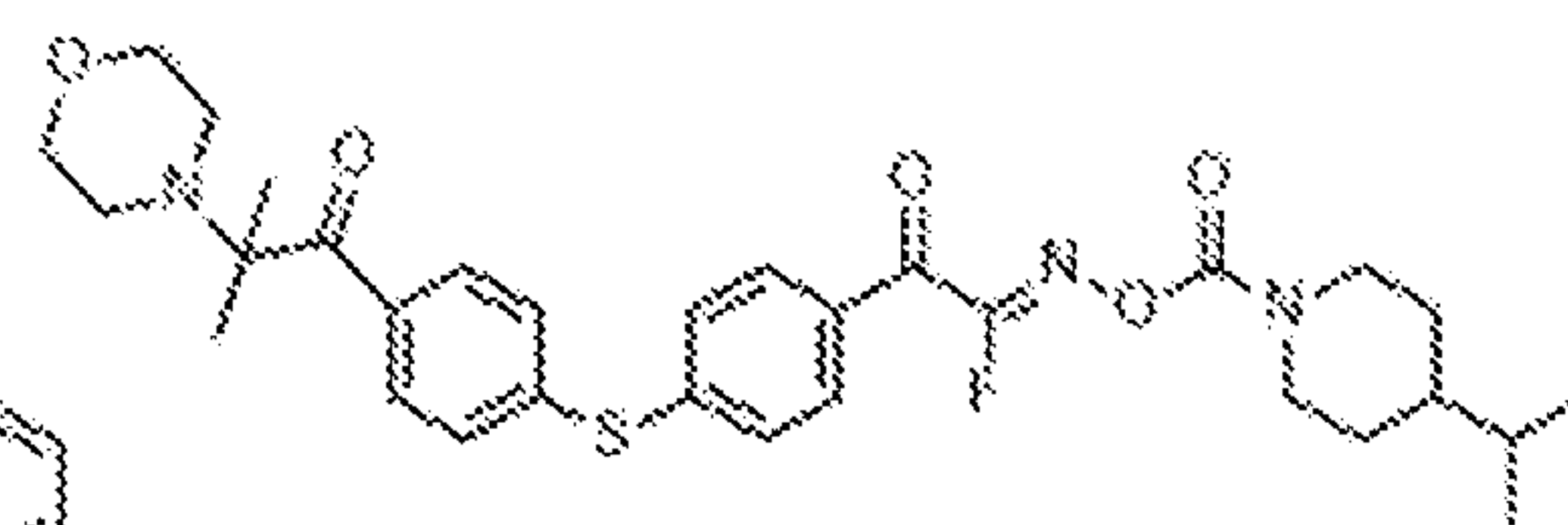
No. 141



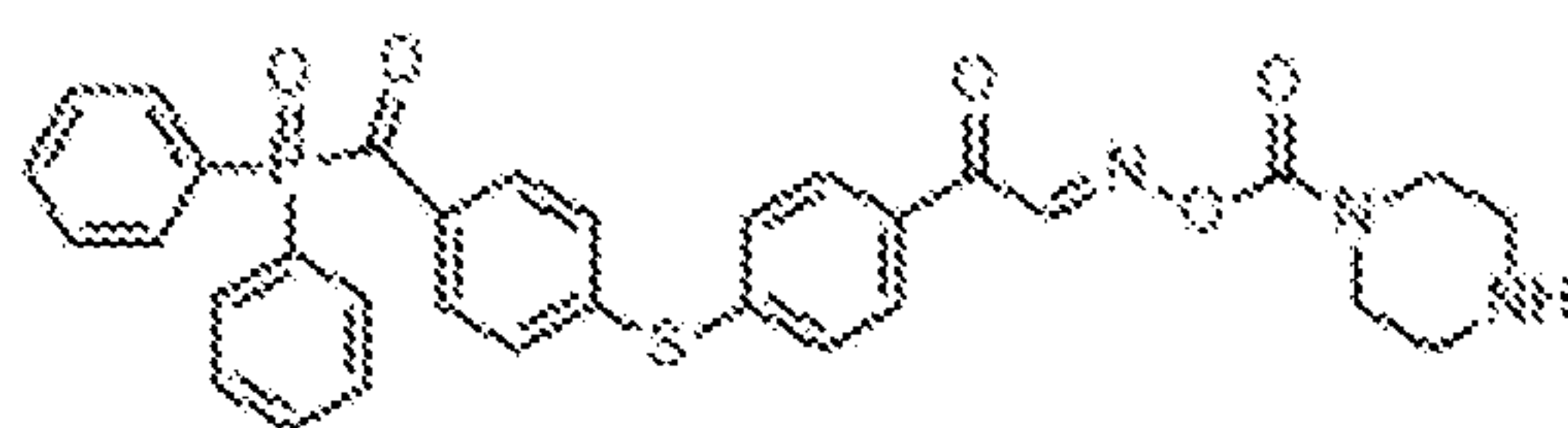
No. 142



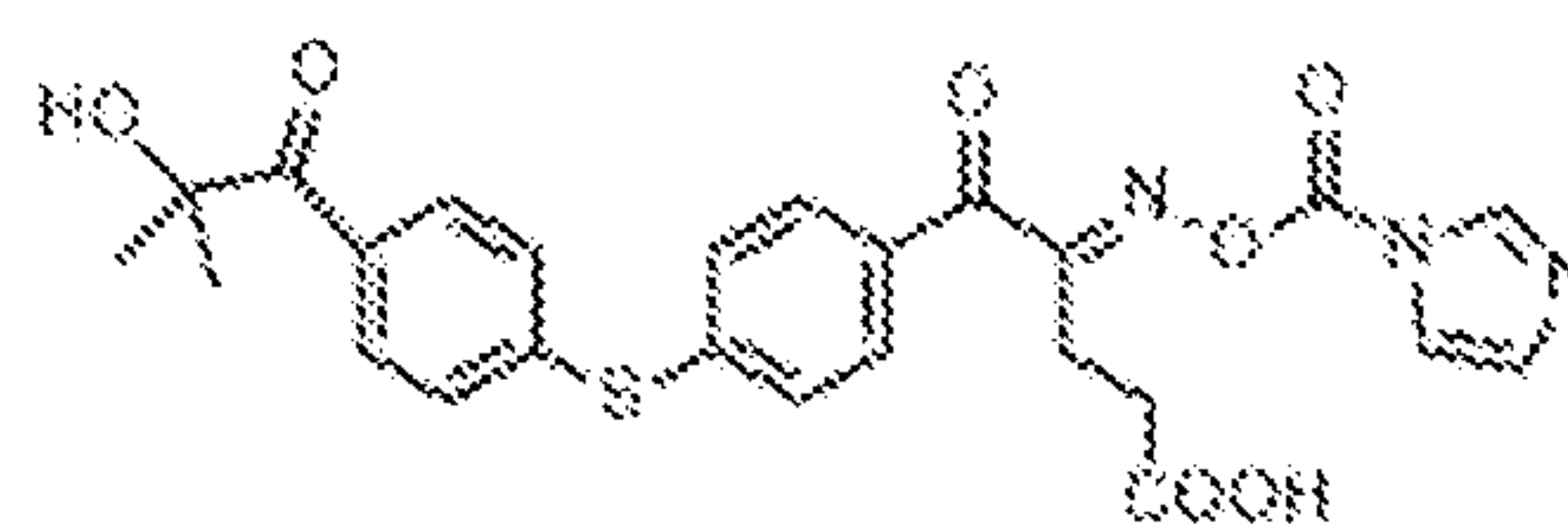
No. 143



~~No. 134~~



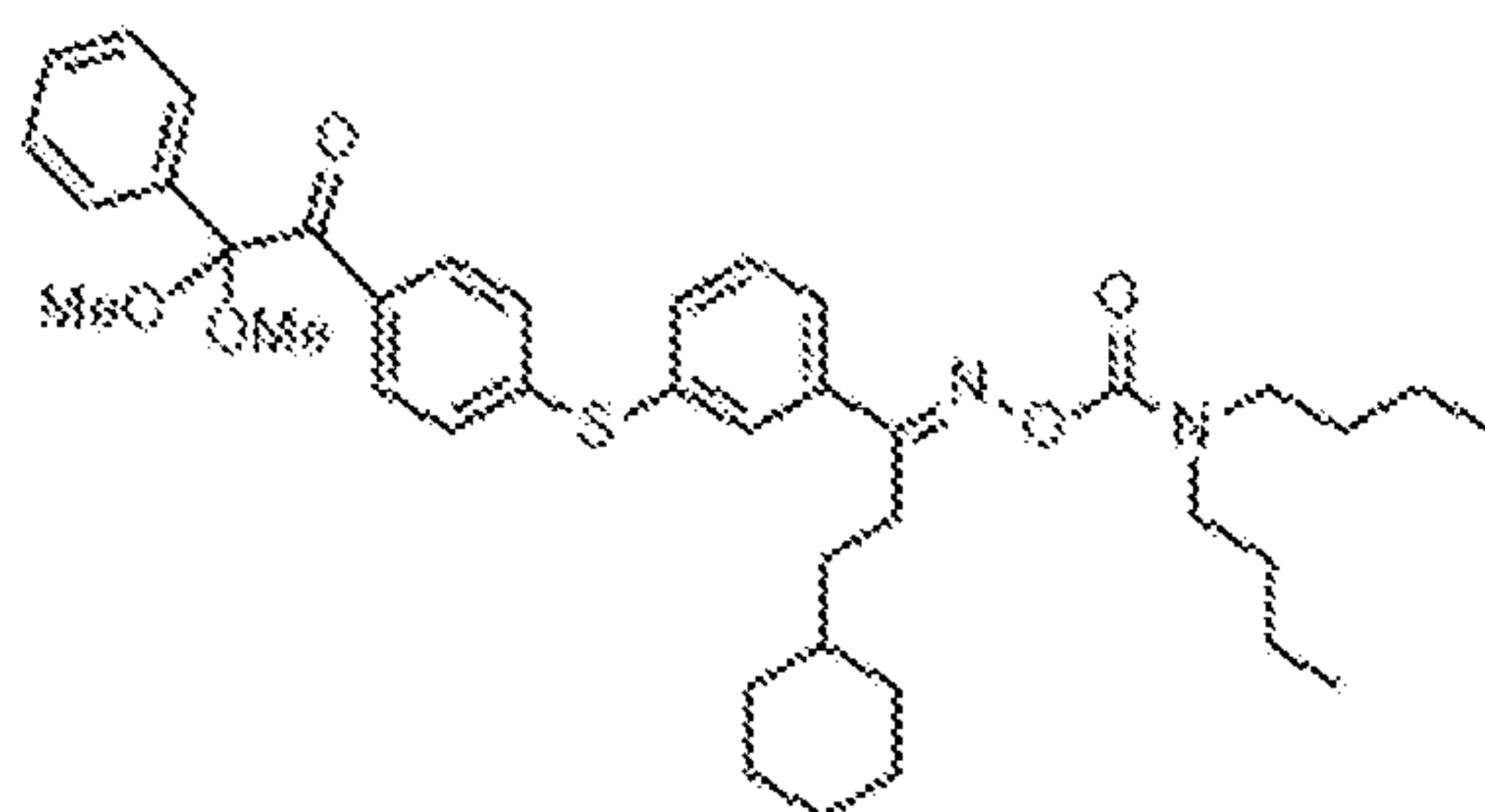
No. 145



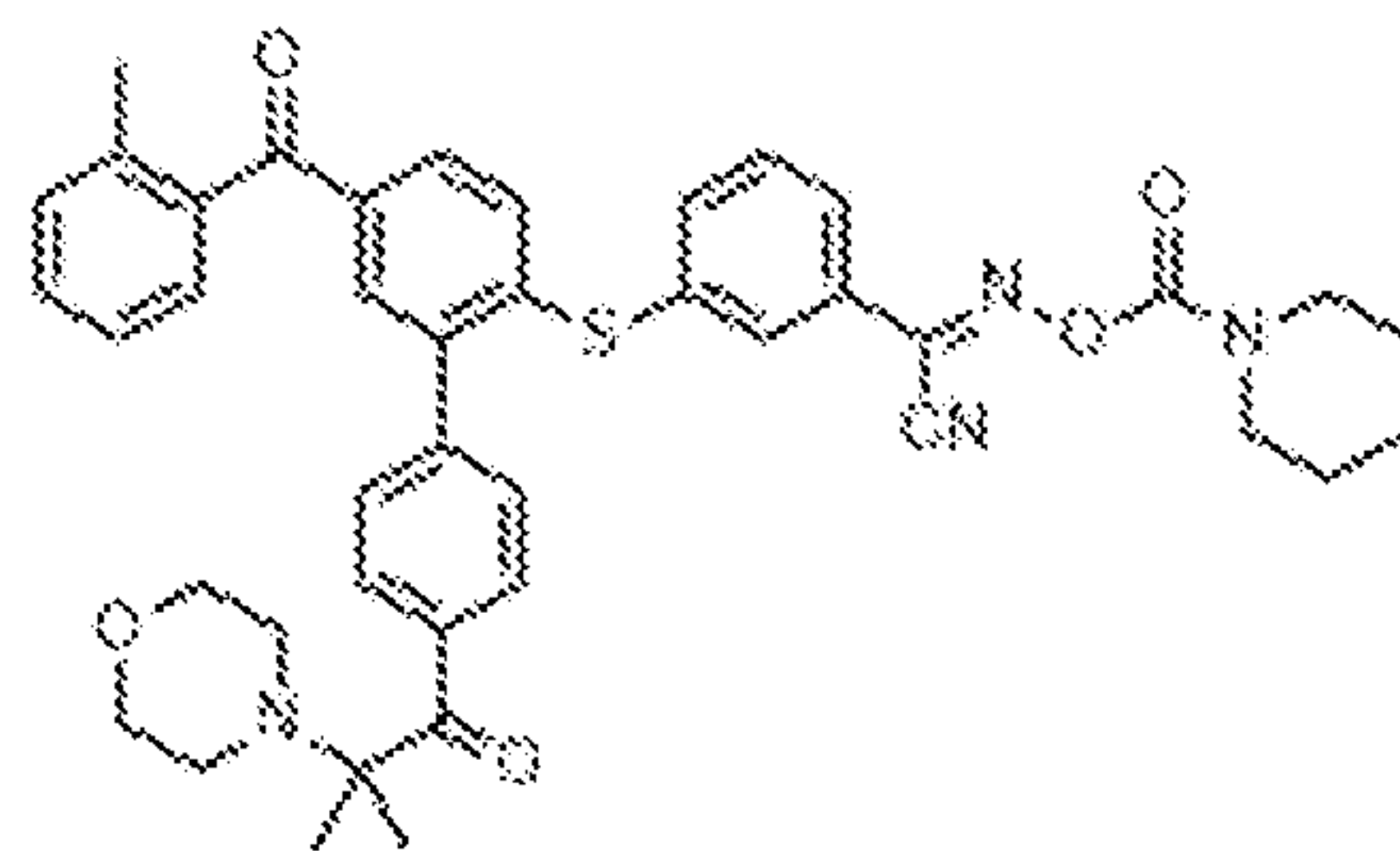
No. 143

[0083]

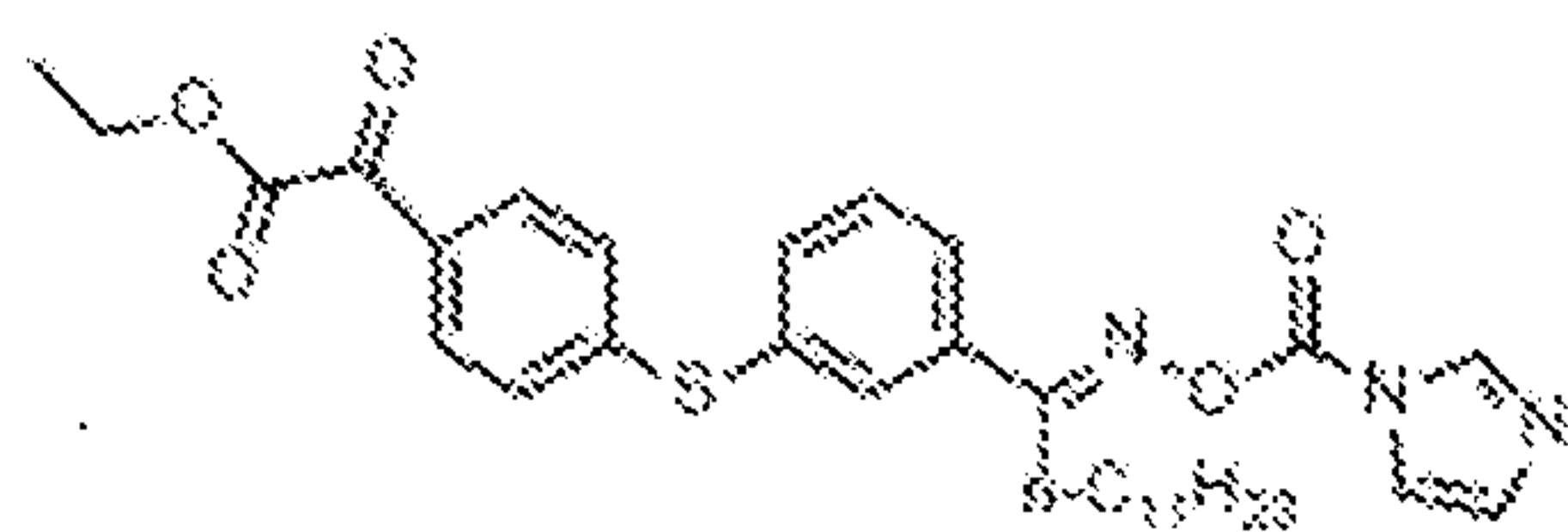
[化17]



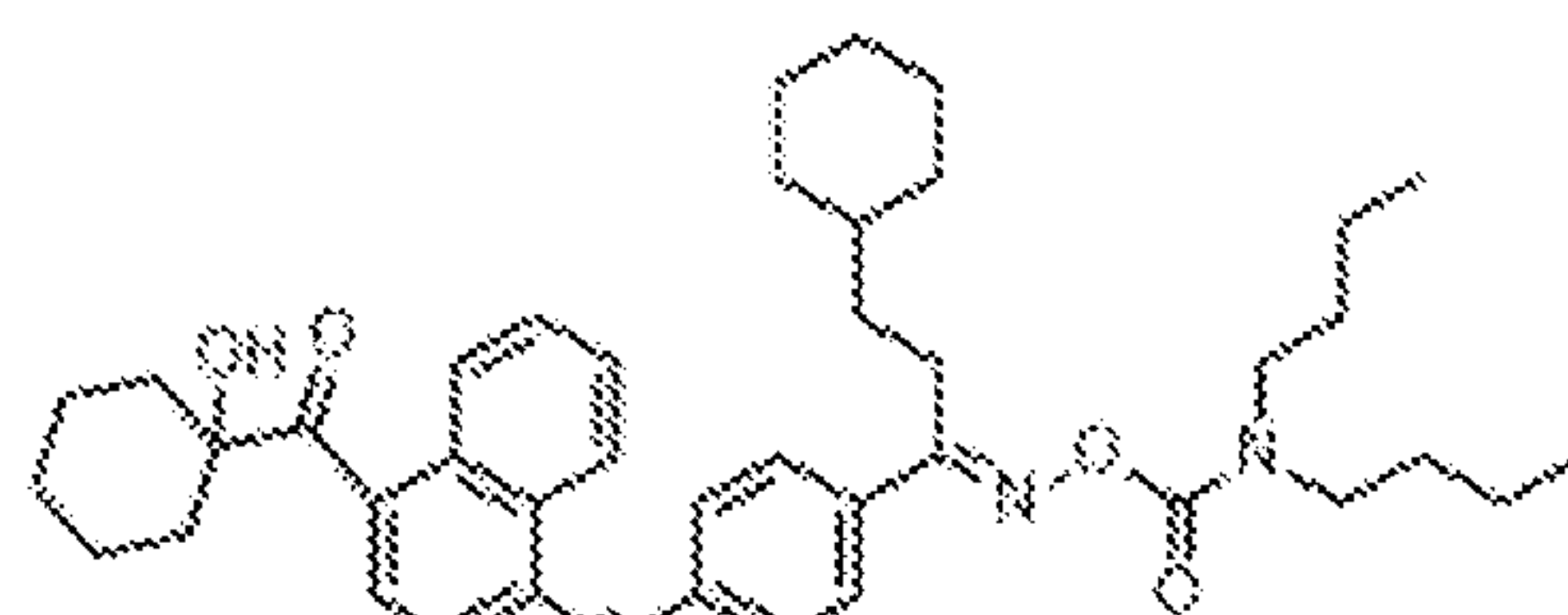
No. 147



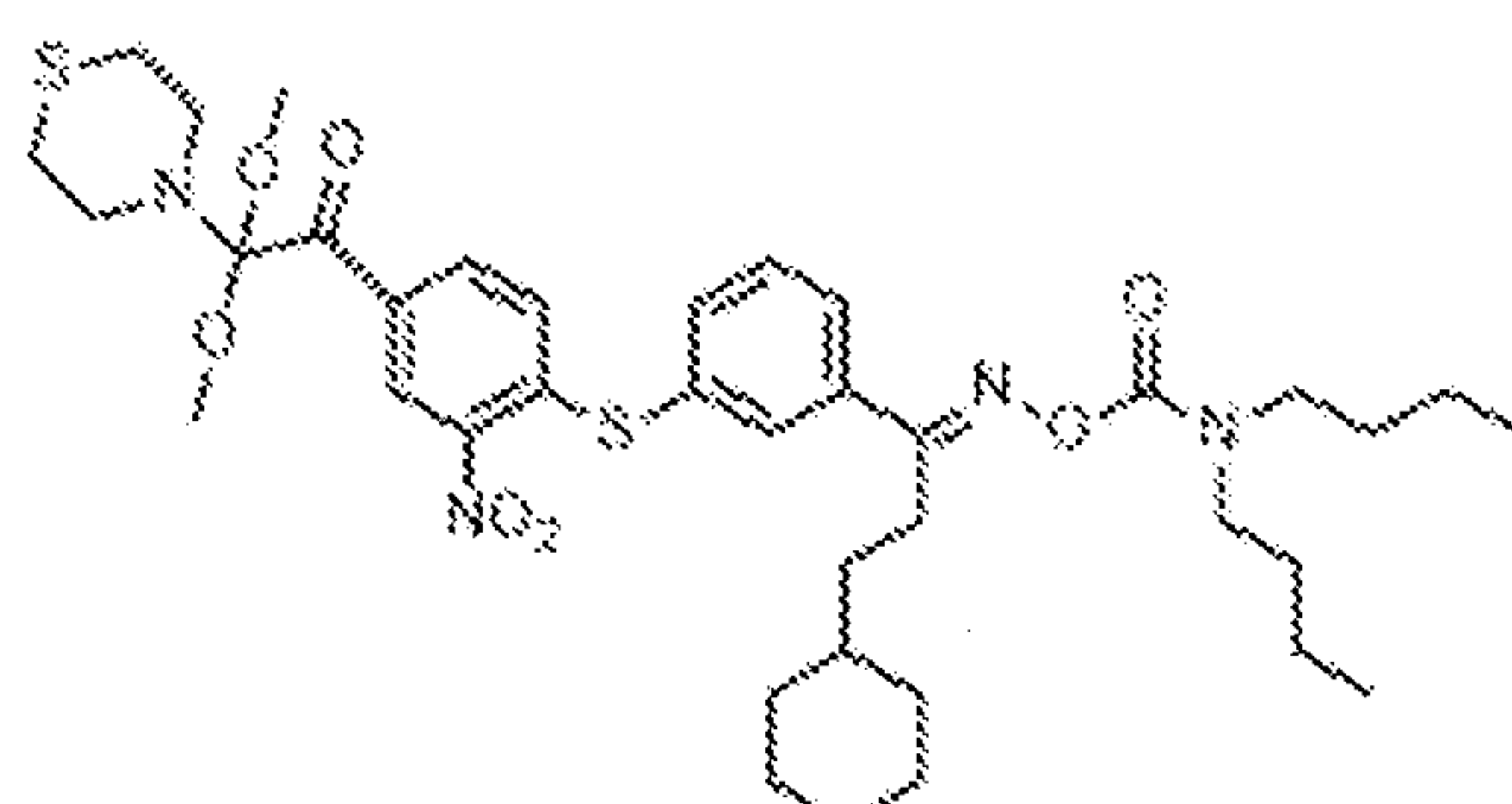
No. 148



No. 149

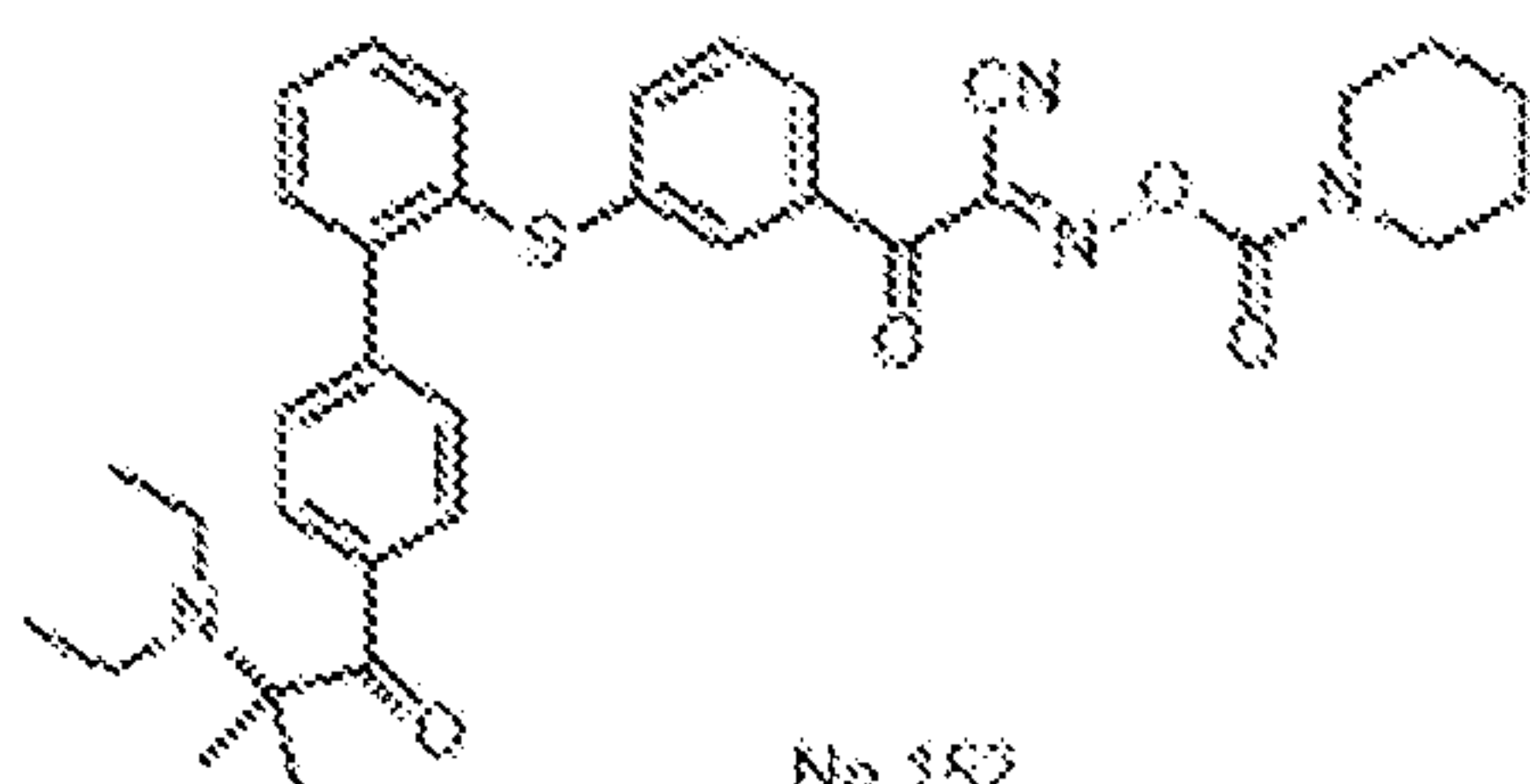


No. 150

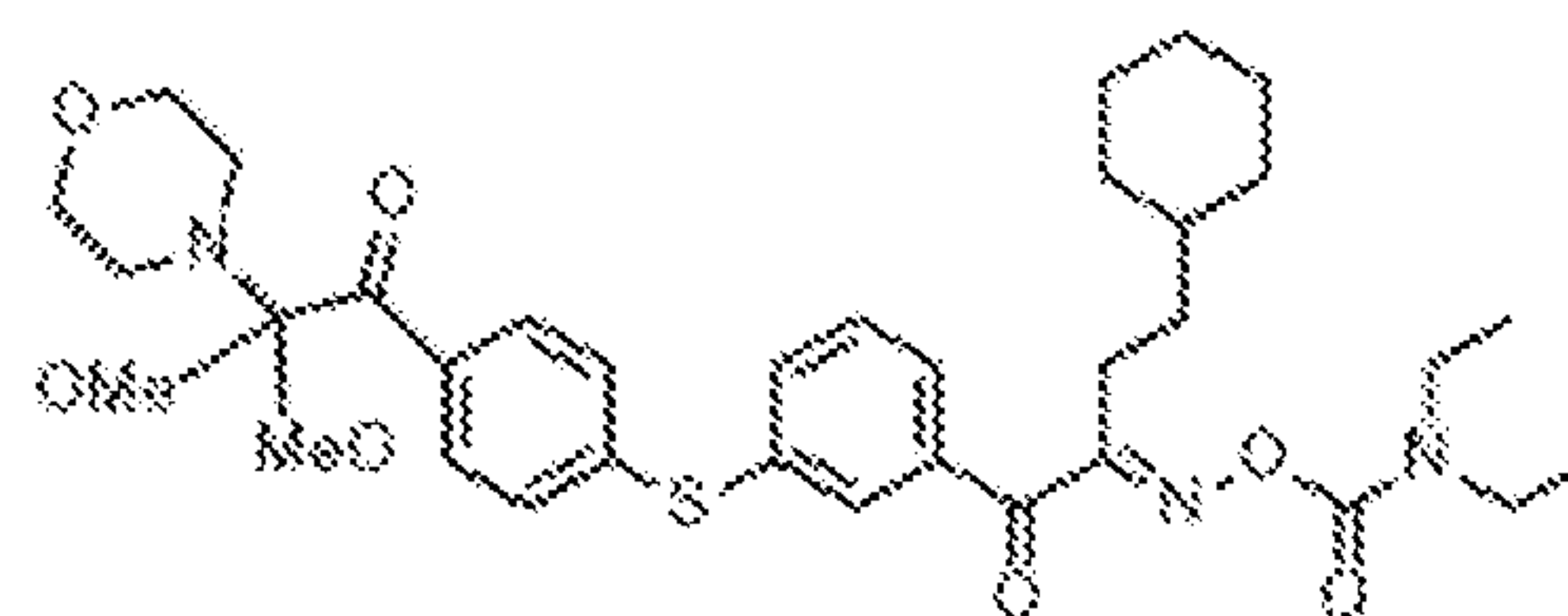


No. 151

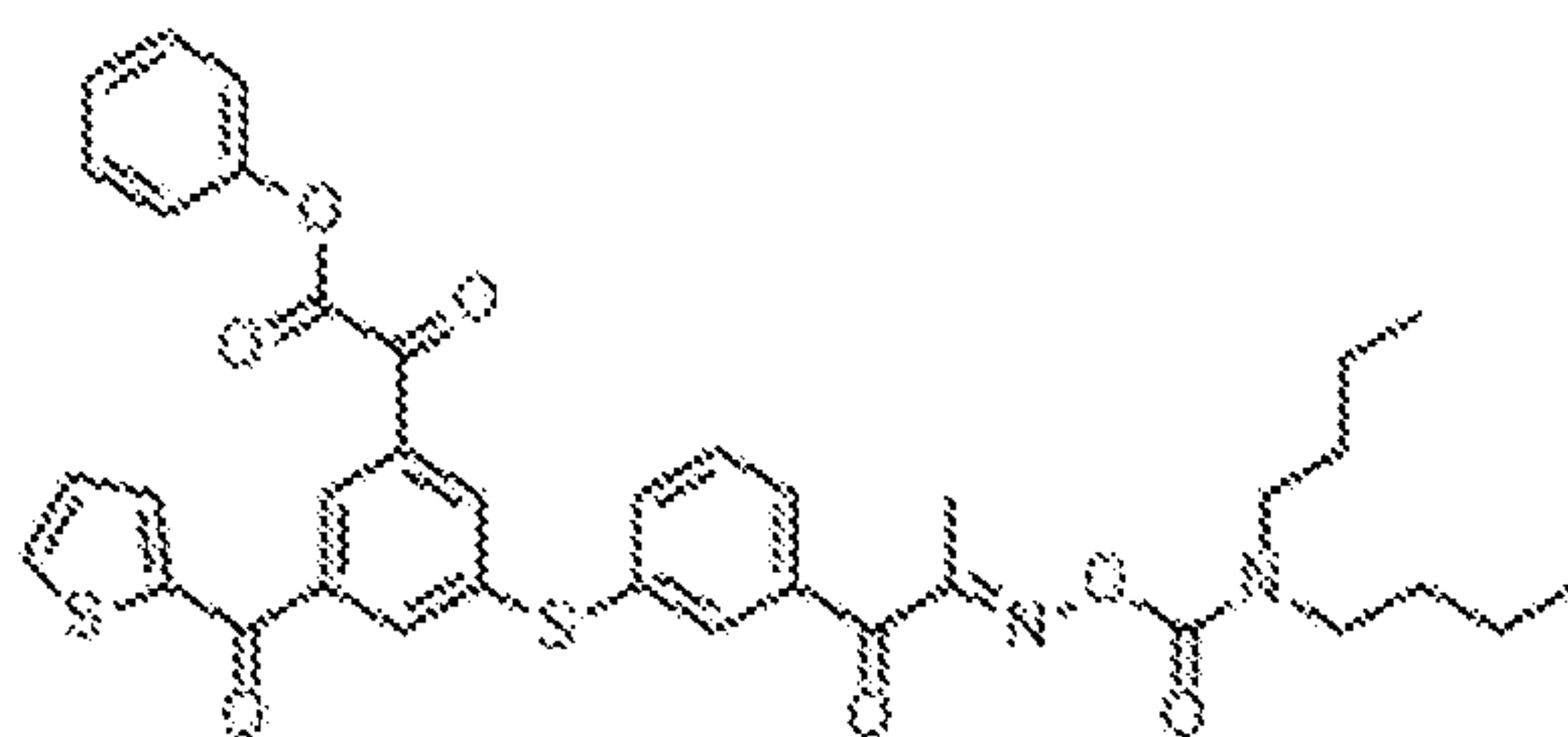
[0084] [化18]



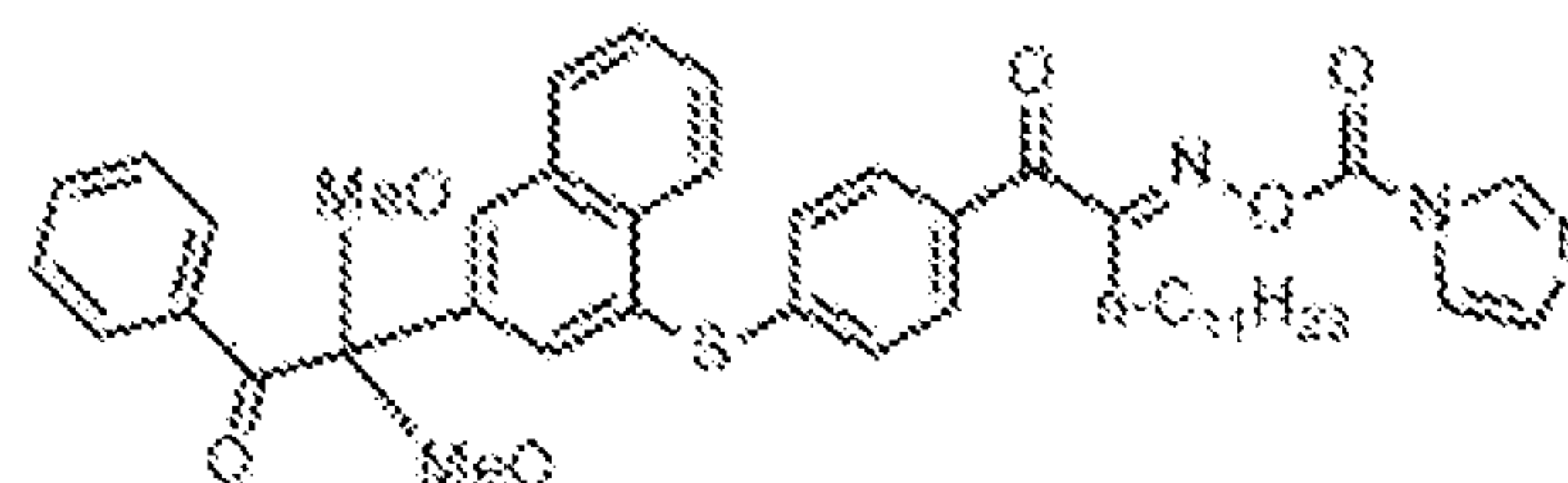
No. 152



No. 153



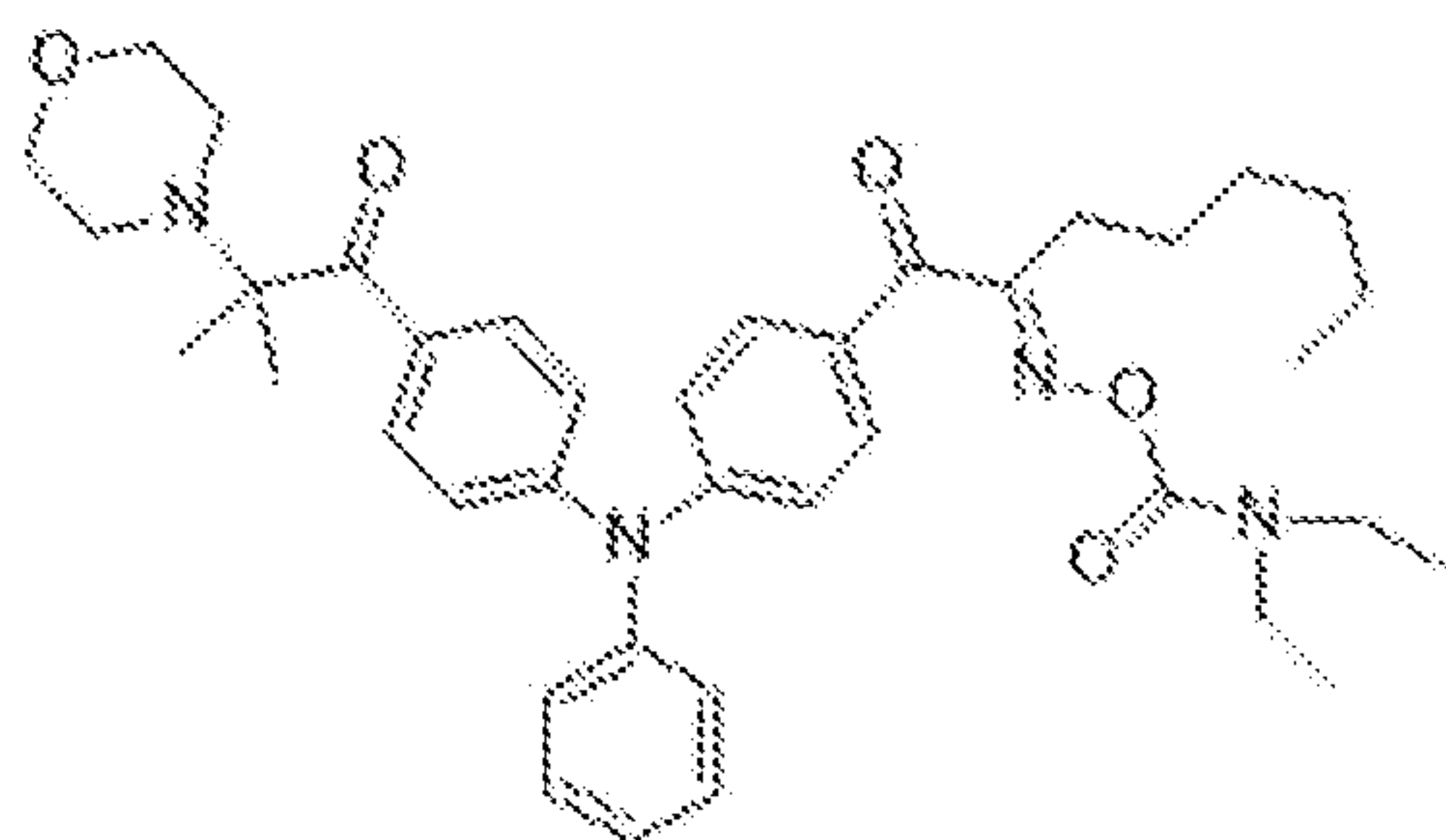
No. 154



No. 155

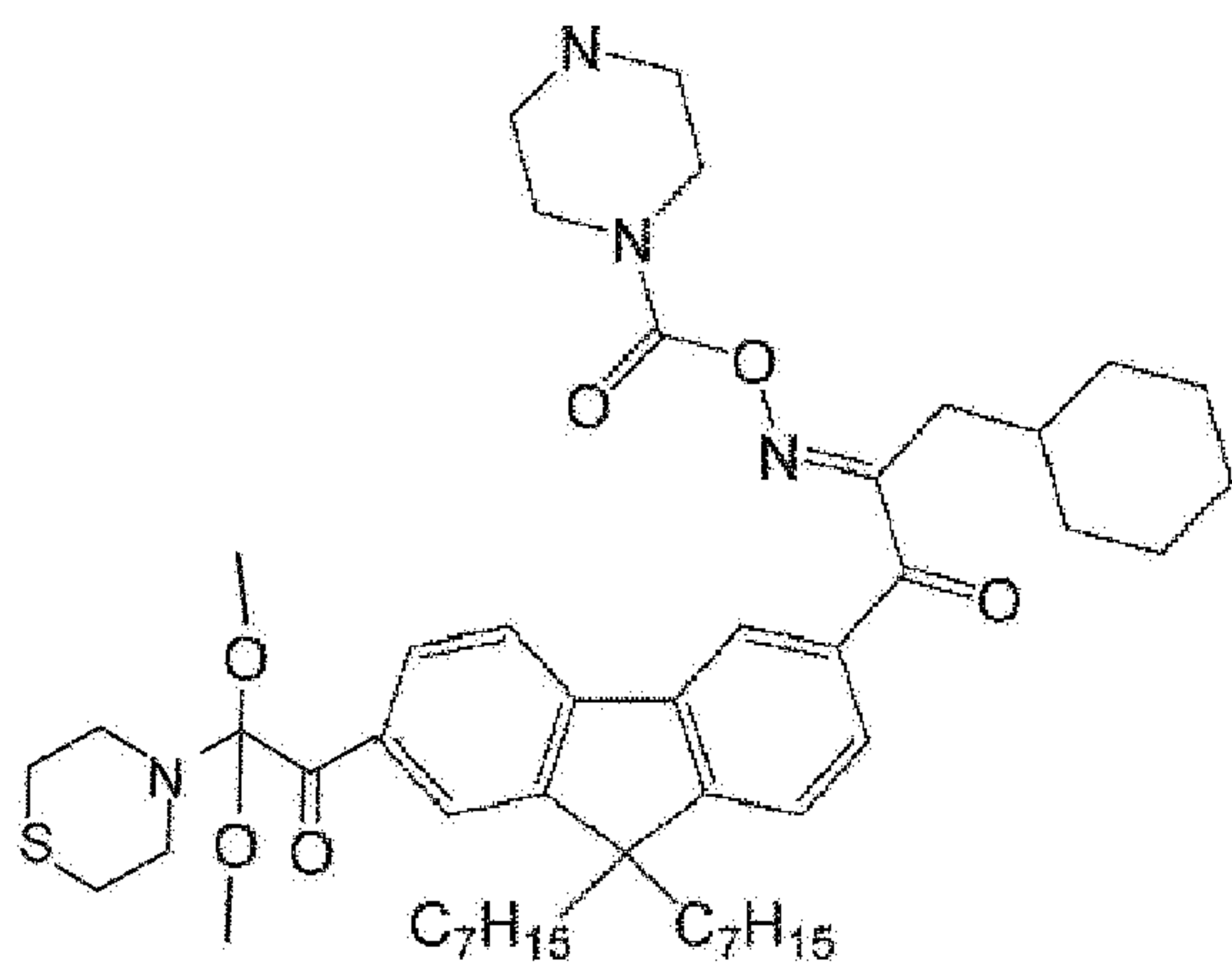
[0085]

[化19]



No.156

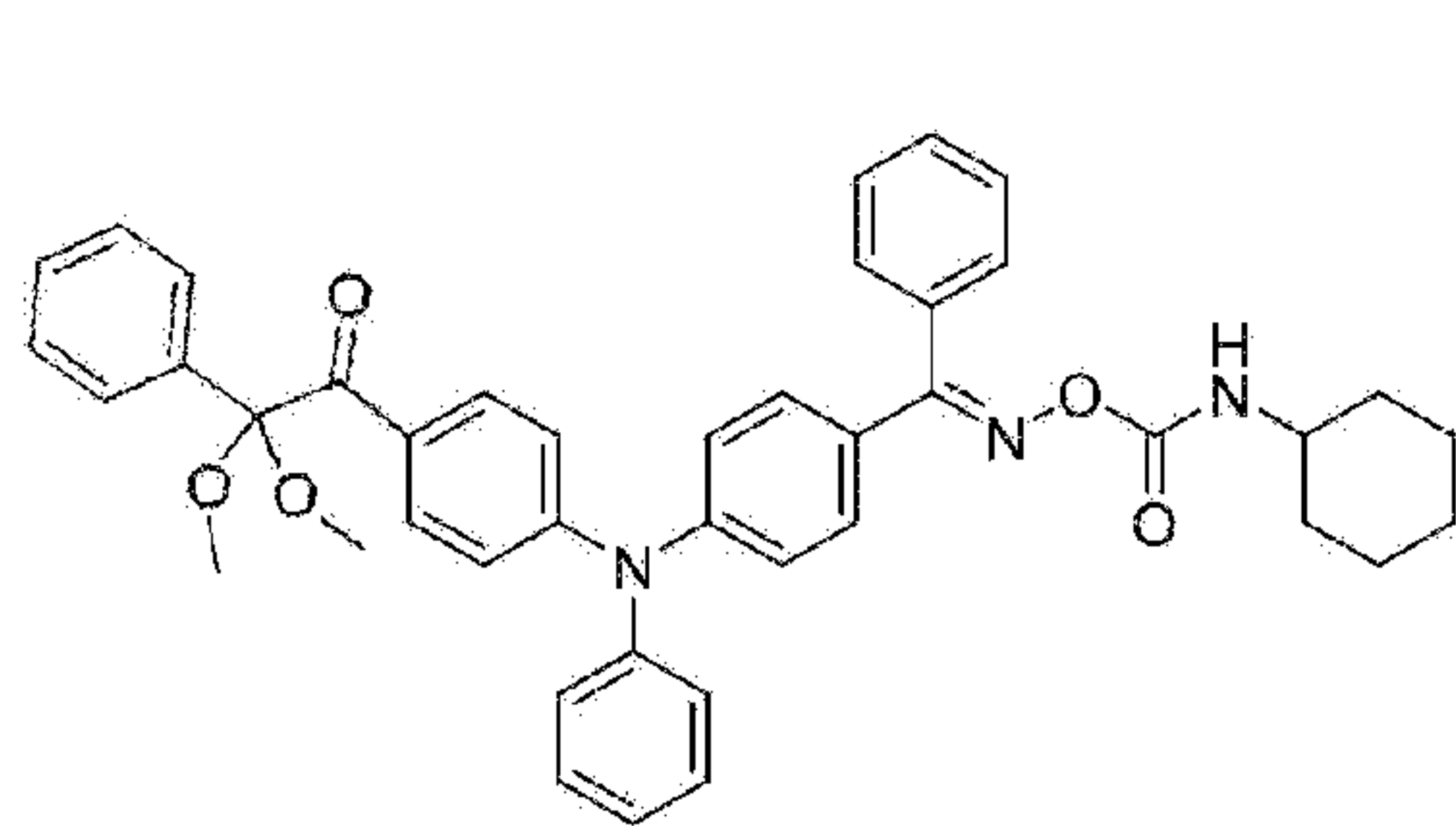
[0086] [化20]



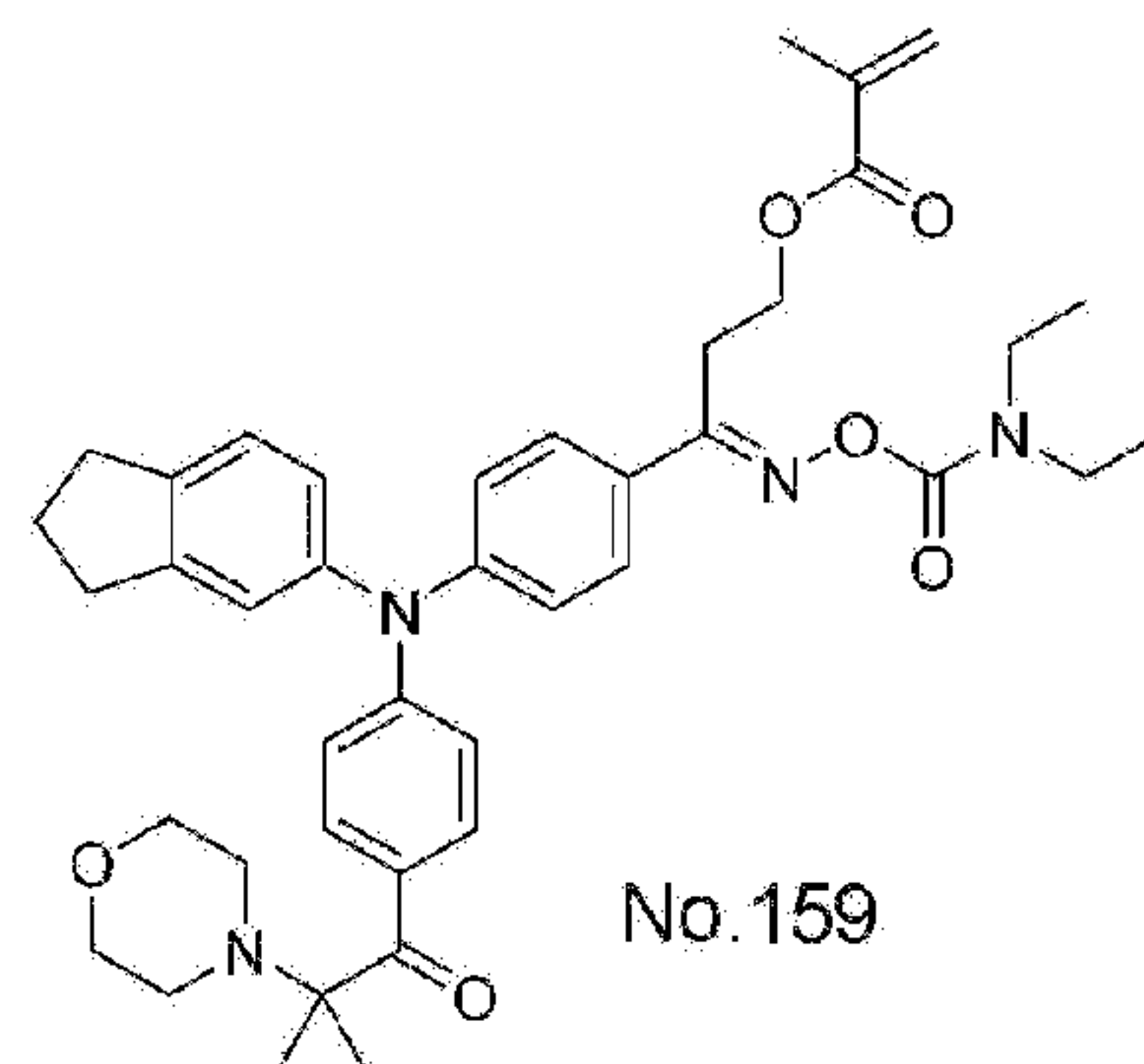
No.157

[0087]

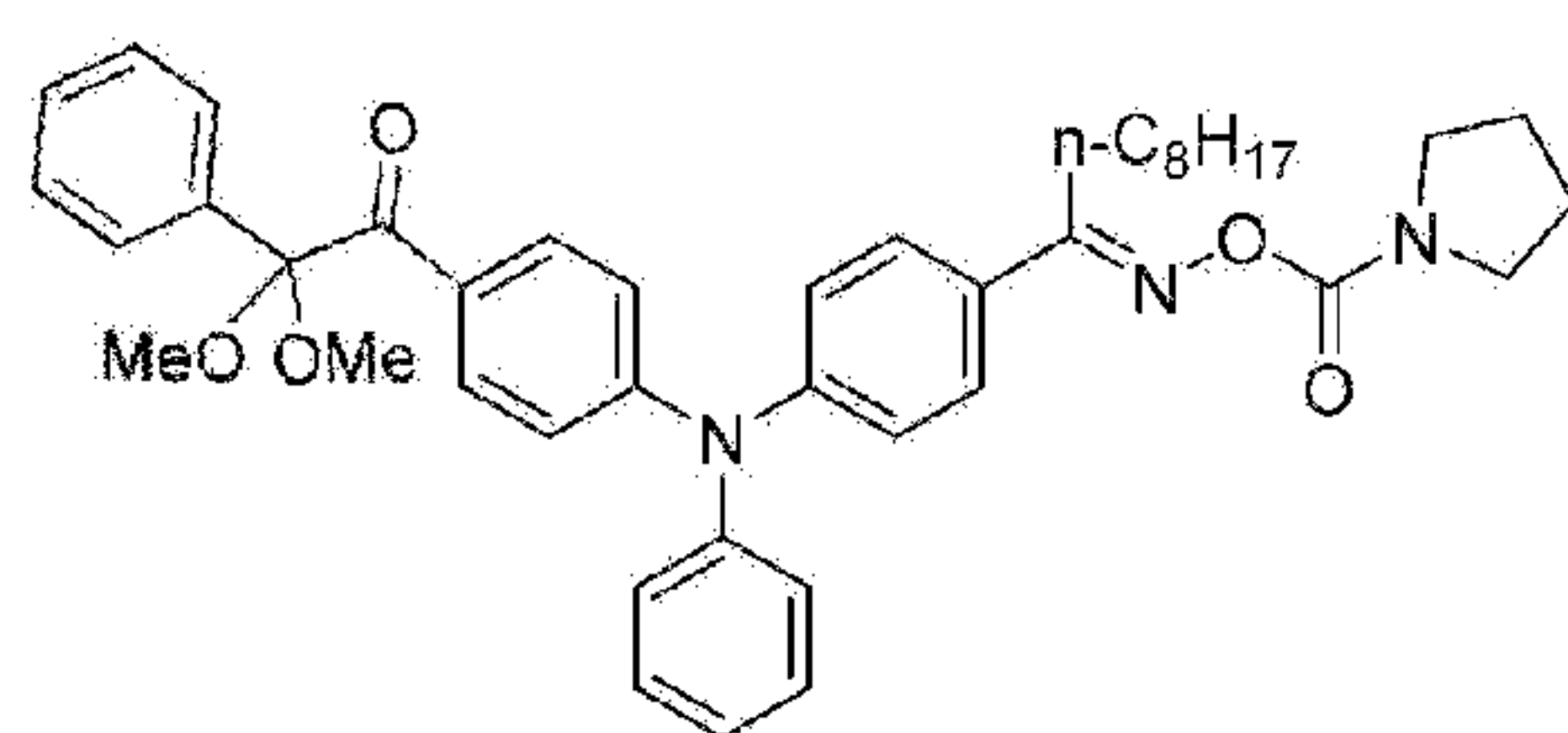
[化21]



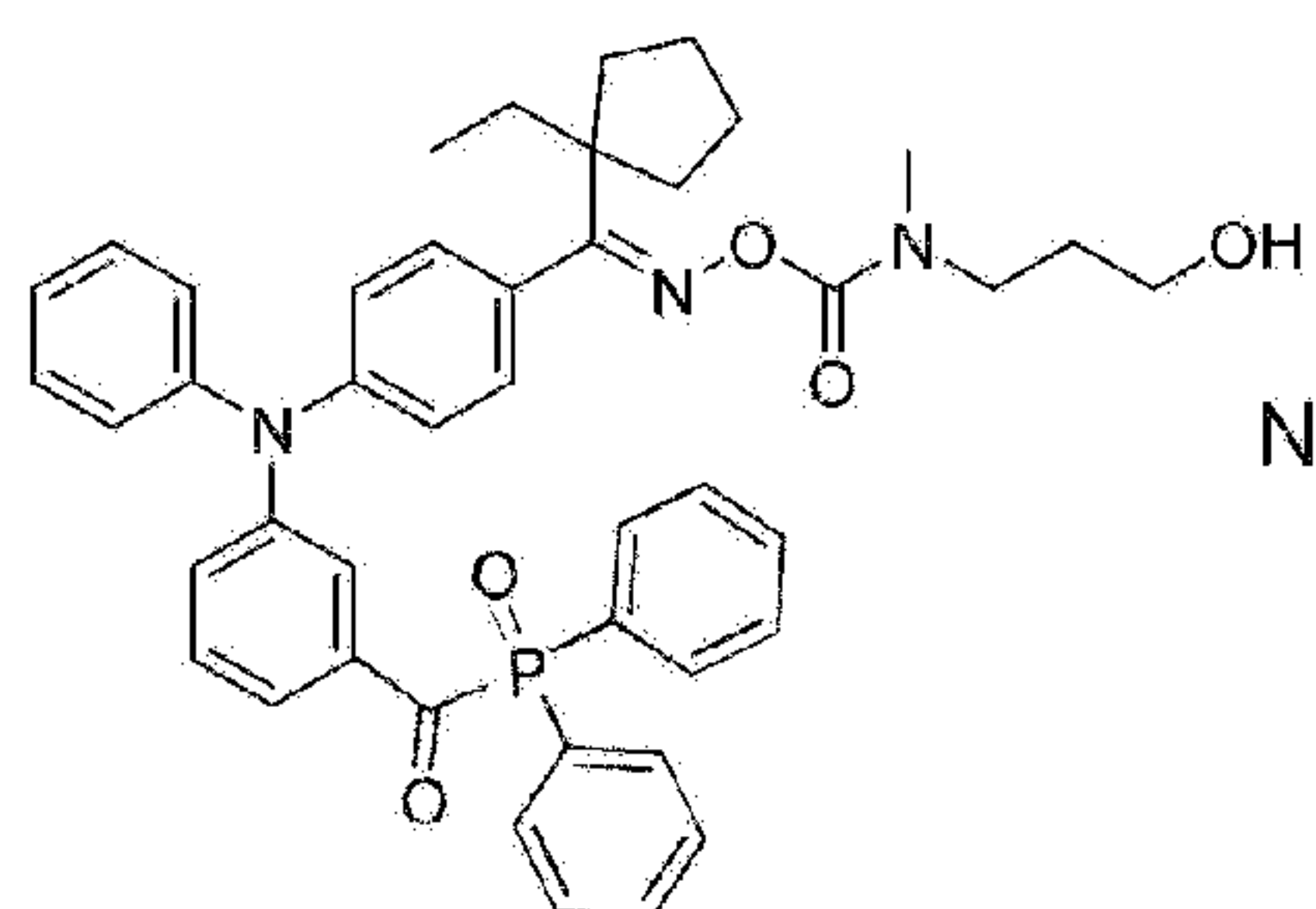
No. 158



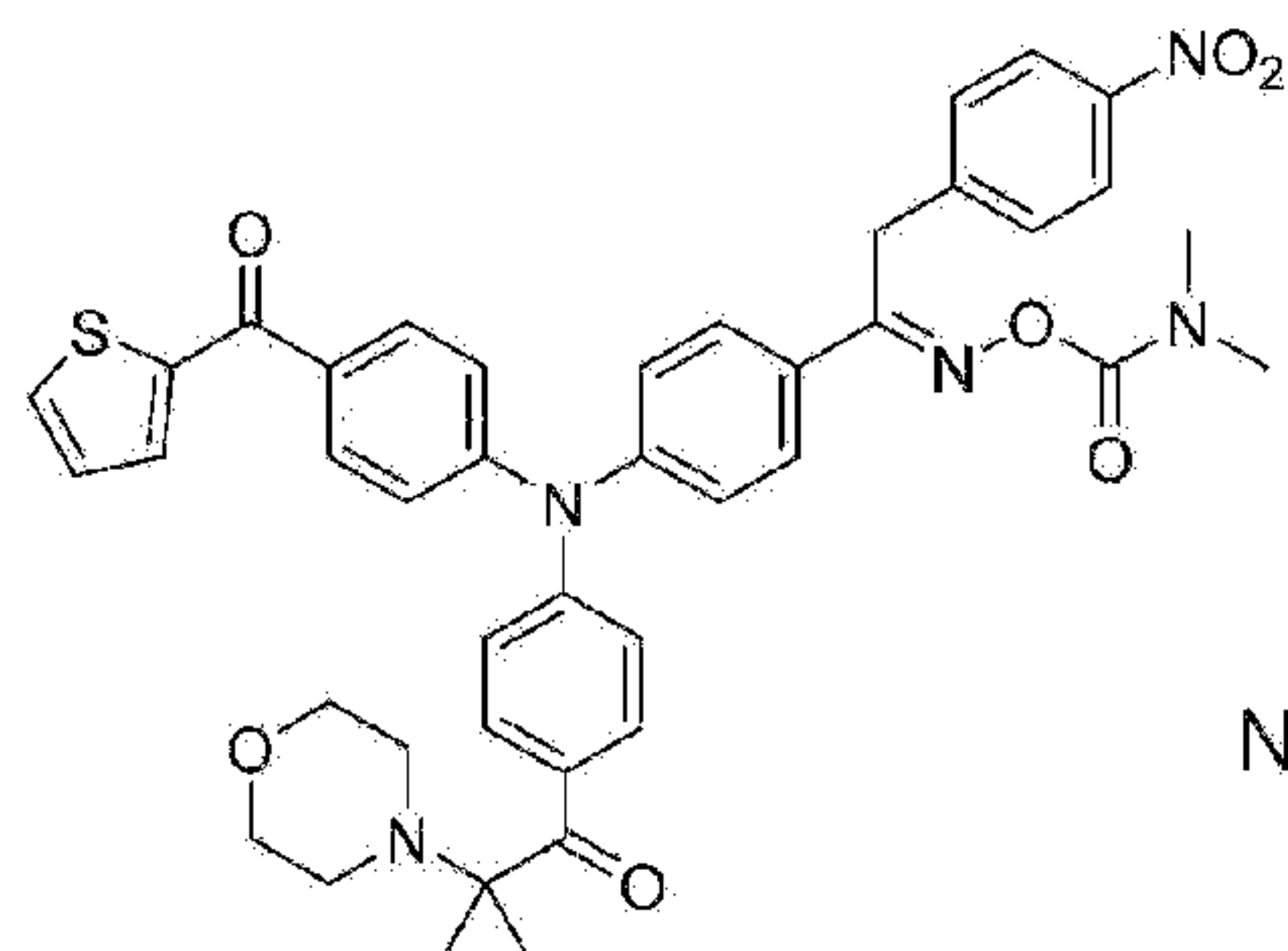
No. 159



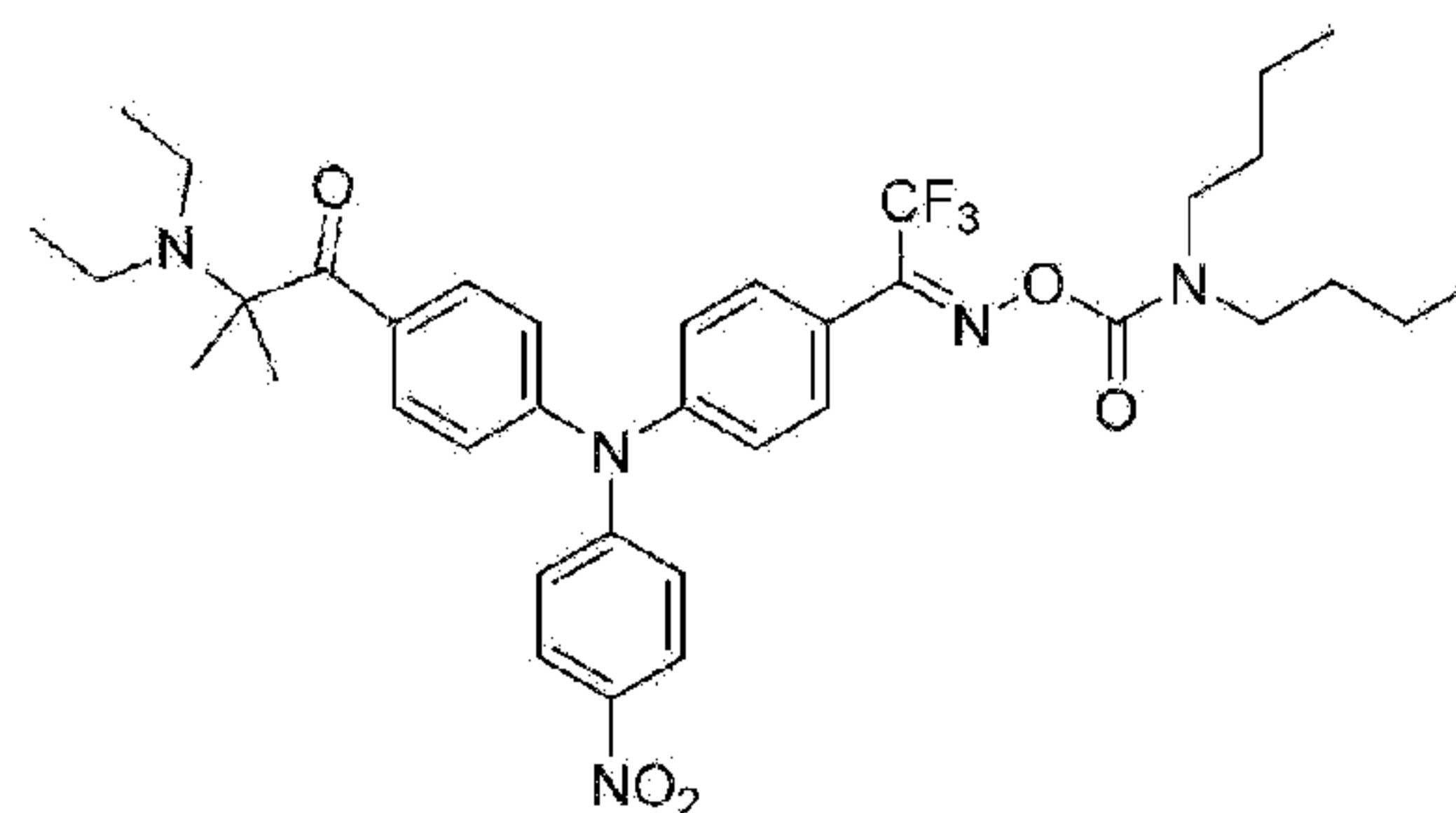
No. 160



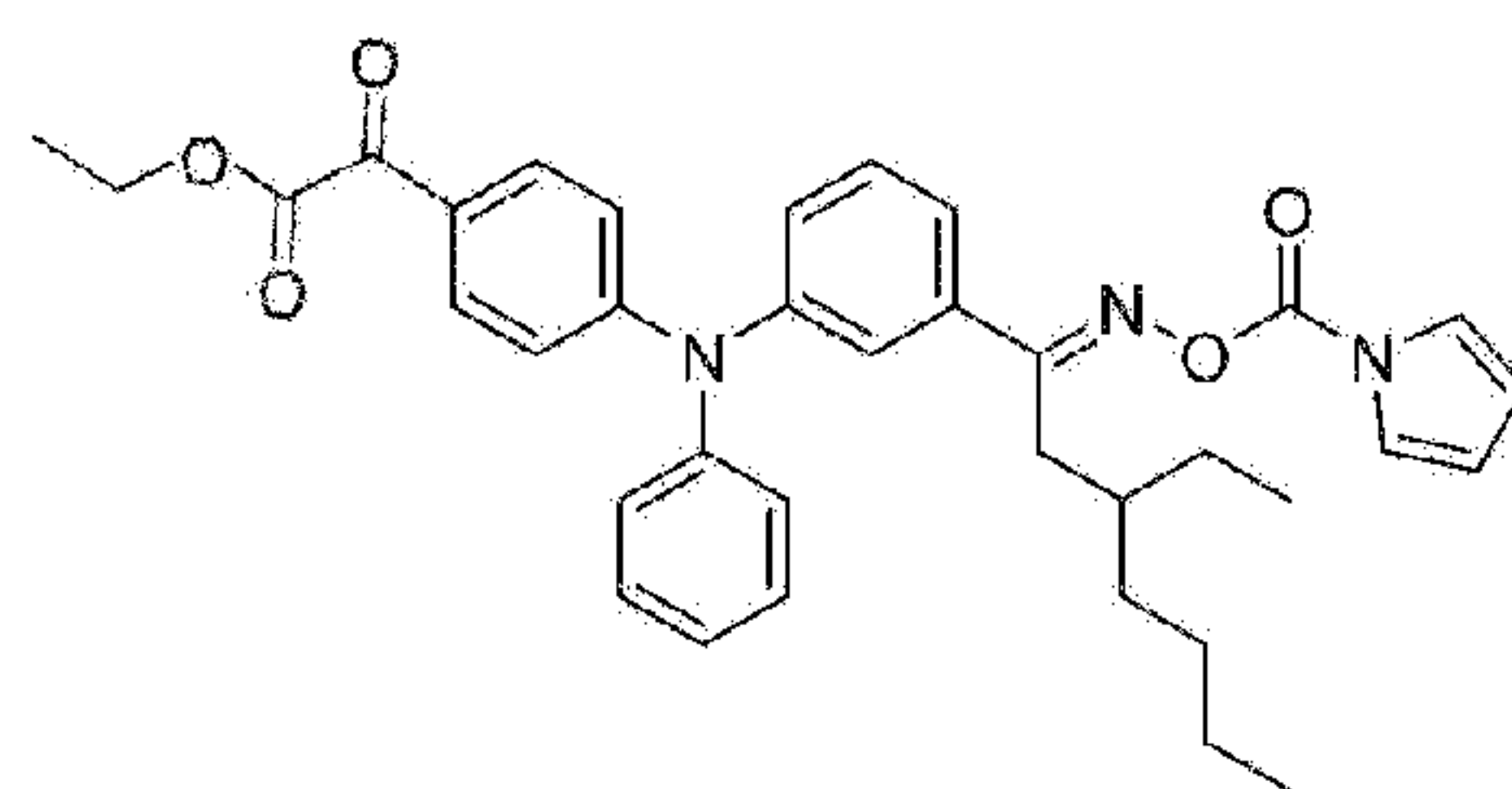
No. 161



No. 162



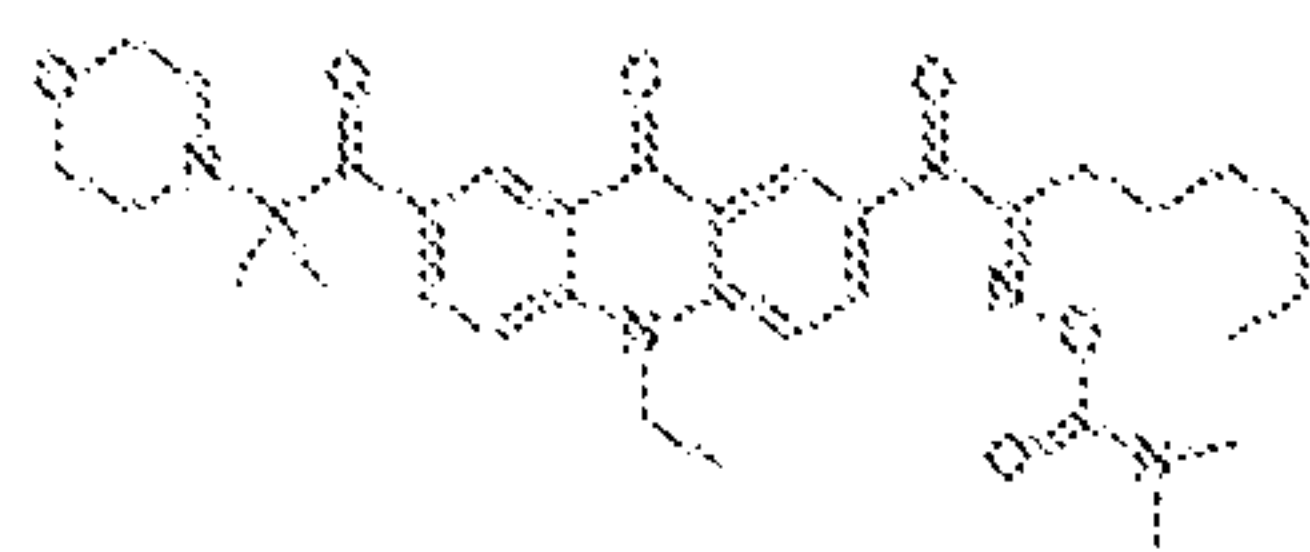
No. 163



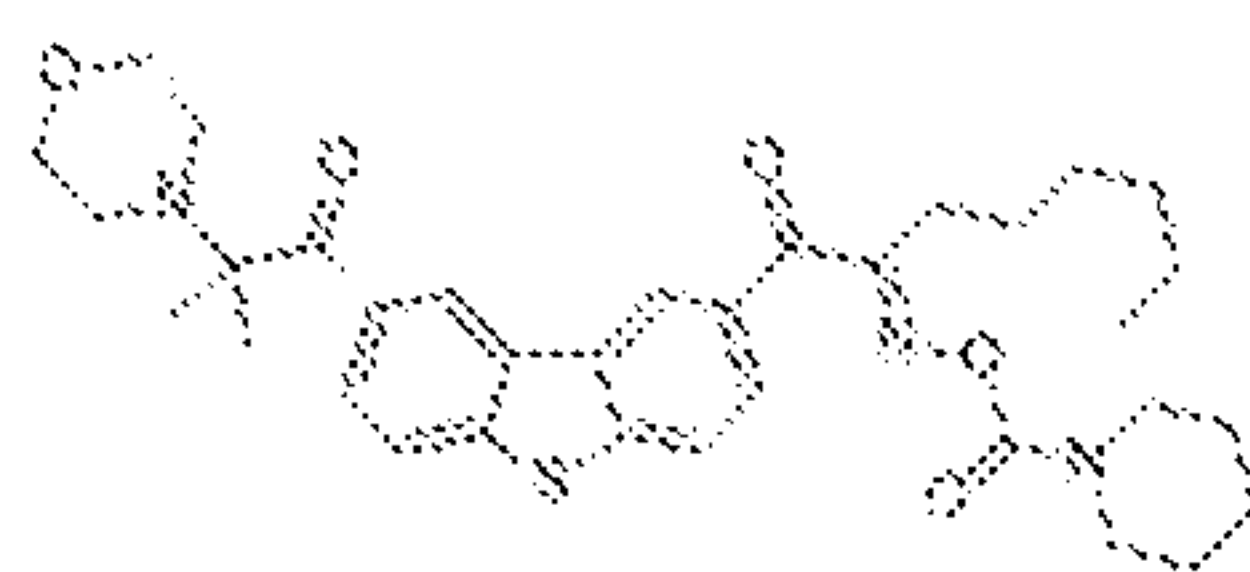
No. 164

[0088]

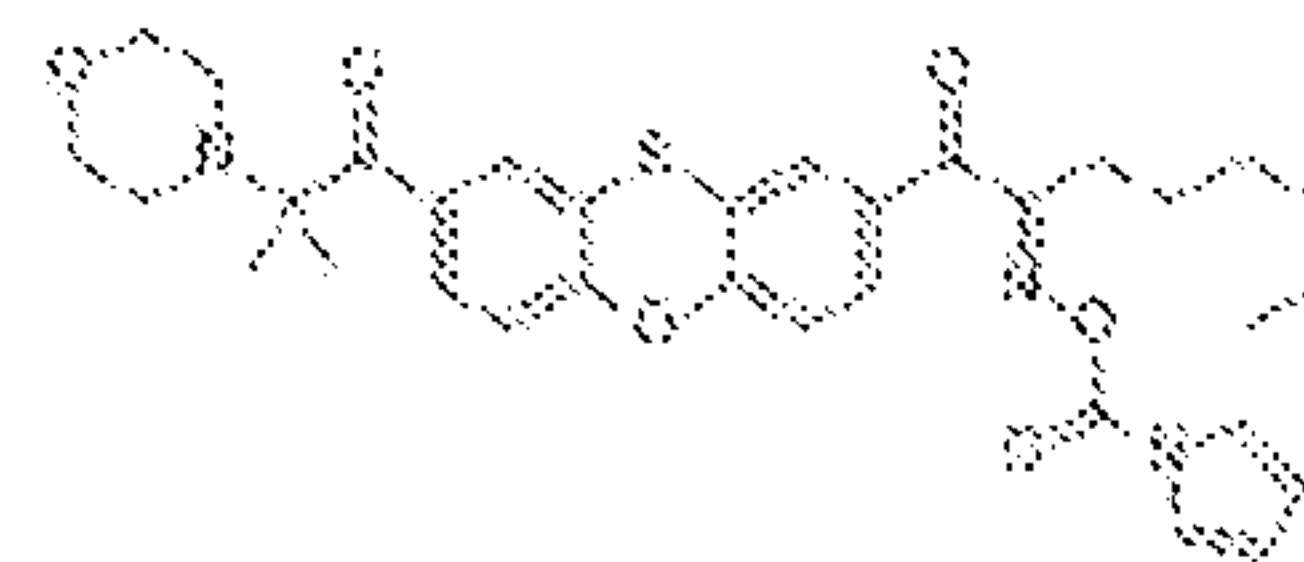
[化22]



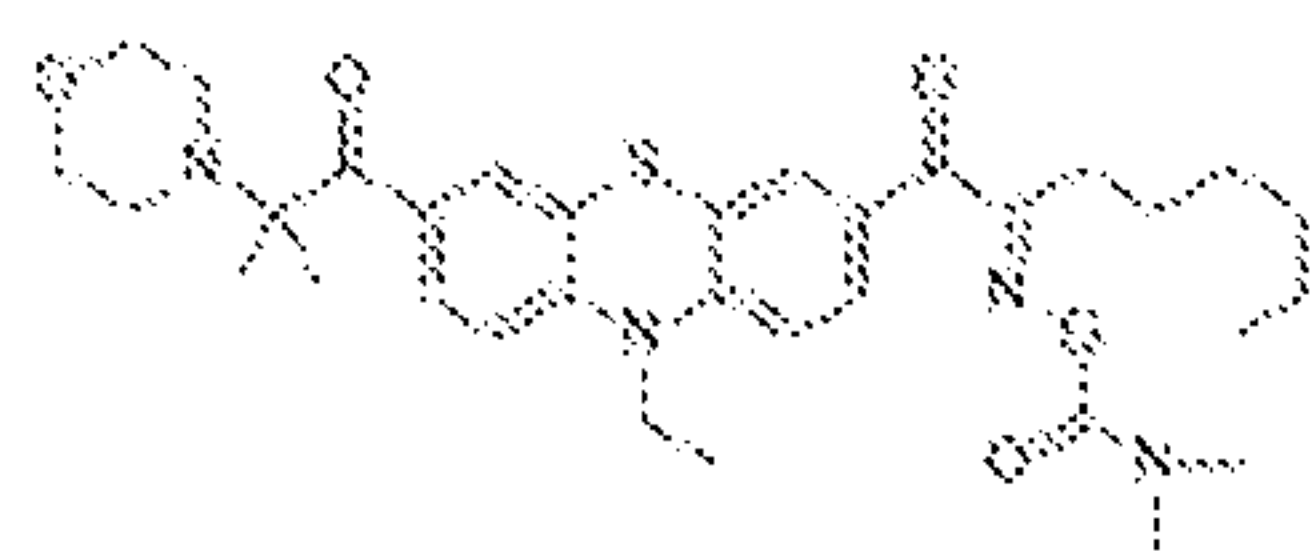
No. 165



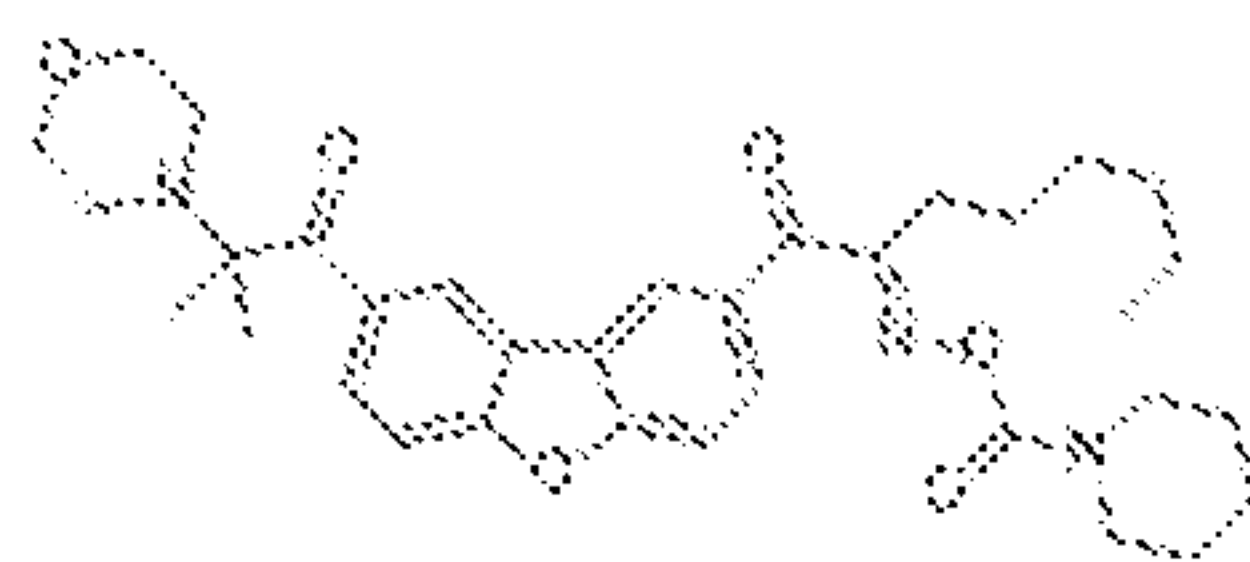
No. 166



No. 167

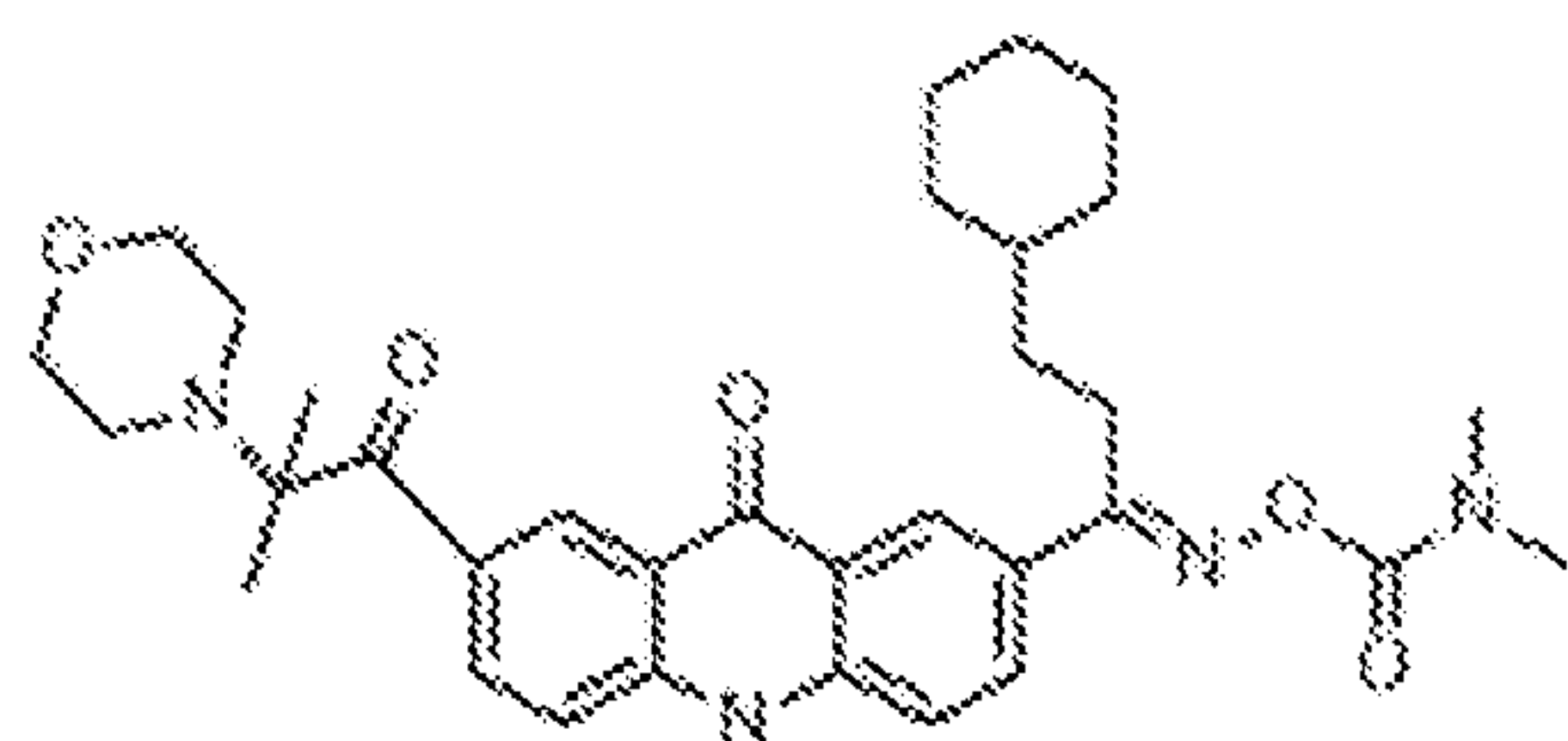


No. 168



No. 169

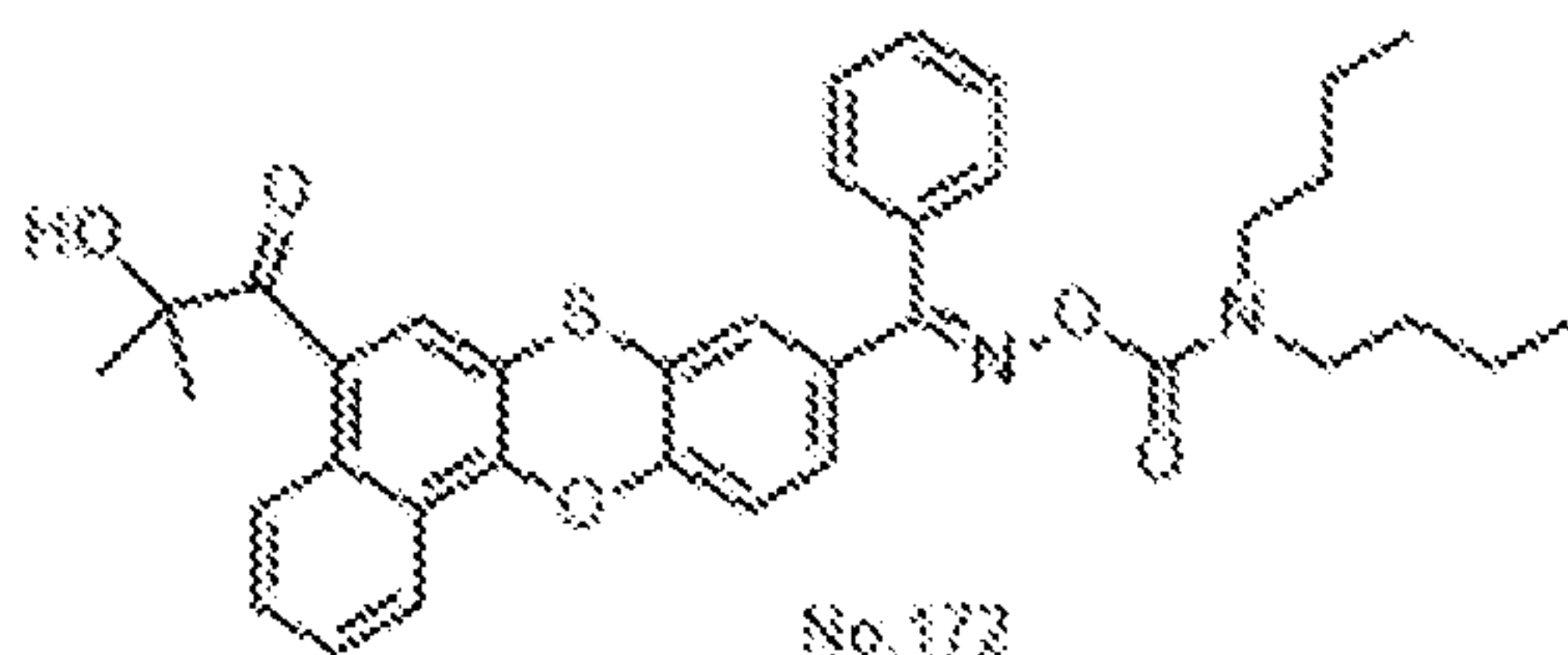
[0089] [化23]



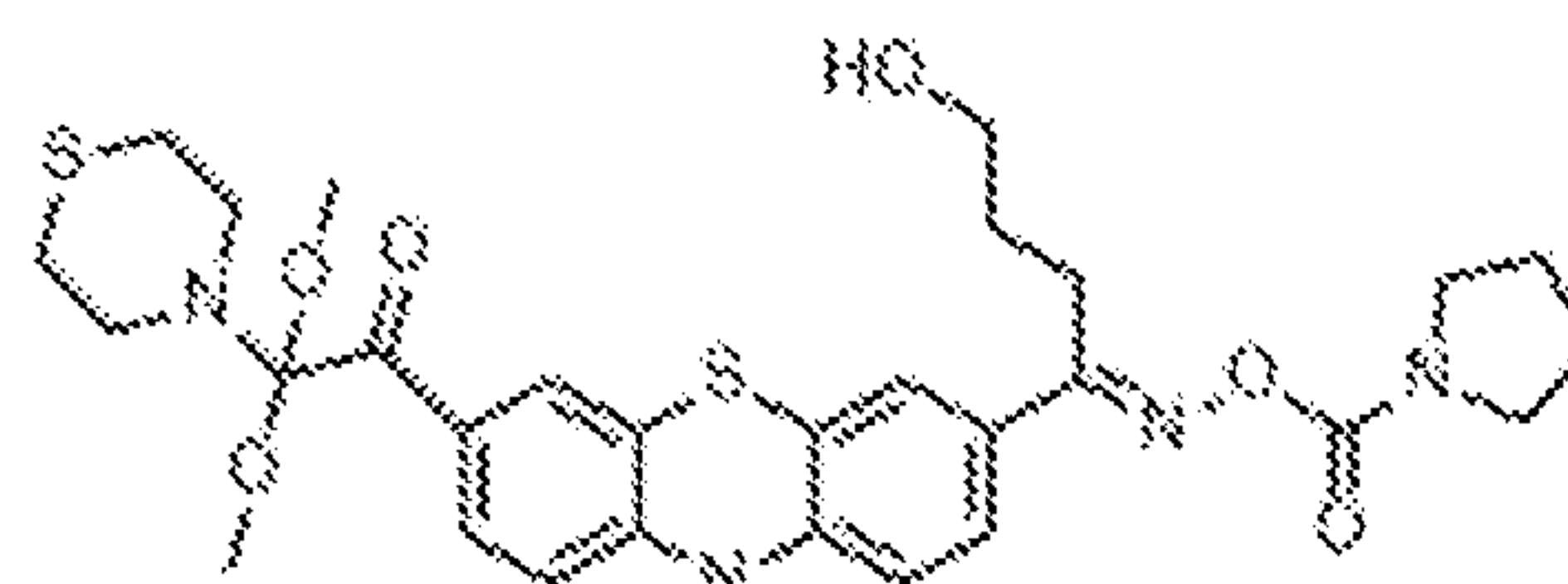
No. 170



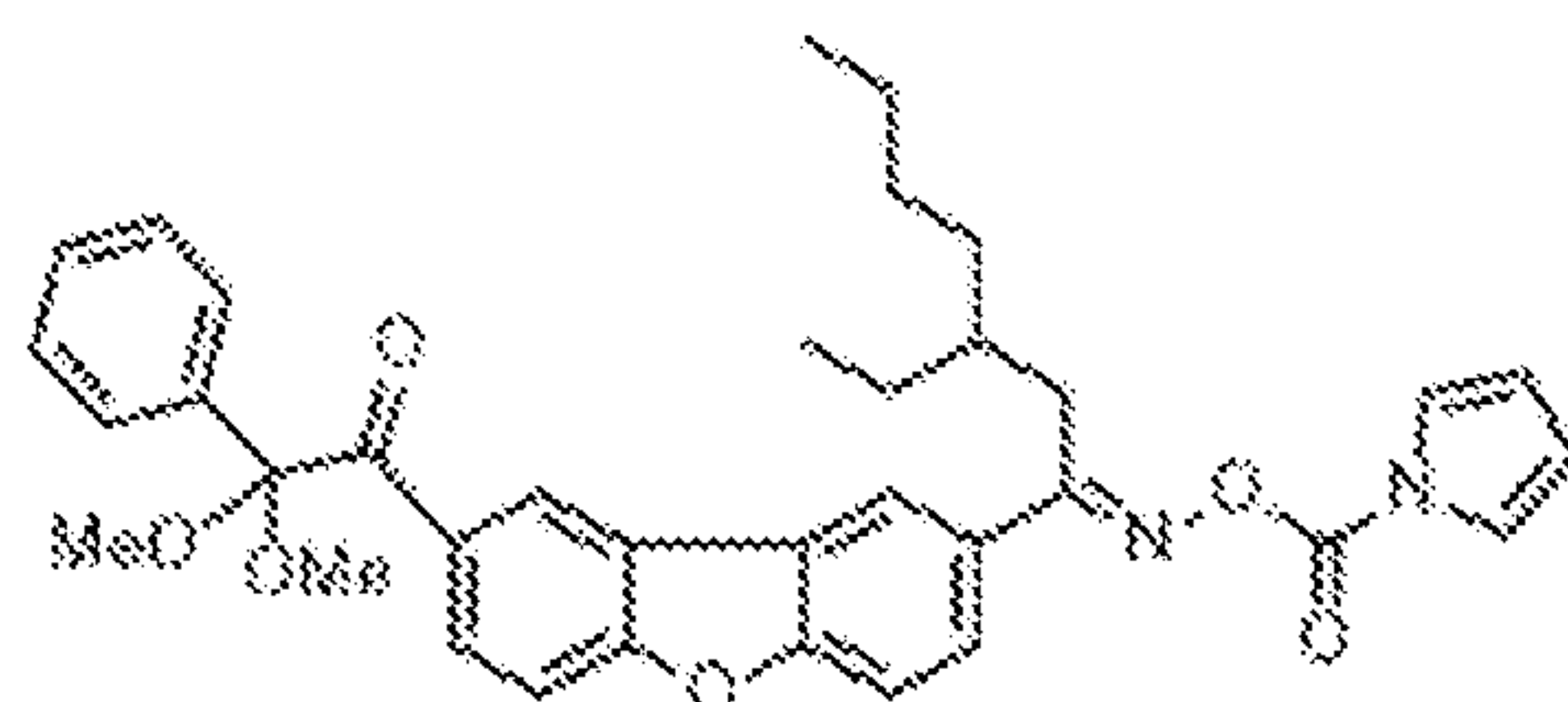
No. 171



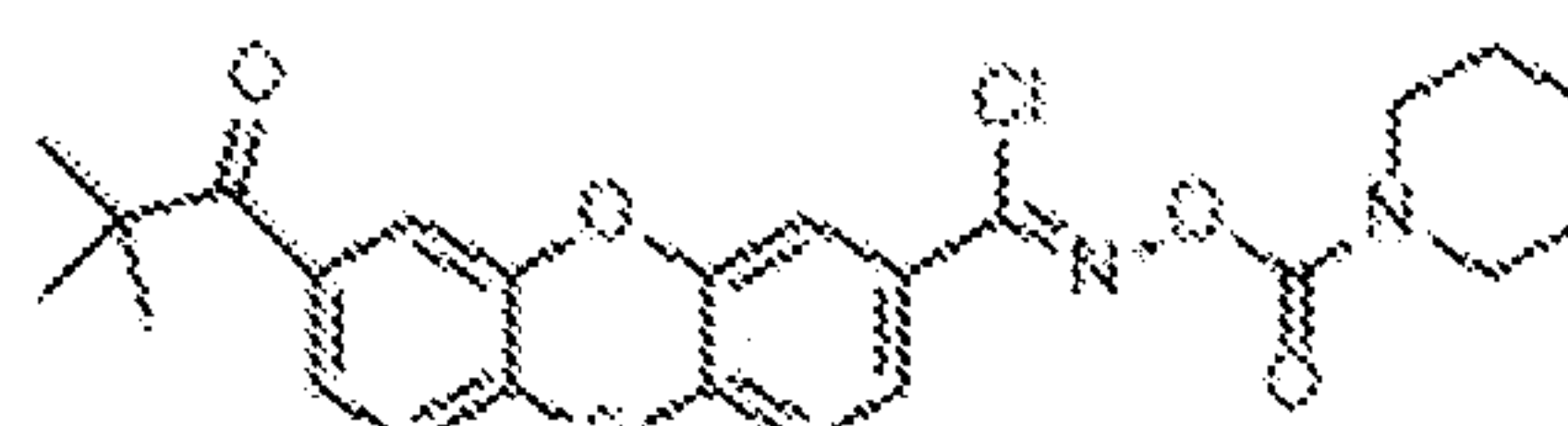
No. 172



No. 173



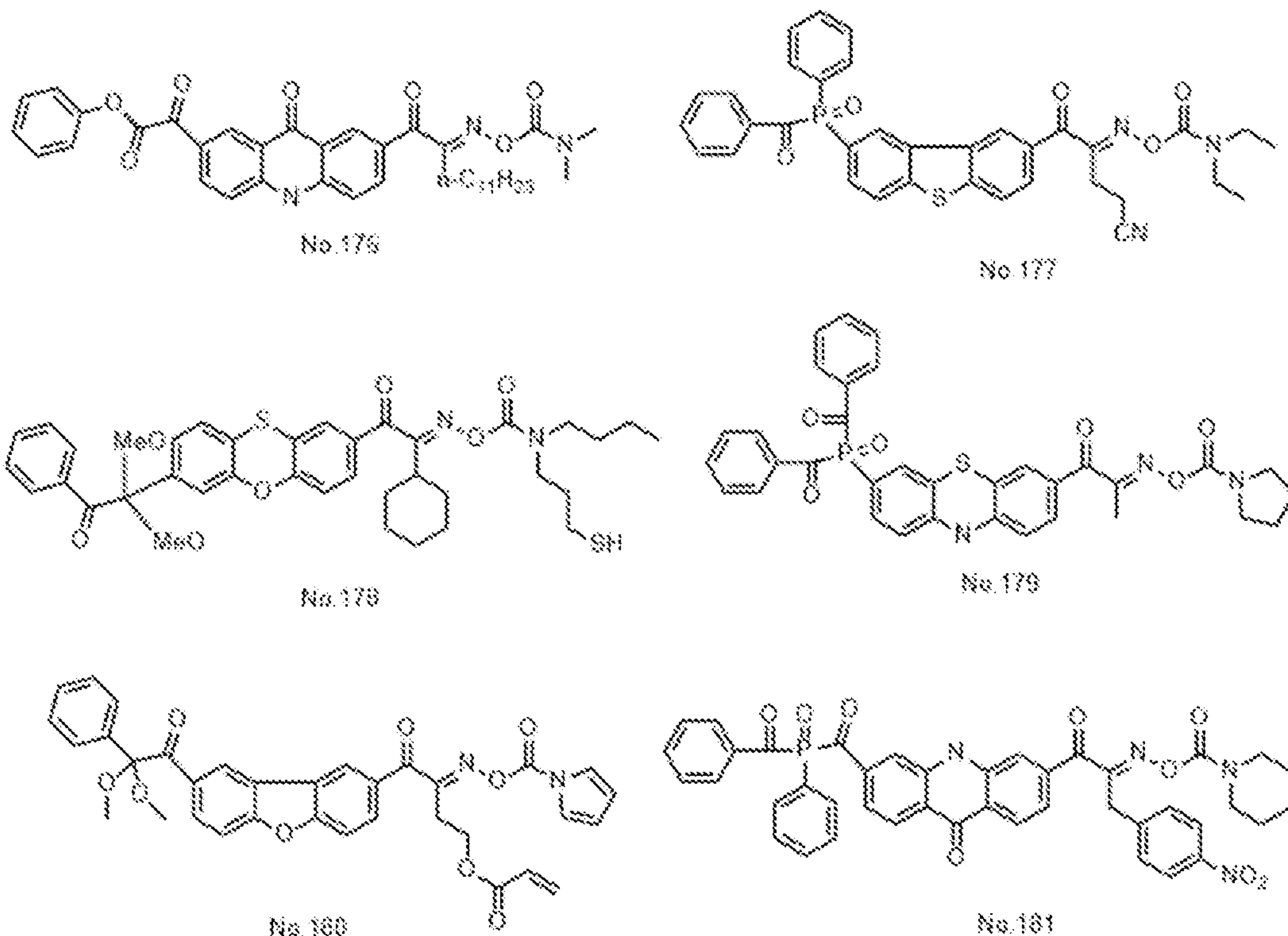
No. 174



No. 175

[0090]

[化24]



[0091] 上記本発明の化合物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、公知であるケトン化合物と塩酸ヒドロキシルアミンとをピリジン等の塩基の存在下に反応させることにより、オキシム化合物を得る。続いて、オキシム化合物に、クロロギ酸4-ニトロフェニルを反応させ、次いでアミンを反応させることにより、本発明のカルバモイルオキシム化合物が得られる。

[0092] 使用するアミンを変更することで、 X^1 が $-NR^2R^3$ 、上記式(a)又は上記式(b)で表される基である化合物も製造できる。

任意の位置にケトン基が導入されたケトン化合物を原料とすることで、任意の位置に式(1)で表される基が導入された化合物を得ることもできる。

オキシム化合物は、特許第4223071号公報に記載の方法でも製造できる。

[0093] 本発明のカルバモイルオキシム化合物は、紫外線等の光照射又は加熱によって効率的に塩基及びラジカルを発生することから、潜在性塩基発生剤及び重合開始剤として有用であり、特に潜在性塩基発生剤として有用である。

- [0094] 本発明の潜在性塩基発生剤とは、紫外線などの光を照射することにより、効率よく塩基を発生する機能を有した化合物を含有する組成物を意味し、その用途としては、pH調整剤、塩基を利用した触媒等が挙げられる。
- [0095] また、本発明のカルバモイルオキシム化合物は、上記重合開始剤の中でも、光照射による塩基及びラジカルが発生効率が高いことから、光塩基発生剤及び光ラジカル重合開始剤として有用であり、塩基発生効率が非常に高いことから、特に光塩基発生剤として有用である。
- [0096] 本発明の重合開始剤は、本発明の化合物を少なくとも1種含有する。上記式(1)で表されるカルバモイルオキシム化合物と併用することができる重合開始剤としては、特に制限されるものではないが、従来既知の光塩基発生剤及び光ラジカル重合開始剤が挙げられる。
- [0097] 上記重合開始剤中における上記式(1)で表される化合物の含有量は、塩基及びラジカルが発生効率が高いことから、好ましくは1～100質量%、より好ましくは50～100質量%であり、更に好ましくは、70～100質量%である。
- [0098] 本発明の重合性組成物は、本発明の化合物を少なくとも1種含有する重合開始剤(A)、及び重合性化合物(B)を含有するものである。
- 重合開始剤(A)の含有量は、重合性化合物(B)100質量部に対して、好ましくは1～20質量部、より好ましくは1～10質量部である。重合開始剤(A)の含有量が、1質量部以上であることで、硬化感度不足による硬化不良を防止しやすいため好ましく、20質量部以下とすることで、光照射時又は加熱時の揮発物を抑制できるため好ましい。
- [0099] 本発明で用いられる重合性化合物(B)としては、アニオン重合性官能基を有する化合物、塩基が触媒として作用する反応又は塩基が付加する反応により硬化する化合物、及びラジカル重合性化合物が挙げられ、紫外線等のエネルギー線を照射することにより重合して硬化する感光性樹脂又は硬化温度が低温化する硬化樹脂であることが好ましい。上記アニオン重合性官能基とは、紫外線等の活性エネルギー線によって光塩基発生剤から発生する塩基に

より重合しうる官能基を意味し、例えば、エポキシ基、エピスルフィド基、環状モノマー（ σ -バレロラクトン、 ε -カプロラクタム）、マロン酸エステル等が挙げられる。塩基が触媒として作用する反応又は塩基が付加する反応としては、イソシアネートとアルコールによるウレタン結合形成反応、エポキシ樹脂と水酸基を含有する化合物の付加反応、エポキシ樹脂とカルボン酸基を含有する化合物の付加反応、エポキシ樹脂とチオール化合物の付加反応、（メタ）アクリル基のマイケル付加反応、ポリアミク酸の脱水縮合反応、アルコキシシランの加水分解・重縮合反応等が挙げられる。

[0100] アニオン重合性官能基を有する化合物としては例えば、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、エピスルフィド樹脂、環状アミド（ラクタム系化合物）、環状エステル（ラクトン系化合物）、環状カーボネート系化合物、マロン酸エステル等が挙げられる。塩基が触媒として作用する反応又は塩基が付加する反応により硬化する化合物としては、例えば、ポリアミド樹脂（脱水環化によるポリイミド化反応）、エポキシ・水酸基系（開環付加反応）、エポキシ・カルボン酸系（開環付加反応）、エポキシ・チオール系（開環付加反応）、エポキシ・酸無水物系（開環重縮合）、シアネートエステル（トリアジン環化反応）、シアネートエステル・エポキシ系（環化反応）、シアネートエステル・マレイミド系（架橋共重合）、オキセタン・水酸基系（開環付加反応）、オキセタン・カルボン酸系（開環付加反応）、オキセタン・チオール系（開環付加反応）、オキセタン・酸無水物系（開環重縮合）、エピスルフィド・水酸基系（開環付加反応）、エピスルフィド・カルボン酸系（開環付加反応）、エピスルフィド・チオール系（開環付加反応）、エピスルフィド・酸無水物系（開環重縮合）アクリル・チオール系（マイケル付加反応）、メタクリル・チオール系（マイケル付加反応）、アクリル・アミン系（マイケル付加反応）、メタクリル・アミン系（マイケル付加反応）、カルボン酸・水酸基系（ポリエステル化反応）、カルボン酸・アミン系（ポリアミド化反応）、イソシアネート・水酸基系（ポリウレタン化反応）、イソシアネート・チオール系（ポリチオウレタン化反応）、アルコキシシラン系（加水分解

・重縮合)等が挙げられる。ラジカルにより重合する化合物としては、エチレン性不飽和化合物が挙げられる。反応性が高いことからラジカル重合する化合物を使用することが好ましい。これらの樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。好ましい組合せとして、速やかに反応が進行することや接着性が良好であるという点から、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の組合せ、低温硬化性に優れることから、エポキシ樹脂とチオール化合物の組合せ、反応性が高いことからエチレン性不飽和化合物とチオール化合物の組合せが挙げられる。

[0101] 上記エポキシ樹脂は、エポキシ基を有する化合物であればよく、特に限定されないが、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 4-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 1, 3-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリオール、ポリグリコール、チオジグリコール、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、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物等の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジ

ピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類、及びグリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；N，N－ジグリシジルアニリン、ビス（4－（N－メチル－N－グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキシド、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3，4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル－6－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化アクリロニトリル－ブタジエン共重合物、エポキシ化スチレン－ブタジエン共重合物等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂は末端イソシアネートのプレポリマーによって内部架橋されたもの或いは多価の活性水素化合物（多価フェノール、ポリアミン、カルボニル基含有化合物、ポリリン酸エステル等）で高分子量化したものでよい。

上記エポキシ樹脂の中では、硬化性に優れる点から、グリシジル基を有するものが好ましく、2官能以上のグリシジル基を有するものがより好ましい。

[0102] 上記フェノール樹脂は、フェノール性水酸基を有しており、かつ上記エポキシ樹脂に分類されない化合物である。フェノール樹脂としては、硬化性に優れることから1分子中に2個以上のヒドロキシ基を有するフェノール樹脂が好ましく、一般に公知のものをを用いることができる。フェノール樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フ

エノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、重合性不飽和炭化水素基含有フェノール樹脂及び、水酸基含有シリコーン樹脂類が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0103] 上記チオール化合物は、チオール基を有し、上記エポキシ樹脂及び上記フェノール樹脂に分類されない化合物である。上記チオール化合物としては、硬化性に優れることから1分子中に2個以上のチオール基を有するものが好ましい。

チオール化合物の好ましい具体例としては、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、2,5-ジメルカプトメチル-1,4-ジチアン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、4-メルカプトメチル-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン、4,8-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、5,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、1,2,6,7-テトラメルカプト-4-チアヘプタン、ペンタエリスリチオール、1,1,3,3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート

、及びトリメチロールプロパントリスメルカプトプロピオネートであり、より好ましくは、1, 2, 6, 7-テトラメルカプト-4-チアヘプタン、ペンタエリスリチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、2, 5-ビス(2-メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート、及びペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレートが挙げられる。

特に好ましい化合物は、1, 2, 6, 7-テトラメルカプト-4-チアヘプタン、ペンタエリスリチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、及び4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタンである。

チオール化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0104] 上記ポリアミド樹脂は、アミド基を有する化合物であり、上記エポキシ樹脂、上記フェノール樹脂及び上記チオール化合物に分類されない化合物である。上記ポリアミド樹脂としては、酸二無水物として、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、2, 2, 3, 3-ビフェニルテトラカルボン酸無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレントテトラカルボン酸二無水物等を、ジアミンとして、(o-, m-若しくはp-)フェニレンジアミン、(3, 3'-若しくは4, 4'-)ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノベンゾフェノンノン、(3, 3'-若しくは4, 4'-)ジアミノジフェニルメタン等を原料とする樹脂が挙げられる。

[0105] 上記ポリウレタン樹脂は、ウレタン基を有する化合物であり、上記エポキシ樹脂、上記フェノール樹脂、上記チオール化合物、上記ポリアミド樹脂及び下記エチレン性不飽和化合物に分類されない化合物である。上記ポリウレ

タン樹脂としては、トリ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、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の多官能イソシアネートと、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等のポリオール（多官能アルコール）とを原料とする樹脂等が挙げられる。

また、上記ナイロン樹脂としては、 ε -カプロラクタム、ラウリルラクタム等の環状モノマーを原料とした樹脂等が挙げられる。

また、上記ポリエステル樹脂としては、 δ -バレロラクトン、 β -プロピオラクトン等の環状モノマーを原料とした樹脂等が挙げられる。

[0106] 上記エチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和基を有する化合物であり、上記エポキシ樹脂、上記フェノール樹脂、上記チオール化合物及び上記ポリアミド樹脂に分類されない化合物である。上記エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の不飽和脂肪族炭化水素；(メタ)アクリル酸、 α -クロルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、ハイミック酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、桂皮酸、ソルビン酸、メサコン酸、コハク酸モノ〔2-(メタ)アクリロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロキシエチル〕、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート・マレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート或いは1個のカルボキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基とを有する多官能(メタ)アクリレート等の不飽和多塩基酸；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-オクチル、(

メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸イソノニル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノメチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸アミノプロピル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ) アクリル酸エトキシエチル、(メタ) アクリル酸ポリ(エトキシ)エチル、(メタ) アクリル酸ブトキシエトキシエチル、(メタ) アクリル酸エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸フェノキシエチル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ) アクリル酸ビニル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸ベンジル、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ(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ヘキサ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ) アクリレート、トリ[(メタ) アクリロイルエチル] イソシアヌレート、ポリエステル(メタ) アクリレートオリゴマー等の不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステル；(メタ) アクリル酸亜鉛、(メタ) アクリル酸マグネシウム等の不飽和多塩基酸の金属塩；マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等の不飽和多塩基酸の酸無水物；

(メタ) アクリルアミド、メチレンビスー (メタ) アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス (メタ) アクリルアミド、キシリレンビス (メタ) アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド等の不飽和一塩基酸及び多価アミンのアミド；アクロレイン等の不飽和アルデヒド；(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、シアン化アリル等の不飽和ニトリル；スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニルフェノール、ビニルスルホン酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル等の不飽和芳香族化合物；メチルビニルケトン等の不飽和ケトン；ビニルアミン、アリルアミン、N-ビニルピロリドン、ビニルピペリジン等の不飽和アミン化合物；アリルアルコール、クロチルアルコール等のビニルアルコール；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のビニルエーテル；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；インデン、1-メチルインデン等のインデン類；1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチル (メタ) アクリレート、ポリ-n-ブチル (メタ) アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ (メタ) アクリロイル基を有するマクロモノマー類；ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラート、ビニルチオエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、水酸基含有ビニルモノマー及びポリイソシアネート化合物のビニルウレタン化合物、水酸基含有ビニルモノマー及びポリエポキシ化合物のビニルエポキシ化合物が挙げられる。

エチレン性不飽和化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用すること

ができる。

[0107] 上記エチレン性不飽和化合物としては、市販品を用いることもでき、例えば、カヤラッドDPHA、DPEA-12、PEG400DA、THE-330、RP-1040、NPGDA、PET30、R-684（以上、日本化薬製）；アロニックスM-215、M-350（以上、東亜合成製）；NKエステルA-DPH、A-TMPT、A-DCP、A-HD-N、TMPT、DCP、NPG及びHD-N（以上、新中村化学工業製）；SPC-1000、SPC-3000（以上、昭和電工製）；等が挙げられる。

[0108] 下記（１）～（５）の組み合わせの何れかである重合性組成物は、ラジカル又は塩基を開始種とし、速やかに反応が進行する点や硬化性に優れることから好ましく、初期硬化性が高いことから（２）の組み合わせが好ましく、硬化温度が低下することから（４）の組み合わせが好ましく、更に両方の特性を得られることから、エポキシ樹脂、エチレン性不飽和化合物及びチオール化合物をすべて含むものが特に好ましい。

（１）本発明の重合開始剤及びエポキシ樹脂を含有する重合性組成物。

（２）本発明の重合開始剤及びエチレン性不飽和化合物を含有する重合性組成物。

（３）本発明の重合開始剤、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含有する重合性組成物。

（４）本発明の重合開始剤、エポキシ樹脂及びチオール化合物を含有する重合性組成物。

（５）本発明の重合開始剤、エチレン性不飽和化合物及びチオール化合物を含有する重合性組成物。

[0109] 重合性化合物の含有量は、その使用目的に応じて適した量であればよいが、硬化不良を防ぐため、重合性組成物中の固形分（溶剤以外の全成分）の内、50質量部以上となるように含有させることが好ましく、60質量部以上がより好ましく、70質量部以上が特に好ましい。特に本発明の重合性組成物が、エポキシ樹脂を含有する場合、その好ましい量としては組成物のうち

溶媒以外の成分中、10質量%以上90質量%以下であることが硬化性や接着力の発現の点で好ましく、30質量%以上70質量%以下であることがより好ましい。特に本発明の重合性組成物が、エチレン性不飽和化合物を含有する場合、その好ましい量としては組成物のうち溶媒以外の成分中、10質量%以上90質量%以下であることが硬化性や初期硬化性の点で好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。特に本発明の重合性組成物が、チオール化合物を含有する場合、その好ましい量としては組成物のうち溶媒以外の成分中、10質量%以上60質量%以下であることが硬化性や反応性の点で好ましく、20質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

[0110] 本発明の重合性組成物には、任意成分として、無機化合物、色材、潜在性エポキシ硬化剤、連鎖移動剤、増感剤、溶剤等の添加剤を用いることができる。

[0111] 上記無機化合物としては、例えば、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化イリジウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム、シリカ、アルミナ等の金属酸化物；層状粘土鉱物、ミロリブルー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、コバルト系、マンガン系、ガラス粉末（特にガラスフリット）、マイカ、タルク、カオリン、フェロシアン化物、各種金属硫酸塩、硫化物、セレン化物、アルミニウムシリケート、カルシウムシリケート、水酸化アルミニウム、白金、金、銀、銅等が挙げられる。これらの無機化合物は、例えば、充填剤、反射防止剤、導電材、安定剤、難燃剤、機械的強度向上剤、特殊波長吸収剤、発インク剤等として用いられる。

[0112] 上記色材としては、顔料、染料、天然色素等が挙げられる。これらの色材は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0113] 上記顔料としては、例えば、ニトロソ化合物；ニトロ化合物；アゾ化合物；ジアゾ化合物；キサンテン化合物；キノリン化合物；アントラキノン化合物；クマリン化合物；フタロシアニン化合物；イソインドリノン化合物；イソインドリン化合物；キナクリドン化合物；アントンスロン化合物；ペリノ

ン化合物；ペリレン化合物；ジケトピロロピロール化合物；チオインジゴ化合物；ジオキサジン化合物；トリフェニルメタン化合物；キノフタロン化合物；ナフタレンテトラカルボン酸；アゾ染料、シアニン染料の金属錯体化合物；レーキ顔料；ファーネス法、チャンネル法又はサーマル法によって得られるカーボンプラック、或いはアセチレンプラック、ケッチェンプラック又はランププラック等のカーボンプラック；上記カーボンプラックをエポキシ樹脂で調整又は被覆したもの、上記カーボンプラックを予め溶媒中に樹脂で分散処理し、 $20 \sim 200 \text{ mg/g}$ の樹脂を吸着させたもの、上記カーボンプラックを酸性又はアルカリ性表面処理したもの、平均粒径が 8 nm 以上でDBP吸油量が 90 ml/100 g 以下のカーボンプラック、 950°C における揮発分中のCO及びCO₂から算出した全酸素量が、表面積 100 m^2 当たり 9 mg 以上であるカーボンプラック；黒鉛、黒鉛化カーボンプラック、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、カーボンナノホーン、カーボンエアロゲル、フラーレン；アニリンブラック、ピグメントブラック7、チタンブラック；酸化クロム緑、ミロリブルー、コバルト緑、コバルト青、マンガン系、フェロシアン化物、リン酸塩群青、紺青、ウルトラマリン、セルリアンブルー、ピリジアン、エメラルドグリーン、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、合成鉄黒、アンバー等の有機又は無機顔料を用いることができる。これらの顔料は単独で、或いは複数を混合して用いることができる。

[0114] 上記顔料としては、市販の顔料を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254；ピグメントオレンジ13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、7

1 ; ピグメントイエロー 1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180、185 ; ピグメントグリーン 7、10、36 ; ピグメントブルー 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 5、15 : 6、22、24、56、60、61、62、64 ; ピグメントバイオレット 1、19、23、27、29、30、32、37、40、50 等が挙げられる。

[0115] 上記染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料スチルベン染料、チアゾール染料、ナフトール染料、キノリン染料、ニトロ染料、インダミン染料、オキサジン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等の染料等が挙げられ、これらは複数を混合して用いてもよい。

[0116] 上記潜在性エポキシ硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、変性ポリアミン、ヒドラジド類、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン、三フッ化ホウ素アミン錯塩、イミダゾール類、グアナミン類、イミダゾール類、ウレア類及びメラミン等が挙げられる。

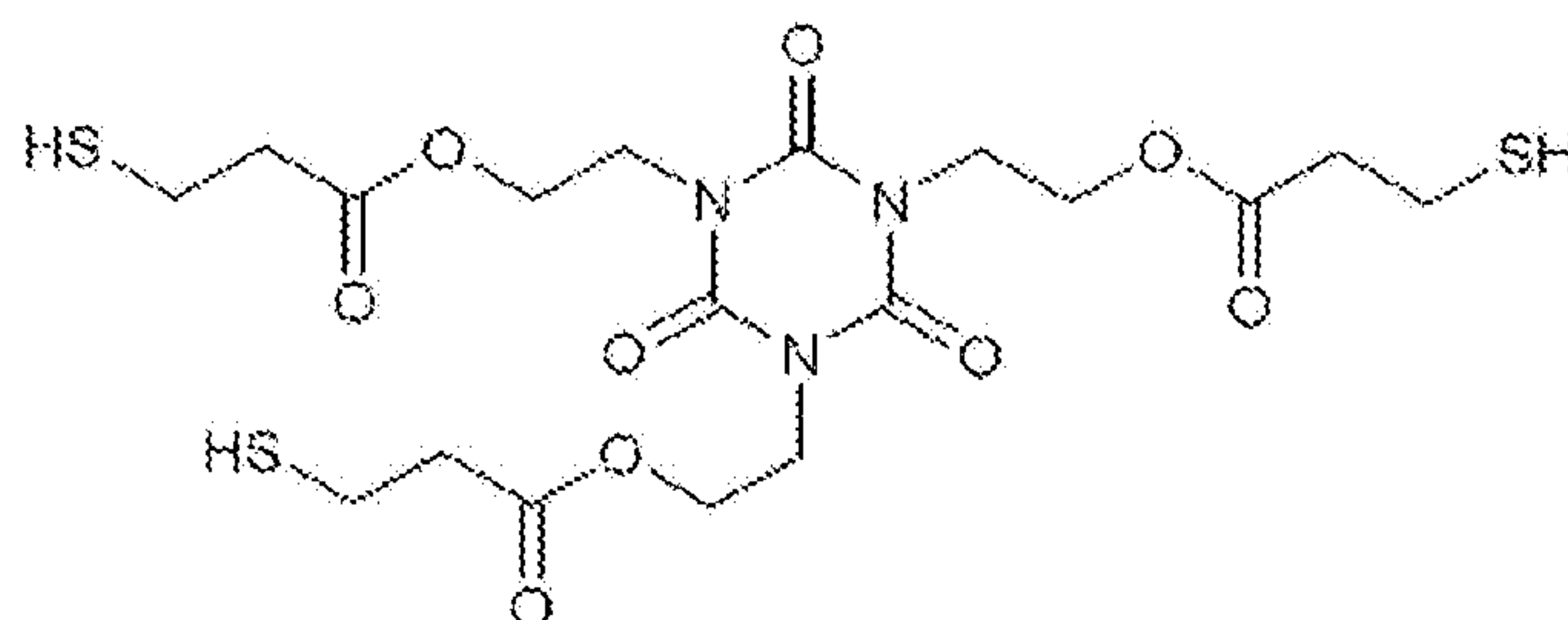
[0117] 上記連鎖移動剤又は増感剤としては、一般的に硫黄原子含有化合物が用いられる。例えばチオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプトニコチン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、N-(3-メルカプトプロピオニル)アラニン、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、4-メルカプトブタンスルホン酸、ドデシル(4-メチルチオ)フェニルエーテル、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1，2-プロパンジオール、1-メルカプト-2-プロパノール

、 3-メルカプト-2-ブタノール、メルカプトフェノール、2-メルカプトエチルアミン、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-3-ピリジノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプト酢酸、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）等のメルカプト化合物、該メルカプト化合物を酸化して得られるジスルフィド化合物、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、2-ヨードエタノール、2-ヨードエタンスルホン酸、3-ヨードプロパンスルホン酸等のヨード化アルキル化合物、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトイソブチレート）、ブタンジオールビス（3-メルカプトイソブチレート）、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチルトリスチオプロピオネート、ジエチルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、下記化合物No. C1、トリメルカプトプロピオン酸トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の脂肪族多官能チオール化合物、昭和電工社製カレンズMT BD1、PE1、NR1等が挙げられる。

[0118]

[化25]

No. C1



[0119] 上記溶剤は、本発明の化合物、重合性化合物に分類されない、25℃1気圧下で液体であり、通常、前記の各成分（重合開始剤（A）及び重合性化合物（B）等）を溶解又は分散しえる化合物を意味する。溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、コハク酸ジメチル、テキサノール等のエステル系溶剤；γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；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等のセロソルブ系溶剤；メタノール、エタノール、イソ-又はn-プロパノール、イソ-又はn-ブタノール、アミルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エトキシエチルプロピオネート等のエーテルエステル系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等のBTX系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；テレピン油、D-リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、

スワゾール#310（コスモ松山石油（株））、ソルベッソ#100（エクソン化学（株））等のパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤；カルビトール系溶剤；アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの塩基性溶媒；酢酸；アセトニトリル；二硫化炭素；ジメチルスルホキシド；水等を用いることができ、これらの溶剤は1種で又は2種以上の混合溶剤として使用することができる。

これらの中でも、アルカリ現像性、パターンニング性、製膜性、溶解性、ハンドリング性の点から、ケトン類、ラクトン系溶剤、エーテルエステル系溶剤又は塩基性溶媒が好ましく、特に、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート（以下、「PGMEA」ともいう。）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン及びジメチルホルムアミドが好ましく用いられる。

本発明の重合性組成物において、溶剤の含有量は、特に制限されず、各成分が均一に分散又は溶解され、また本発明の重合性組成物が各用途に適した液状ないしペースト状を呈する量であればよいが、通常、本発明の重合性組成物中の固形分（溶剤以外の全成分）の量が10～98質量%となる範囲で溶剤を含有させることが好ましい。

[0120] また、本発明の重合性組成物は、有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。該有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ウレタン樹脂、ポリカーボネートポリビニルブチラル、セルロースエステル、ポリアクリル

アミド、飽和ポリエステル、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

上記有機重合体を使用する場合、その含有量は、重合性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは10～500質量部である。

[0121] 本発明の重合性組成物には、更に、界面活性剤、シランカップリング剤、メラミン化合物等を併用することができる。

[0122] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素系界面活性剤；高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤；高級アミンハロゲン酸塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤；ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤；両性界面活性剤；シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができ、これらは組み合わせて用いてもよい。

[0123] 上記シランカップリング剤としては、例えば信越化学社製シランカップリング剤を用いることができ、その中でも、KBE-9007、KBM-502、KBE-403等の、イソシアネート基、メタクリロイル基又はエポキシ基を有するシランカップリング剤が好適に用いられる。

[0124] 上記メラミン化合物としては、（ポリ）メチロールメラミン、（ポリ）メチロールグリコールウリル、（ポリ）メチロールベンゾグアナミン、（ポリ）メチロールウレア等の窒素化合物中の活性メチロール基（ CH_2OH 基）の全部又は一部（少なくとも2つ）がアルキルエーテル化された化合物等を挙げることができる。

ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、メチル基、エチル基又はブチル基が挙げられ、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、アルキルエーテル化されていないメチロール基は、一分子内で自己縮合していてもよく、二分子間で縮合して、その結果オリゴマー成分が形成されていてもよい。

具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル等を用いることができる。

これらの中でも、溶剤への溶解性、重合性組成物から結晶析出しにくいという点から、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等のアルキルエーテル化されたメラミンが好ましい。

[0125] 本発明の重合性組成物において、重合開始剤（A）及び重合性化合物（B）以外の任意成分（但し、無機化合物、色材、及び溶剤は除く）の含有量は、その使用目的に応じて適宜選択され特に制限されないが、好ましくは、重合性化合物（B）100質量部に対して合計で50質量部以下とする。

[0126] 本発明の重合性組成物は、エネルギー線を照射して硬化物とすることができる。該硬化物は、用途に応じた適宜な形状として形成される。例えば膜状の硬化物を形成する場合には、本発明の重合性組成物は、スピンコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、ソーダガラス、石英ガラス、半導体基板、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用することができる。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。

[0127] 本発明の重合性組成物を硬化させる際に用いられるエネルギー線の光源としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、キセノンアーク灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマーランプ、殺菌灯、発光ダイオード、CRT光源等から得られる2000オングストローム～7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線を利用することができるが、硬化性に優れることから好ましくは、波長300～450nmの光を発光する超高圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、カーボンアーク灯、キセノンアーク灯等が用いられる。

- [0128] 更に、露光光源にレーザー光を用いることにより、マスクを用いずに、コンピュータ等のデジタル情報から直接画像を形成するレーザー直接描画法が、生産性のみならず、解像性や位置精度等の向上も図れることから有用であり、そのレーザー光としては、340～430 nmの波長の光が好適に使用されるが、エキシマーレーザー、窒素レーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、各種半導体レーザー及びYAGレーザー等の可視から赤外領域の光を発するものも用いることができる。これらのレーザー光を使用する場合には、硬化性に優れることから好ましくは、可視から赤外の当該領域を吸収する増感色素が加えられる。
- [0129] また、本発明の重合性組成物の硬化には、上記エネルギー線の照射後、加熱することが通常必要であり、40～150℃程度の加熱が硬化性の点で好ましい。
- [0130] 本発明の重合性組成物は、光硬化性塗料又はワニス；光硬化性接着剤；金属用コーティング剤；プリント基板；カラーテレビ、PCモニタ、携帯情報端末、デジタルカメラ等のカラー表示の液晶表示素子におけるカラーフィルタ；CCDイメージセンサのカラーフィルタ；プラズマ表示パネル用の電極材料；粉末コーティング；印刷インク；印刷版；接着剤；歯科用組成物；ゲルコート；電子工学用のフォトレジスト；電気メッキレジスト；エッチングレジスト；ドライフィルム；はんだレジスト；種々の表示用途用のカラーフィルタを製造するための或いはプラズマ表示パネル、電気発光表示装置、及びLCDの製造工程においてそれらの構造を形成するためのレジスト；電気及び電子部品を封入するための組成物；ソルダーレジスト；磁気記録材料；微小機械部品；導波路；光スイッチ；メッキ用マスク；エッチングマスク；カラー試験系；ガラス繊維ケーブルコーティング；スクリーン印刷用ステンシル；ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための材料；ホログラフィ記録用材料；画像記録材料；微細電子回路；脱色材料；画像記録材料のための脱色材料；マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色

材料；印刷配線板用フォトレジスト材料；UV及び可視レーザー直接画像系用のフォトレジスト材料；プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成に使用するフォトレジスト材料又は保護膜等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

[0131] 本発明の重合性組成物は、液晶表示パネル用スペーサーを形成する目的及び垂直配向型液晶表示素子用突起を形成する目的で使用することもできる。特に垂直配向型液晶表示素子用の突起とスペーサーを同時に形成するための感光性樹脂組成物として有用である。

[0132] 上記の液晶表示パネル用スペーサーは、（１）本発明の重合性組成物の塗膜を基板上に形成する工程、（２）該塗膜に所定のパターン形状を有するマスクを介してエネルギー線（光）を照射する工程、（３）露光後のベーク工程、（４）露光後の被膜を現像する工程、（５）現像後の該被膜を加熱する工程により好ましく形成される。

[0133] 色材を添加した本発明の重合性組成物は、カラーフィルタにおけるRGB等の各画素を構成するレジストや、各画素の隔壁を形成するブラックマトリクス用レジストとして好適に用いられる。更に、撥インク剤を添加するブラックマトリクス用レジストの場合、プロファイル角が 50° 以上であるインクジェット方式カラーフィルタ用隔壁に好ましく用いられる。該撥インク剤としては、フッ素系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤を含有する組成物が好適に用いられる。

[0134] 上記インクジェット方式カラーフィルタ用隔壁に用いた場合、本発明の重合性組成物から形成された隔壁が被転写体上を区画し、区画された被転写体上の凹部にインクジェット法により液滴を付与して画像領域を形成する方法により光学素子が製造される。この際、上記液滴が着色剤を含有し、上記画像領域が着色されていることが好ましく、その場合には、上記の製造方法により作製された光学素子は、基板上に複数の着色領域からなる画素群と該画素群の各着色領域を離隔する隔壁を少なくとも有するものとなる。

[0135] 本発明の重合性組成物は、保護膜又は絶縁膜用組成物としても用いること

ができる。この場合、紫外線吸収剤、アルキル化変性メラミン及び／又はアクリル変性メラミン、分子中にアルコール性水酸基を含有する１又は２官能の（メタ）アクリレートモノマー及び／又はシリカゾルを含有することができる。

[0136] 上記絶縁膜は、剥離可能な支持基材上に絶縁樹脂層が設けられた積層体における該絶縁樹脂層に用いられる。上記積層体は、アルカリ水溶液による現像が可能なものであり、絶縁樹脂層の膜厚が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが、絶縁性と硬化性のバランスに優れることから好ましい。

[0137] 本発明の重合性組成物は、無機化合物を含有させることで、感光性ペースト組成物として用いることができる。該感光性ペースト組成物は、プラズマディスプレイパネルの隔壁パターン、誘電体パターン、電極パターン及びブラックマトリックスパターン等の焼成物パターンを形成するために用いることができる。

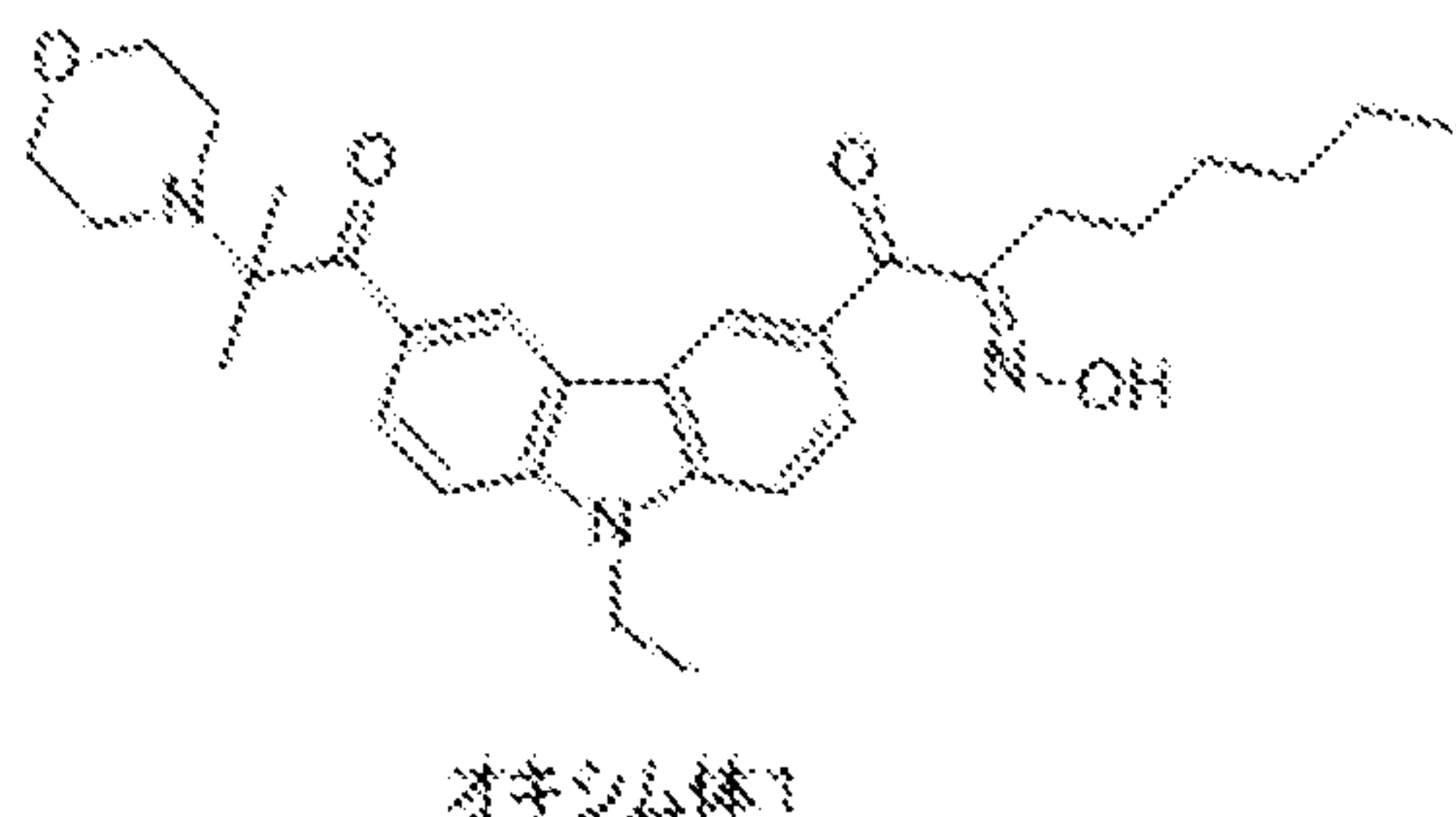
実施例

[0138] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。以下で得られた化合物が「液状」であるとは、大気圧下、 25°C において液状であることを意味する。

[0139] 〔製造例１〕オキシム体１の合成

100 ml 四つ口フラスコに、 $1 - (9 - \text{エチル} - 6 - (2 - \text{メチル} - 2 - \text{モルフォリノプロパノイル}) - 9 \text{H} - \text{カルバゾール} - 3 - \text{イル}) \text{オクタン} - 1 - \text{オン}$ 1.0 eq. を加え、ジメチルホルムアミド（理論収量の 300 重量％）に溶解した。そこに $4 \text{ M} \cdot \text{HCl} - \text{酢酸エチル}$ 1.05 eq. と亜硝酸イソブチル 1.1 eq. を加え、 45°C で 1 時間攪拌した。反応液へメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で 3 回洗浄した後、硫酸マグネシウムにより乾燥させ、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤＝酢酸エチル：ヘキサン＝体積比 $1 : 1$ ）により精製した。これにより、目的物を黄色固体化合物として収率 70% で得た。

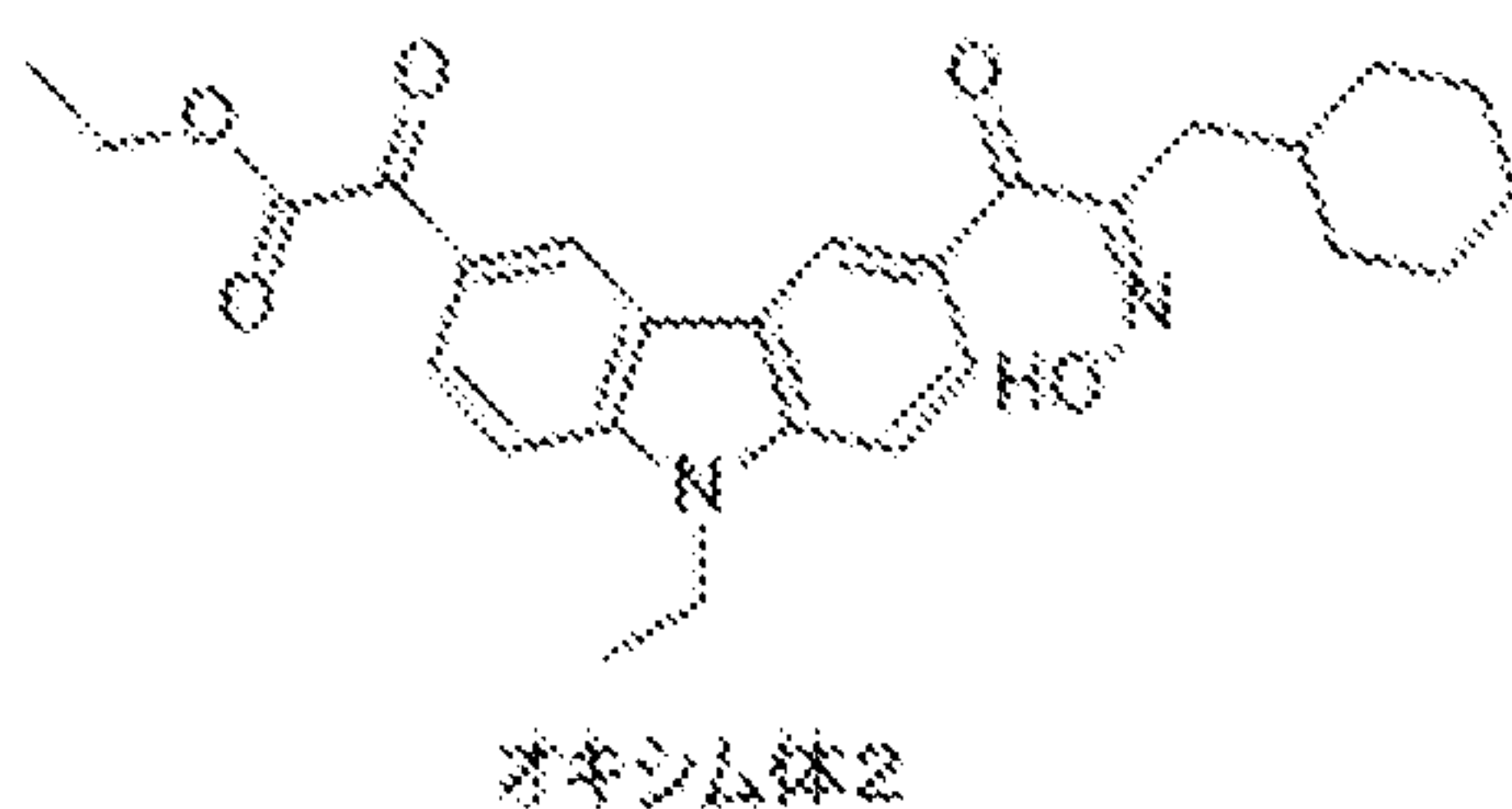
[化25A]



[0140] 〔製造例2〕オキシム体2の合成

100 ml 四つ口フラスコに、エチル 2-（6-（3-シクロヘキシルプロパノイル）-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル）-2-オキソアセテート 1.0 eq. を加え、ジメチルホルムアミド（理論収量の300重量%）に溶解した。そこに4 M・HCl-酢酸エチル 1.05 eq. と亜硝酸イソブチル 1.1 eq. を加え、45℃で1時間攪拌した。反応液へメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で3回洗浄した後、硫酸マグネシウムにより乾燥させ、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤＝酢酸エチル：ヘキサン＝体積比3：7）により精製した。これにより、目的物を黄色固体化合物として収率60%で得た。

[化26]

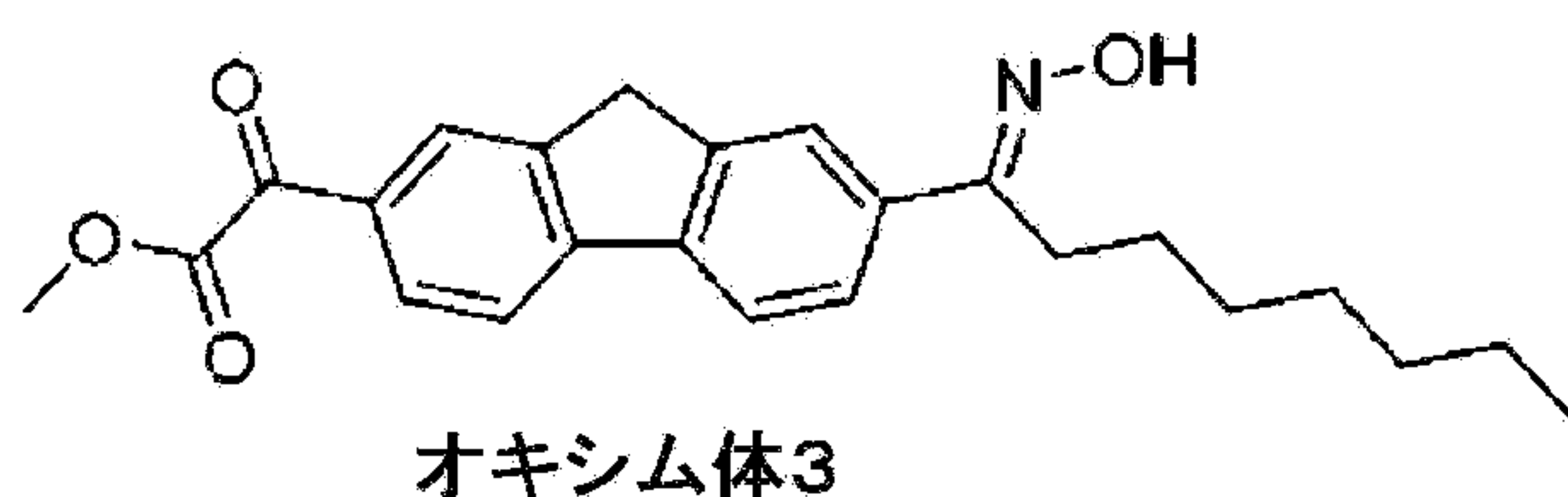


[0141] 〔製造例3〕オキシム体3の合成

100 ml 四つ口フラスコに、メチル 2-（7-オクタノイル-9H-フルオレン-2-イル）-2-オキソアセテート 1.0 eq. を加え、ジメチルホルムアミド（理論収量の500重量%）に溶解し、溶液を得た。得られた溶液にヒドロキシアニモニウムクロリドを2.2 eq.、ピリジンを2.2 eq. を加え、60℃で8時間加熱攪拌して反応混合物を得た。この反応

混合物にイオン交換水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層をイオン交換水で2回洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥させ、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤＝ヘキサン：酢酸エチル＝体積比90：10）により精製し、オキシム体3を薄黄色粉状化合物として収率30%で得た。

[化26A]

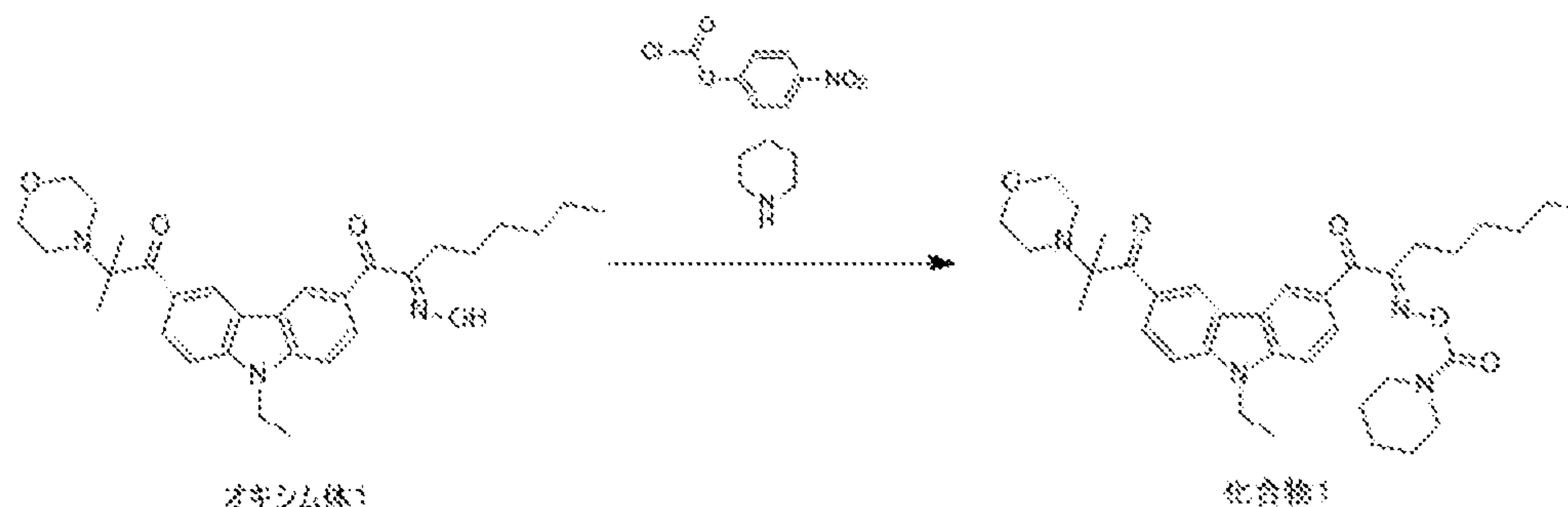


[0142] 〔実施例1〕化合物1の合成

100ml四つ口フラスコに、オキシム体1を1.0eq.、ジクロロメタン（理論収量の500重量%）、トリエチルアミン2.0eq.を加え、氷浴上5℃で攪拌を行った。そこにクロロギ酸4-ニトロフェニル1.1eq.をジクロロメタンに溶かしたものを滴下して加えた。滴下終了後、室温で30分間攪拌した。再び氷浴上5℃まで冷却後、ピペリジン1.1eq.を滴下して加えた。45℃で7時間攪拌し、減圧溶媒留去した。そこに酢酸エチルを加え、イオン交換水で2回洗浄した後、濃縮を行った。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤＝酢酸エチル：ヘキサン＝体積比1：3）により精製した。アセトニトリルによる晶析を行い、目的物を淡黄色粉状化合物として収率37%で得た。得られた化合物のTG-DTA（融点）、¹H-NMRを分析した。結果を〔表1〕及び〔表2〕に示す。

[0143]

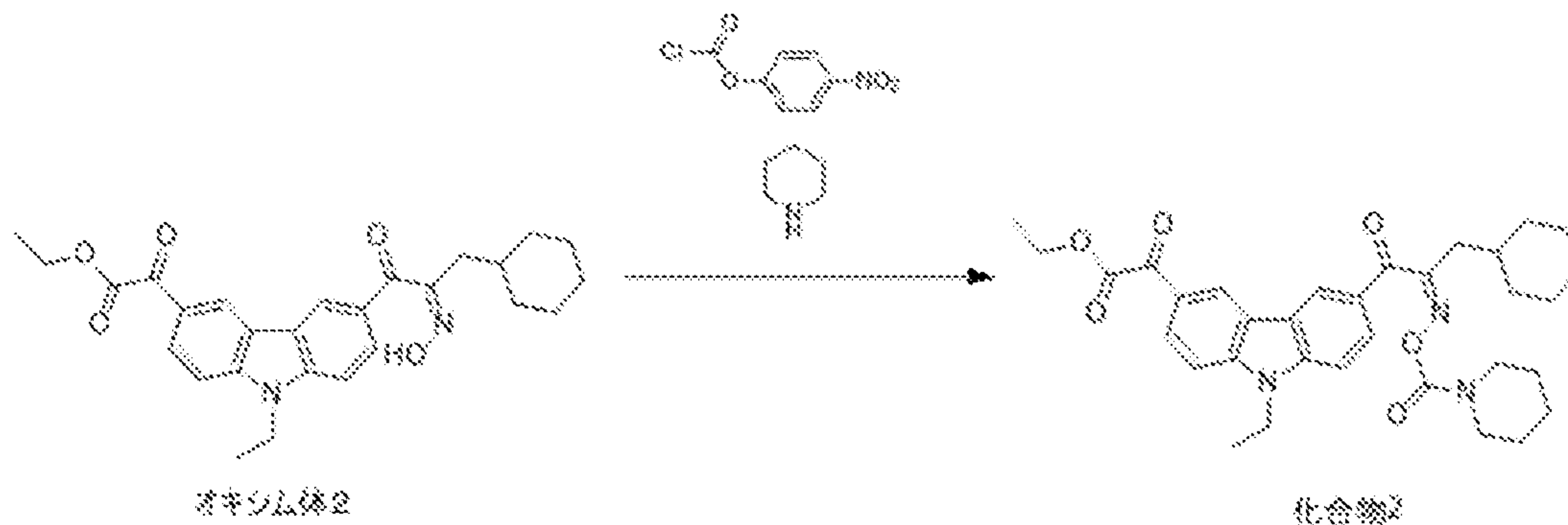
[化27]



[0144] [実施例2] 化合物2の合成

実施例1に記載のオキシム体1をオキシム体2に変更した以外は、実施例1と同様の操作で水洗工程まで行った。濃縮後の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤：酢酸エチル：ヘキサン＝体積比3：7）により精製し、目的物を黄色粘稠液状化合物として収率50%で得た。得られた化合物のTG-DTA（融点）、 $^1\text{H-NMR}$ を分析した。結果を〔表1〕及び〔表2〕に示す。

[0145] [化28]

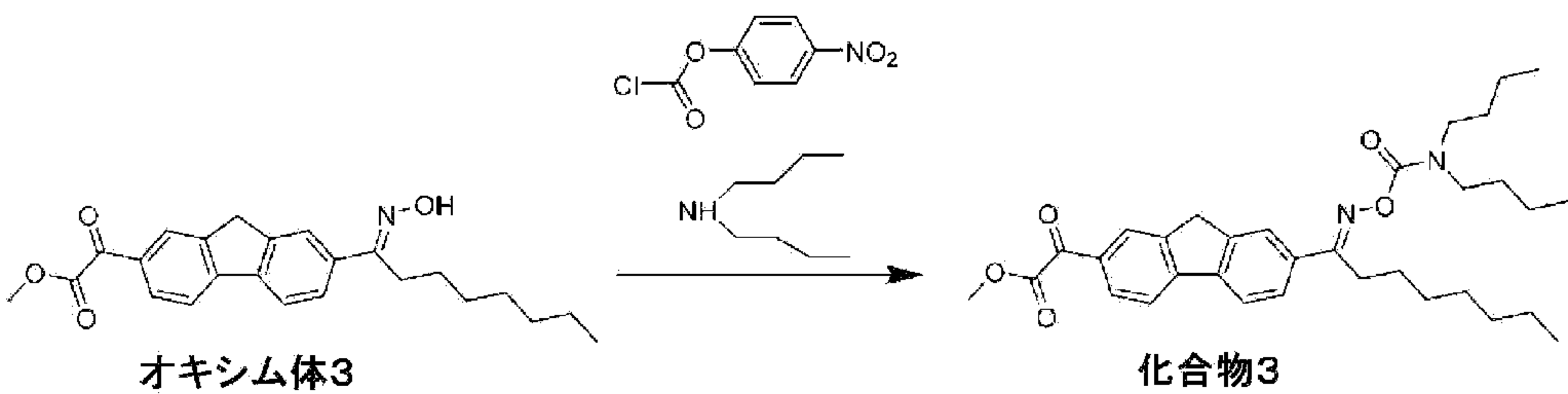


[0146] [実施例3] 化合物3の合成

100ml四つ口フラスコに、オキシム体3を1.0eq.、クロロホルム（理論収量の500重量%）、トリエチルアミン2.0eq.を加え、氷浴上5℃で攪拌を行った。そこにクロロギ酸4-ニトロフェニル1.1eq.をクロロホルム（理論収量の500重量%）に溶かしたものを滴下して加えた。滴下終了後、室温で1時間攪拌した。再び氷浴上5℃まで冷却後、ジ

ブチルアミン 1. 1 e q. を滴下して加えた。室温で 3 時間攪拌した後、1 質量%水酸化ナトリウム水溶液で 3 回、イオン交換水で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムにより有機層を乾燥させ、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離剤＝ヘキサン：酢酸エチル＝体積比 9 5：5）により精製し、化合物 3 を黄色不定形固体化合物として収率 2 5 %で得た。得られた化合物の¹H-NMR を分析し、その結果を〔表 2 A〕に示した。

[化28A]



[0147] 〔表1〕

化合物の融点測定データ

	化合物名	融点（℃）
実施例 1	化合物 1	1 8 9
実施例 2	化合物 2	—（液状）

[0148] 〔表2〕

化合物の¹H-NMR測定データ

	ケミカルシフト／p p m（多重度、プロトン数）
化合物 1 （DMSO-d ₆ 、 4 0 0 M H z）	9.71 (d, 1H)、9.03 (d, 1H)、8.71 (dd, 1H)、8.40 (dd, 1H)、7.46 ((d, 1H)、7.41 (d, 1H)、4.40 (q, 2H)、3.74 (t, 4 H)、3.60-3.52 (m, 4H)、2.80 (d, 2H)、2.68 (t, 4H)、1.83-1.55 (m, 12H)、1.48 (t, 3H)、1.42 (s, 6H)、1.29-1.01 (m, 5H)
化合物 2 （CDCl ₃ 、 4 0 0 M H z）	8.97 (d, 1H)、8.83 (d, 1H)、8.40 (dd, 1H)、8.19 (dd, 1H)、7.48 (dd, 2H)、4.53 (q, 2H)、4.41 (q, 2H)、3.62-3.52 (m, 4H)、2.82 (t, 2H)、1.73-1.16 (m, 23H)

[0149]

[表2A]

化合物3の¹H-NMR測定データ

	ケミカルシフト／p p m (多重度、プロトン数)
化合物3 (CDCl ₃ 、 400MHz)	8.15-8.05(m, 3H)、8.00(d, 1H)、7.95-7.90(m, 2H)、4.12(s, 2H)、 3.61(s, 3H)、2.94(t, 4H)、2.70(t, 2H)、1.50-1.25(m, 18H)、 0.95-0.85(m, 9H)

[0150] [実施例1並びに比較例1及び2] 感光性組成物の調製

[表3]に記載の配合を行い、感光性組成物1並びに比較感光性組成物1及び2を得た。なお、表中の配合数値は質量部を示す。

また、表中の各成分の符号は、下記の成分を表す。下記の成分の一部の構造を下記に示す。

[0151] A-1：化合物1

A'-2：1-(4-((4-ニトロフェニル)チオ)フェニル)-2-((ピペリジン-1-カルボニル)オキシ)イミノ)ドデカン-1-オン(カルバモイル型光塩基発生剤)

A'-3：Omni rad 819 (IGM Resins社製)

B：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(カヤラッドDPHA、日本化薬社製)

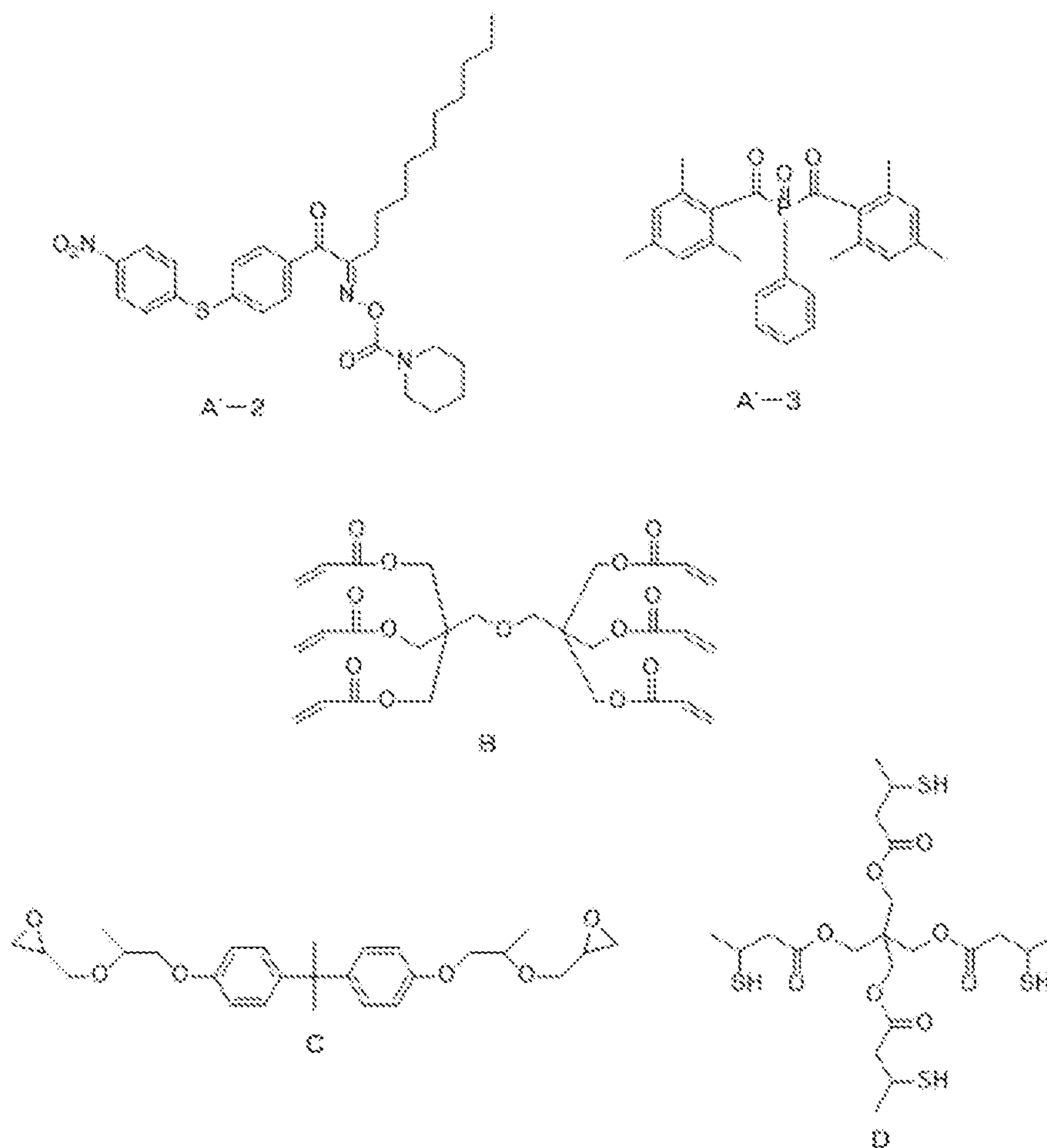
C：EP-4100E (ADEKA社製)

D：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)(PE-1、昭和電工社製)

E：N,N-ジメチルホルムアミド

[0152]

[化29]



[0153] [評価1] 基材への接着性(硬化性)

接着剤として、各実施例及び比較例の組成物を用い、下記手順での評価を行った。

縦25mm×横50mm×厚さ2mmの長形状のSUS製基材2枚を用意した。内1枚の基材における縦の2つの短辺のうち、一の短辺から他方に向けて約20mmまでの部分（縦25cm×横約20cmの部分）に、バーコーターを用いて製膜した。これに、水銀高圧ランプで1,000mJ/cm²の照射を行った。その後、もう一枚の基材を貼り合せ、クリップで固定した。この状態で、100℃のオーブン中で1時間加熱し、常温25℃にて30分間放冷した。この時の2枚のSUS製基材が剥離可能か確認し、剥がせなかったものに関して、十分に硬化し、接着していると判断した。結果は〔

表3〕に示す。

[0154] 〔評価2〕初期硬化性

各実施例及び比較例の組成物を、SUS製基材にバーコーターを用いて製膜し、水銀高圧ランプで500mJ/cm²照射した。照射後のサンプルについて触診し、タック及び増粘の有無を確認した。結果は〔表3〕に示す。接着剤用途においては、貼り合せの観点から組成物が増粘することが最も好ましく、次いで変化無、タックフリーの順に好ましい。張り合わせ時に増粘する場合、張り合わせの位置精度が高まるが、変化無しの場合は、位置精度が乏しく、タックフリーのものは、接着不可となる。

[0155] [表3]

		実施例1	比較例1	比較例2
開始剤	A-1	1.0	-	-
	A'-2	-	1.0	-
	A'-3	-	-	1.0
ラジカル重合性成分	B	12.2	12.2	12.2
エポキシ成分	C	48.8	48.8	48.8
チオール成分	D	35.1	35.1	35.1
溶剤	E	2.9	2.9	2.9
評価	接着性	接着	接着	接着不可
	初期硬化性	増粘	変化無	タックフリー

[0156] 上記表3の結果より、本発明の化合物を用いた場合、ラジカル重合性成分を併用したときに、別途光ラジカル重合開始剤を添加することなく、初期硬化性が向上することが確認できた。

また、本発明の化合物を用いた場合、アニオン硬化性成分（エポキシ成分、チオール成分）を用いたときに、接着性を発揮するほどに硬化が進行することを確認した。

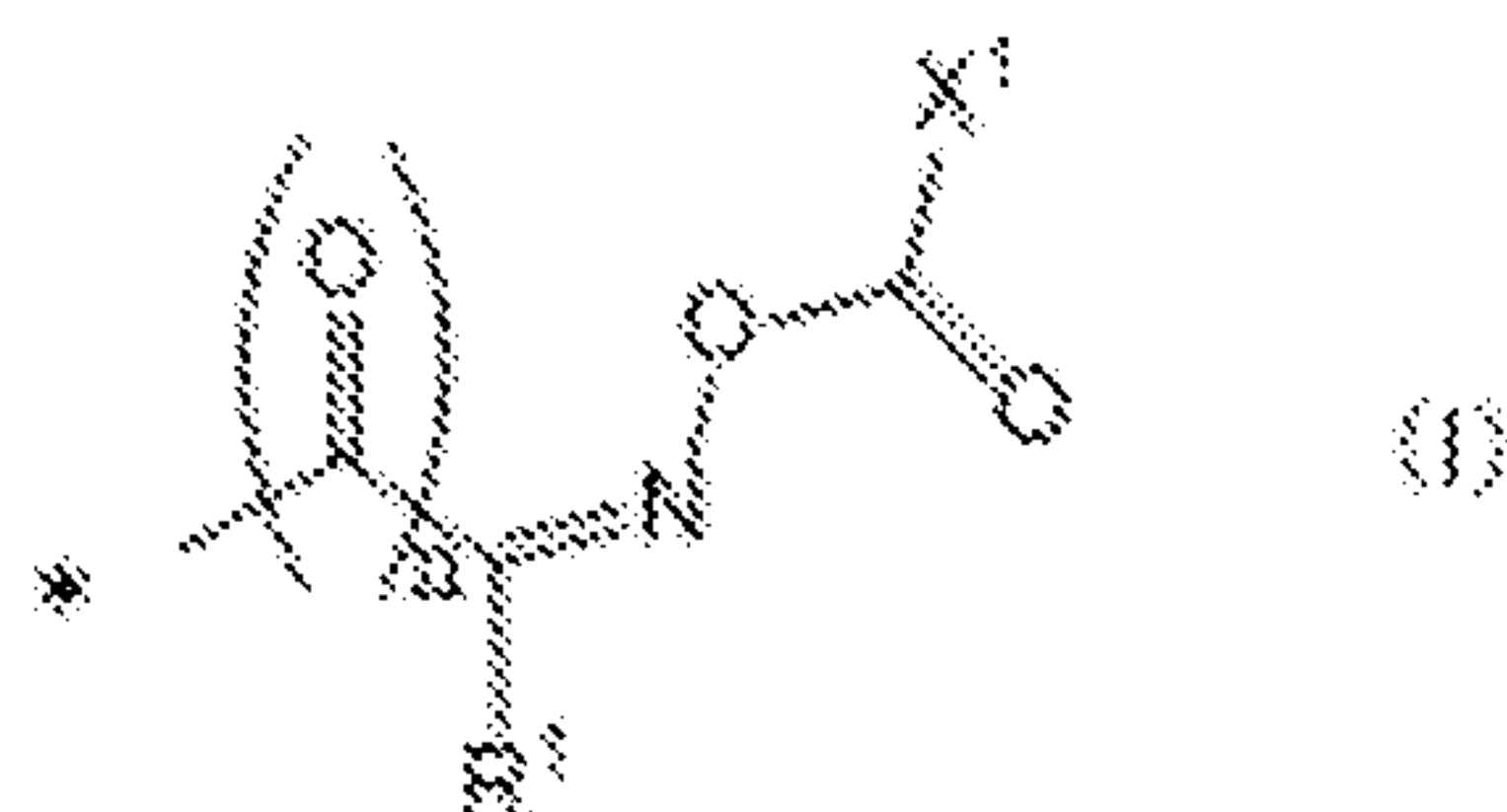
これより、本発明の化合物は単独で光ラジカル重合開始剤と光塩基発生剤の両方の性能を示すものであり、アニオン硬化性成分（エポキシ成分、チオール成分）とラジカル重合性成分を同時に用いる場合、初期硬化性が高く基材への接着性に優れる硬化物が得られることがわかった。単一の開始剤成分

によって、アニオン硬化性成分と、ラジカル重合性成分の硬化反応を起こすことができるとして、本発明の化合物が様々な組成物を硬化可能な重合開始剤として、優れていることは明白である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表される基と、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基と、を同一分子内に有するカルバモイルオキシム化合物。

[化1]



（式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数2～20の複素環含有基、又は、該炭化水素基若しくは該複素環含有基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が下記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは、

該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群Iから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

X^1 は、 $-NR^2R^3$ 、又は下記一般式（a）若しくは下記一般式（b）で表される基を表し、

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は該炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が下記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは、該炭化水素基又は該炭化水素基が群Iから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

R^2 と R^3 は、互いに連結して、水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環、又は水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環を形成していてもよ

く、

群Iは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^4$ 、 $-COOR^4$ 、 $-CO-R^4$ 又は $-SR^4$ であり、

R^4 は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基又は該炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された炭素原子数1～20の基を表すか、或いは、

該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、基中に R^4 が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

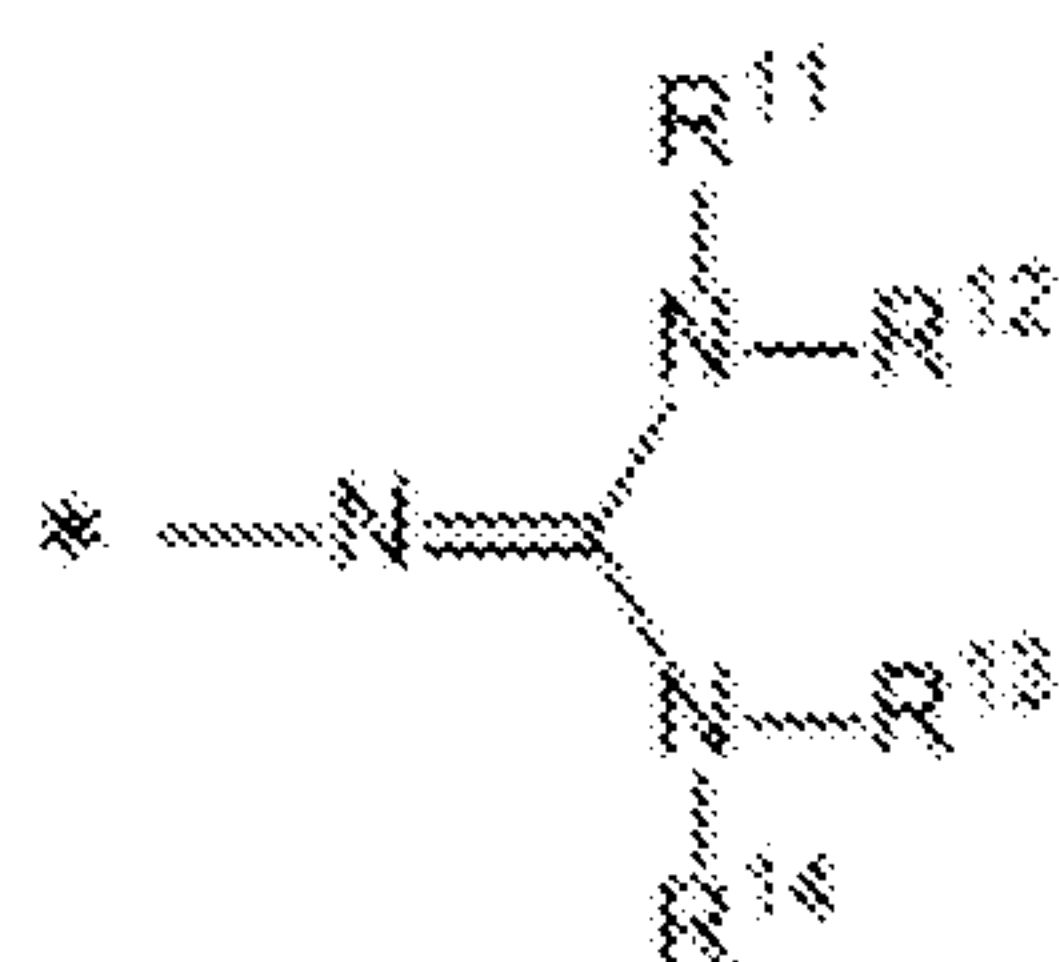
群IIは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-NR^5CO-$ 及び $-S-$ であり、

R^5 は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、基中に R^5 が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

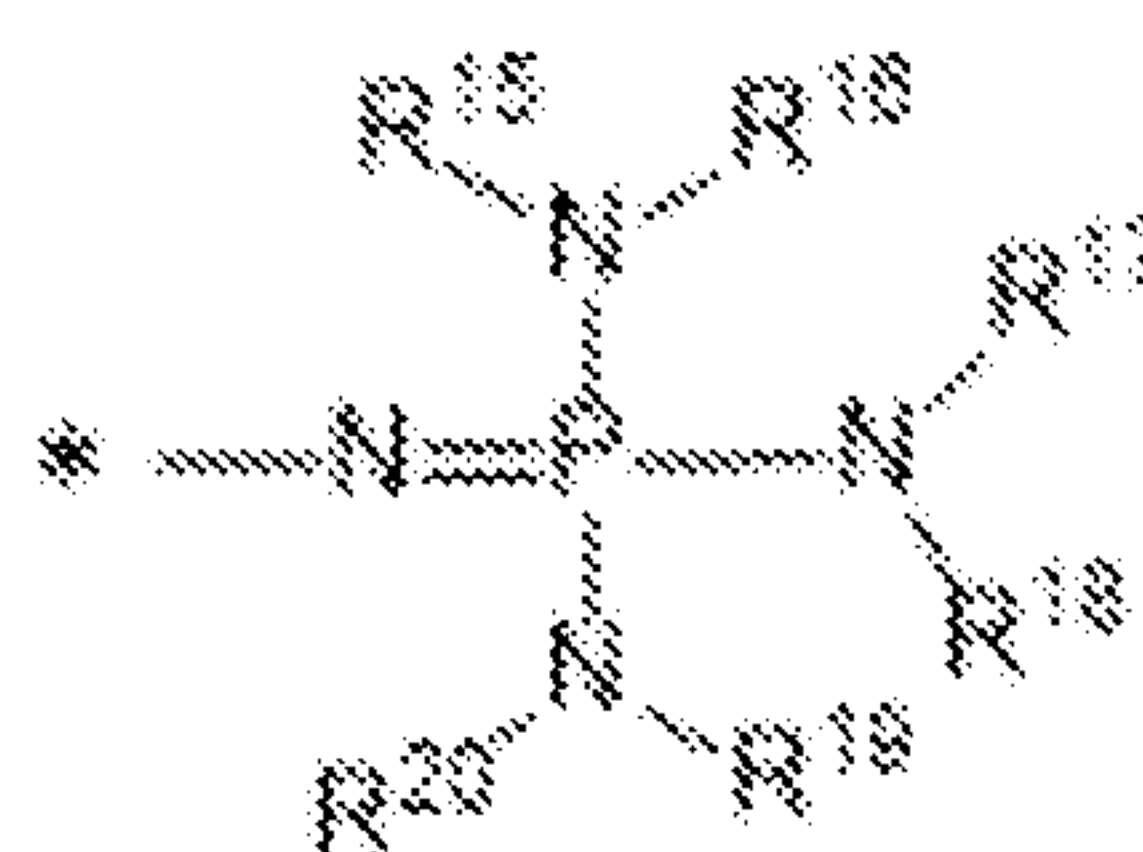
n は、0又は1を表し、

*は結合手を表す。)

[化2]



(a)



(b)

(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基又は該炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された炭素原子数1～20の基を表すか、或いは、該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、基中に R^4 が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

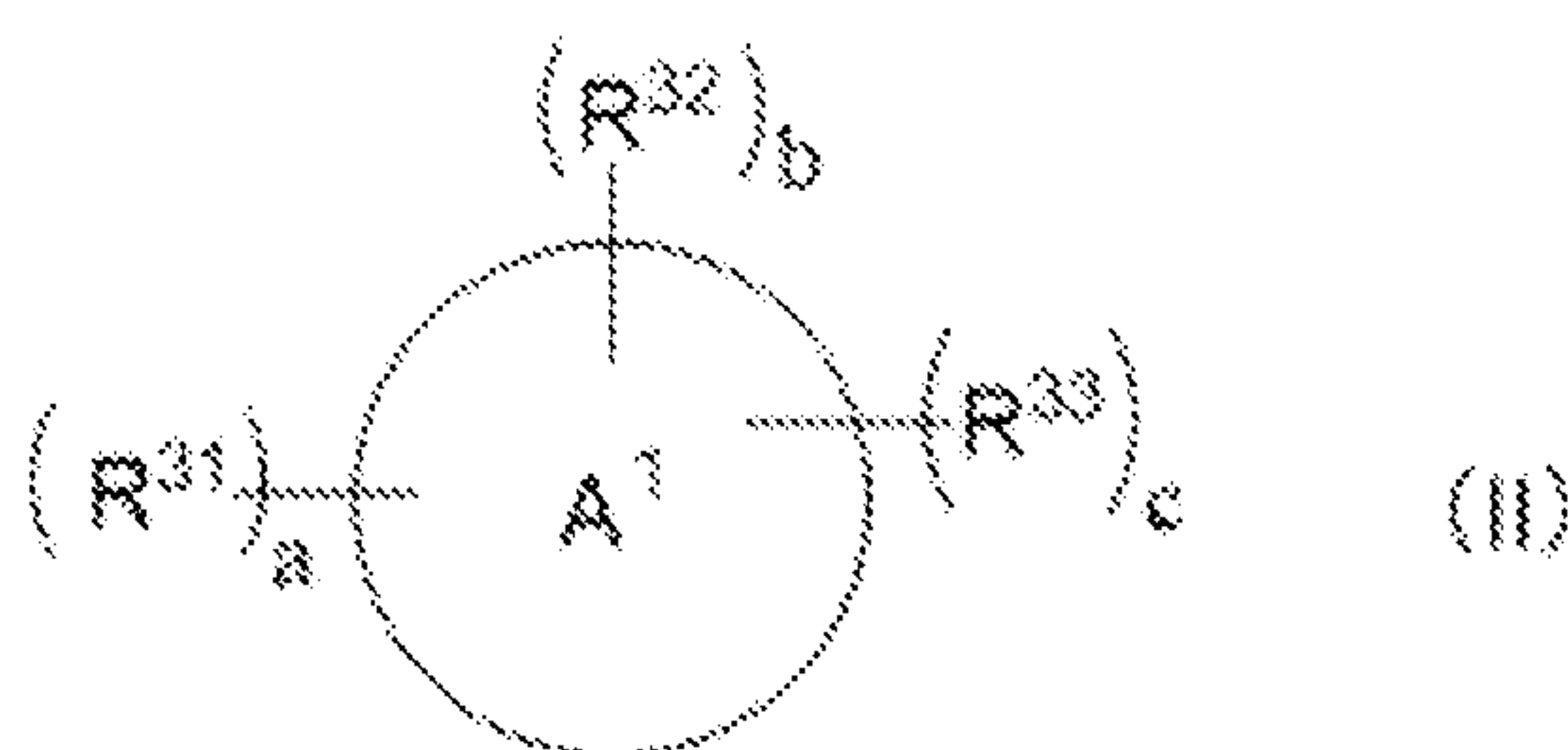
⁹及びR²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は該炭化水素基中の水素原子の1つ又は2つ以上が上記群Iから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは該炭化水素基又は該炭化水素基が群Iから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が上記群IIから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁷とR¹⁸、及びR¹⁹とR²⁰は、それぞれ独立に、互いに連結して、水素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環、又は水素原子、酸素原子、窒素原子及び炭素原子からなる炭素原子数2～10の環を形成していてもよく、

＊は結合手を表す。)

[請求項2] 下記一般式(II)で表される構造を有する請求項1に記載のカルバモイルオキシム化合物。

[化3]



(式中、A¹は、炭素原子数6～20の芳香族環構造を表し、

R³¹は、前記一般式(I)で表される基を表し、

R³²は、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基、カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基で置換された炭素原子数2～20の複素環含有基、又は該炭化水素基若しくは該複素環含有基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が下記群IIIから選ばれる一価の基に置き換えられた基を

表すか、或いは、

該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群IIIから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

R^{33} は、それぞれ独立にハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数2～20の複素環含有基、又は該炭化水素基若しくは該複素環含有基中の水素原子の1つ又は2つ以上が下記群IIIから選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、或いは、

該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群IIIから選ばれる基に置き換えられた基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、

群IIIは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、 $-OR^{34}$ 、 $-COOR^{34}$ 、 $-CO-R^{34}$ 又は $-SR^{34}$ であり、

R^{34} は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は炭化水素基中の水素原子の1つ若しくは2つ以上が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された炭素原子数1～20の基を表すか、或いは、

該炭化水素基又は該炭化水素基がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基若しくは水酸基で置換された基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が上記群IVから選ばれる二価の基に置き換えられた基を表し、基中に R^{34} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

群IVは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-NR^{35}CO-$ 又は $-S-$ であり、

R^{35} は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、基中に R^{35} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、

a は 1 ～ 19 の整数を表し、a が 2 以上の整数の場合、複数存在する R^{31} は、同一であっても異なってもよく、

b は 1 ～ 19 の整数を表し、b が 2 以上の整数の場合、複数存在する R^{32} は、同一であっても異なってもよく、

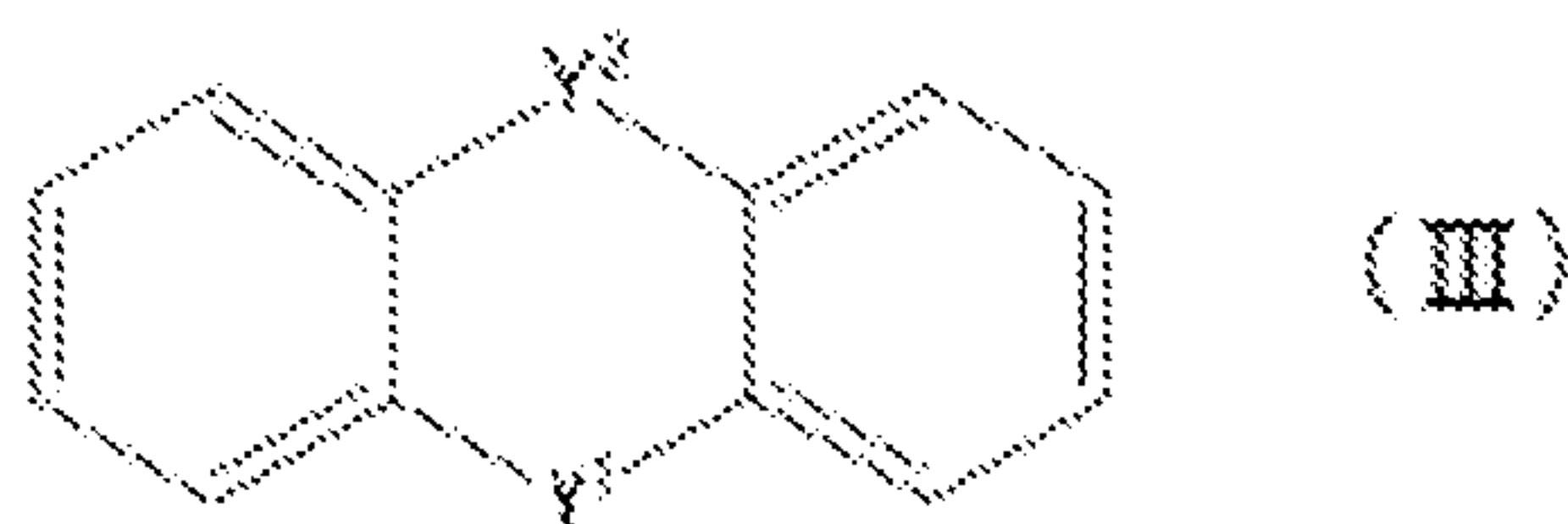
c は 0 ～ 18 の整数を表し、c が 2 以上の整数の場合、複数存在する R^{33} は、同一であっても異なってもよいが、

a + b + c は 20 以下である。))

[請求項3]

A^1 が、下記一般式 (III) で表される構造である請求項 2 に記載のカルバモイルオキシム化合物。

[化4]



(一般式 (III) 中、 Y^1 は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $CR^{41}R^{42}$ 、CO、 NR^{43} 又は PR^{44} を表し、

Y^2 は、単結合、無結合、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $CR^{41}R^{42}$ 、CO、 NR^{43} 又は PR^{44} を表し、

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基、該炭化水素基又は該複素環含有基中の水素原子の 1 つ若しくは 2 つ以上が下記群 V から選ばれる一価の基に置き換えられた基を表すか、該炭化水素基、該複素環含有基又はこれらが群 V から選ばれる基で置換された基中のメチレン基の 1 つ又は 2 つ以上が $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換えられた基を表し、

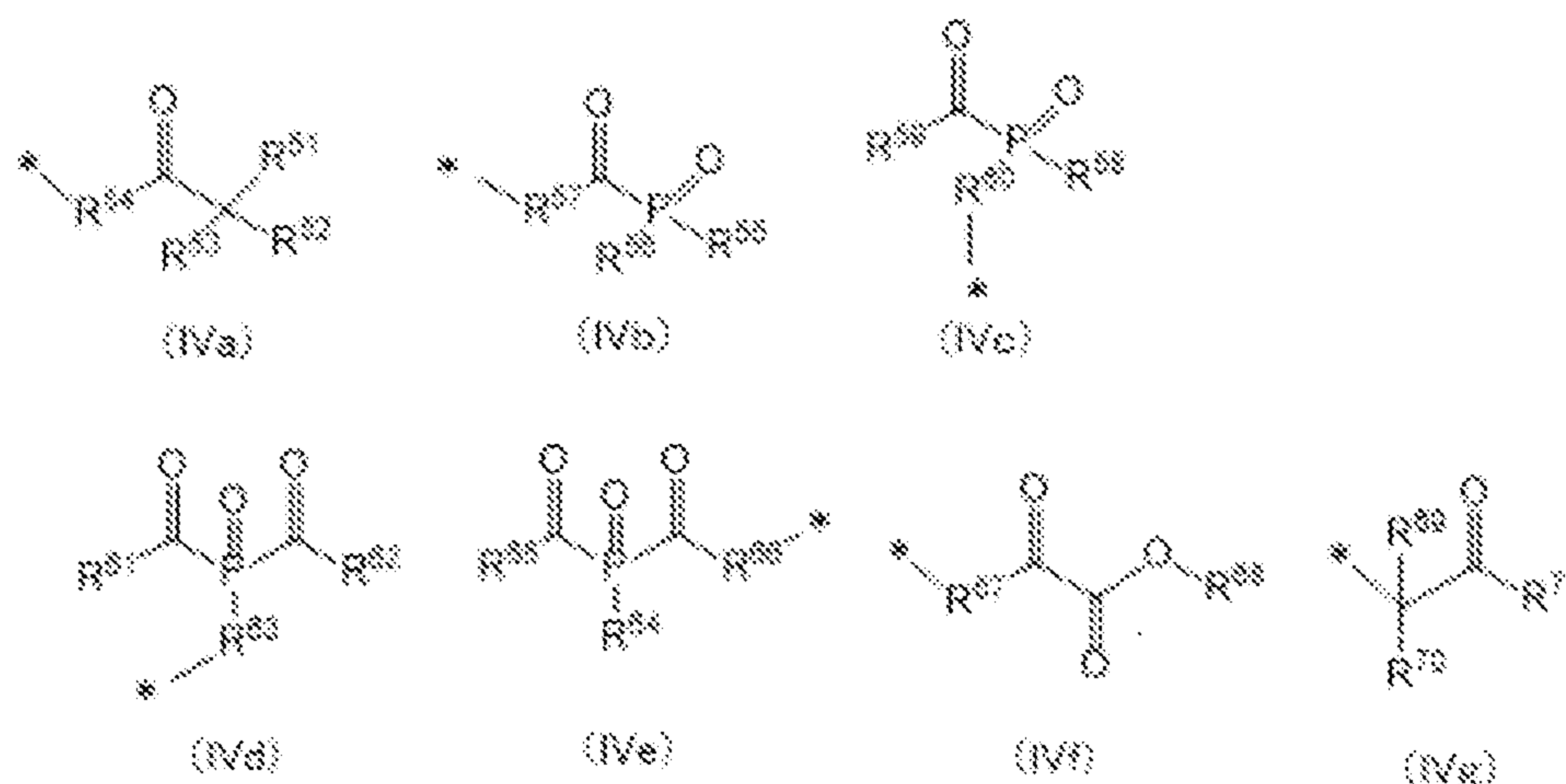
群 V は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基又は炭素原子数 2 ～ 20 の複素環含有基である。))

[請求項4]

前記カルバモイルオキシム基を有さない光ラジカル発生基が下記一般式 (IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)

、(IVf)又は(IVg)で表される基である請求項1～3のいずれか1項に記載のカルバモイルオキシム化合物。

[化5]



(一般式(IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)、(IVf)及び(IVg)中、

R⁵¹は、OR⁸¹、NR⁸²R⁸³又は炭素原子数2～20の複素環含有基を表し、

R⁵²及びR⁵³は、それぞれ独立に、R⁸¹又はOR⁸¹を表し、

R⁵²とR⁵³は結合して環を形成していてもよく、

R⁸¹、R⁸²及びR⁸³は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁸、R⁵⁹、R⁶¹、R⁶²、R⁶⁴、R⁶⁵及びR⁷¹は、炭素原子数6～20のアリール基を表し、

R⁵⁴、R⁵⁷、R⁶⁰、R⁶³、R⁶⁶及びR⁶⁷は、それぞれ独立に、炭素原子数6～20のアリーレン基又は単結合を表し、

R⁶⁸は、炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、

R⁶⁹及びR⁷⁰は、それぞれ独立に、R⁸¹又はOR⁸¹を表し、

*は、結合手を表す。)

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のカルバモイルオキシム化合物を含有する潜在性塩基発生剤。

- [請求項6] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のカルバモイルオキシム化合物を含有する重合開始剤。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカルバモイルオキシム化合物及び重合性化合物を含有する重合性組成物。
- [請求項8] 下記（１）～（５）の組み合わせの何れかである請求項 7 に記載の重合性組成物。
- （１）請求項 6 に記載の重合開始剤及びエポキシ樹脂を含有する重合性組成物。
- （２）請求項 6 に記載の重合開始剤及びエチレン性不飽和化合物を含有する重合性組成物。
- （３）請求項 6 に記載の重合開始剤、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含有する重合性組成物。
- （４）請求項 6 に記載の重合開始剤、エポキシ樹脂及びチオール化合物を含有する重合性組成物。
- （５）請求項 6 に記載の重合開始剤、エチレン性不飽和化合物及びチオール化合物を含有する重合性組成物。
- [請求項9] 請求項 7 又は 8 に記載の重合性組成物より得られる硬化物。
- [請求項10] 請求項 7 又は 8 に記載の重合性組成物にエネルギー線を照射する工程を有する硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/046548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 271/60 (2006.01) i; C08G 59/68 (2006.01) i; C07D 209/86 (2006.01) i

FI: C07C271/60 CSP; C08G59/68; C07D209/86

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)

C07C271/60; C08G59/68; C07D209/86

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.
Y	WO 2013/141014 A1 (ADEKA CORPORATION) 26 September 2013 (2013-09-26) claims 1-6, paragraphs [0021]-[0026], examples	1-10
Y	KR 10-2009-0008811 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 January 2009 (2009-01-22) claims 1-6, p. 11, examples 1-17	1-10
Y	JP 2015-187726 A (ADEKA CORPORATION) 29 October 2015 (2015-10-29) claims 1-4, paragraphs [0024]-[0029]	1-10
Y	WO 2005/080337 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 01 September 2005 (2005-09-01) claims 1-20, paragraphs [0217]-[0229]	1-10
Y	JP 2016-079157 A (ADEKA CORPORATION) 16 May 2016 (2016-05-16) paragraphs [0034]-[0038]	1-10



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
09 February 2021 (09.02.2021)Date of mailing of the international search report
16 February 2021 (16.02.2021)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/046548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-193968 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 09 October 2014 (2014-10-09) paragraphs [0085]- [0126], [0210], [0216]	1-10
Y	JP 2013-241558 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 05 December 2013 (2013-12-05) claim 9, examples	1-10
Y	JP 2010-189588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 02 September 2010 (2010-09-02) claim 1, paragraphs [0123]-[0146], examples	1-10
Y	WO 2016/017537 A1 (ADEKA CORPORATION) 04 February 2016 (2016-02-04) paragraphs [0026]-[0029], examples	1-10
Y	WO 2019/101142 A1 (HUIZHOU HUAHONG NEW MATERIAL CO., LTD.) 31 May 2019 (2019-05-31) claim 1	1-10
Y	CN 101921184 A (SHENZHEN UV-CHEMTECH CO., LTD.) 22 December 2010 (2010-12-22) claims 1-7, paragraphs [0055]-[0071], examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/046548

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/141014 A1	26 Sep. 2013	US 2015/0064623 A1 pp. 3-8, examples, claims 1-10 EP 2829534 A1 CN 104144912 A KR 10-2014-0138679 A (Family: none)	
KR 10-2009-0008811 A	22 Jan. 2009	(Family: none)	
JP 2015-187726 A	29 Oct. 2015	(Family: none)	
WO 2005/080337 A1	01 Sep. 2005	CN 1922142 A claims 1-20, pp. 66- 68 KR 10-2007-0100810 A CN 101805282 A JP 2006-036750 A (Family: none)	
JP 2016-079157 A	16 May 2016	(Family: none)	
JP 2014-193968 A	09 Oct. 2014	(Family: none)	
JP 2013-241558 A	05 Dec. 2013	US 2014;0045966 A1 claim 9, examples WO 2012/121235 A1 CN 103415540 A KR 10-2013-0132627 A KR 10-2016-0120793 A (Family: none)	
JP 2010-189588 A	02 Sep. 2010	US 2017/0145121 A1 paragraph [0040], examples EP 3176153 A1 CN 106470971 A KR 10-2017-0040127 A	
WO 2016/017537 A1	04 Feb. 2016	CN 108117616 A claim 1 (Family: none)	
WO 2019/101142 A1	31 May 2019		
CN 101921184 A	22 Dec. 2010		

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/046548
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 271/60(2006.01)i; C08G 59/68(2006.01)i; C07D 209/86(2006.01)i FI: C07C271/60 CSP; C08G59/68; C07D209/86		
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）） C07C271/60; C08G59/68; C07D209/86		
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
Y	WO 2013/141014 A1（株式会社ADEKA）26.09.2013（2013 - 09 - 26） 請求項1 - 6，段落0021-0026，実施例	1-10
Y	KR 10-2009-0008811 A（KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY） 22.01.2009（2009 - 01 - 22） 請求項1 - 6，第11頁、実施例1 - 17	1-10
Y	JP 2015-187726 A（株式会社ADEKA）29.10.2015（2015 - 10 - 29） 請求項1 - 4，段落0024-0029	1-10
Y	WO 2005/080337 A1（三菱化学株式会社）01.09.2005（2005 - 09 - 01） 請求項1 - 20，段落0217-0229	1-10
Y	JP 2016-079157 A（株式会社ADEKA）16.05.2016（2016 - 05 - 16） 段落0034-0038	1-10
Y	JP 2014-193968 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）09.10.2014（2014 - 10 - 09） 段落0085-0126, 0210, 0216	1-10
☒ 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 09.02.2021		国際調査報告の発送日 16.02.2021
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） 三木 寛 4H 4151 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
Y	JP 2013-241558 A (三洋化成工業株式会社) 05.12.2013 (2013 - 12 - 05) 請求項 9、実施例	1-10
Y	JP 2010-189588 A (東洋インキ製造株式会社) 02.09.2010 (2010 - 09 - 02) 請求項 1、段落0123-0146、実施例	1-10
Y	WO 2016/017537 A1 (株式会社A D E K A) 04.02.2016 (2016 - 02 - 04) 段落0026-0029、実施例	1-10
Y	WO 2019/101142 A1 (HUIZHOU HUAHONG NEW MATERIAL CO., LTD.) 31.05.2019 (2019 - 05 - 31) 請求項 1	1-10
Y	CN 101921184 A (SHENZHEN UV-CHEMTECH CO., LTD.) 22.12.2010 (2010 - 12 - 22) 請求項 1 - 7、段落0055-0071、実施例	1-10

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2013/141014	A1	26.09.2013	US 2015/0064623 A1 第3－8頁、Examples、 Claim1-10 EP 2829534 A1 CN 104144912 A KR 10-2014-0138679 A	
KR	10-2009-0008811	A	22.01.2009	(ファミリーなし)	
JP	2015-187726	A	29.10.2015	(ファミリーなし)	
WO	2005/080337	A1	01.09.2005	CN 1922142 A 請求項1－20、第66－ 68頁 KR 10-2007-0100810 A CN 101805282 A JP 2006-036750 A	
JP	2016-079157	A	16.05.2016	(ファミリーなし)	
JP	2014-193968	A	09.10.2014	(ファミリーなし)	
JP	2013-241558	A	05.12.2013	US 2014/0045966 A1 Claim9, Examples WO 2012/121235 A1 CN 103415540 A KR 10-2013-0132627 A KR 10-2016-0120793 A	
JP	2010-189588	A	02.09.2010	(ファミリーなし)	
WO	2016/017537	A1	04.02.2016	US 2017/0145121 A1 段落0040, Examples EP 3176153 A1 CN 106470971 A KR 10-2017-0040127 A	
WO	2019/101142	A1	31.05.2019	CN 108117616 A 請求項1	
CN	101921184	A	22.12.2010	(ファミリーなし)	