

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7668073号
(P7668073)

(45)発行日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(24)登録日 令和7年4月16日(2025.4.16)

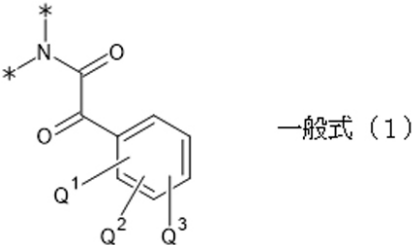
(51)国際特許分類		F I		
C 0 7 C	235/78 (2006.01)	C 0 7 C	235/78	C S P
C 0 9 D	7/63 (2018.01)	C 0 9 D	7/63	
C 0 9 D	11/38 (2014.01)	C 0 9 D	11/38	
C 0 9 D	201/00 (2006.01)	C 0 9 D	201/00	
C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06	
請求項の数 16 (全75頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2024-558269(P2024-558269)	(73)特許権者	314001841	
(86)(22)出願日	令和6年4月1日(2024.4.1)		K Jケミカルズ株式会社	
(86)国際出願番号	PCT/JP2024/013398		東京都中央区日本橋本町3丁目3番6号	
(87)国際公開番号	WO2024/210074	(72)発明者	竹田 賀美	
(87)国際公開日	令和6年10月10日(2024.10.10)		熊本県八代市興国町1-3 K Jケミカルズ株式会社 八代工場内	
審査請求日	令和6年10月3日(2024.10.3)	(72)発明者	武川 友里絵	
(31)優先権主張番号	特願2023-61790(P2023-61790)		熊本県八代市興国町1-3 K Jケミカルズ株式会社 八代工場内	
(32)優先日	令和5年4月5日(2023.4.5)	(72)発明者	後藤 晃哉	
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		熊本県八代市興国町1-3 K Jケミカルズ株式会社 八代工場内	
(31)優先権主張番号	特願2023-61794(P2023-61794)	(72)発明者	清貞 俊次	
(32)優先日	令和5年4月5日(2023.4.5)		熊本県八代市興国町1-3 K Jケミカルズ株式会社 八代工場内	
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)			最終頁に続く
早期審査対象出願				

(54)【発明の名称】 ベンゾイルギ酸アミド誘導体

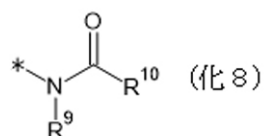
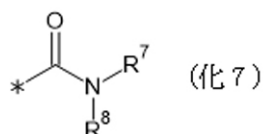
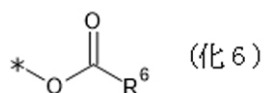
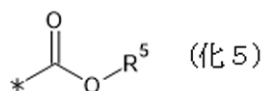
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

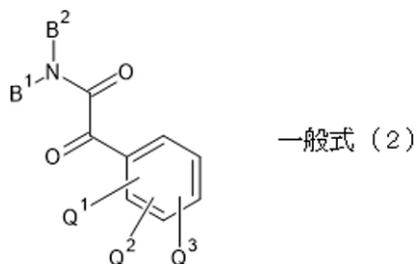
分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合、1個以上のウレタン基及び一般式(1)で示されるベンゾイルギ酸アミド基を有する、一般式(2)～一般式(4)のいずれか1種の一般式で示される少なくとも1種のベンゾイルギ酸アミド誘導体。



Q¹～Q³は互いに独立に水素原子、式(化2)～(化8)で示される置換基、ハロゲン基、ニトリル基を表し、2位～6位の任意の位置に結合される。



$\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18の環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基を表し、
*は結合位置である。



式中、 $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の酸素原子が2価又は3価の有機基で連結され、ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数が3～20であり、

B^1 は水素原子または水酸基、アミノ基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基、イミド基、エチレン性不飽和基又はベンゾイルギ酸アミド基を有してもよい1価の有機基を表し、

B^2 は水酸基、アミノ基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、シロキサン基、エチレン性不飽和基又はベンゾイルギ酸アミド基を有してもよい1価の有機基を表す。

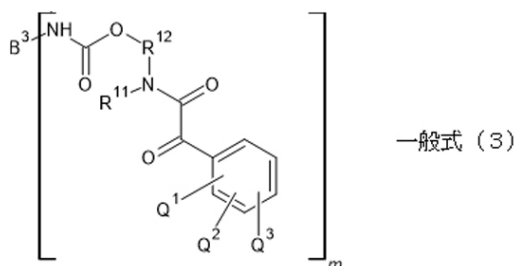
10

20

30

40

50



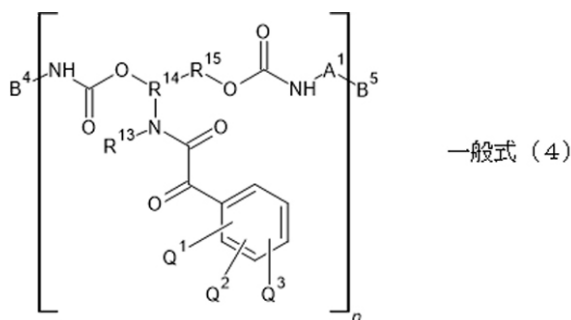
式中、 $Q^1 \sim Q^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の酸素原子が2価の有機基で連結され、ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数が3～20であり、

B^3 はエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよいm価の有機基を表し、

R^{11} は水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18の環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基、炭素数6～8のアリール基を表し、

R^{12} は炭素数1～18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～18の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6～8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基を表し、 m は1～10の整数を表す。



式中、 $Q^1 \sim Q^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の酸素原子が3価の有機基で連結され、ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数が3～10であり、

A^1 はエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよい2価の有機基を表し、

B^4 、 B^5 は互いに独立にエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよく、 B^4 、 B^5 のいずれか一方又は両方がエチレン性不飽和結合を1個以上含む1価の有機基を表し、

R^{13} は水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18の環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基、炭素数6～8のアリール基を表し、

R^{14} は炭素数1～8の直鎖状飽和の3価の炭化水素基、炭素数2～8の直鎖状不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3～8の分岐状飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式

飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数6～8の3価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された3価の有機基を表し、 R^{15} は炭素数1～18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6～8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基を表し、 n は1～100の整数を表す。

【請求項2】

エチレン性不飽和結合は(メタ)アクリレート基、(メタ)アクリルアミド基、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、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上の基である請求項1に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

【請求項3】

分子量は300～200,000である請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

【請求項4】

光重合開始剤(D)である請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

【請求項5】

光ラジカル重合の光増感剤及び／又は光イオン重合の光増感剤である請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

【請求項6】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項7】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体と、光重合開始剤（請求項4に記載のDを除く）又は熱重合開始剤とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項8】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物。

【請求項9】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

【請求項10】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物。

【請求項11】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性封止剤組成物。

【請求項12】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性感光性組成物。

【請求項13】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物。

【請求項14】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物。

【請求項15】

10

20

30

40

50

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物。

【請求項16】

請求項1又は請求項2に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なベンゾイルギ酸アミド誘導体に関する。該ベンゾイルギ酸アミド誘導体は光重合開始剤、光増感剤として用いることができる。又、ベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物、活性エネルギー線硬化性のインク組成物、インクジェットインク、三次元造形用インク、粘着剤組成物、接着剤組成物、封止材組成物、感光性組成物、爪化粧料組成物、歯科用材料組成物、コーティング剤組成物、水性組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

紫外線(UV)を始めとする活性エネルギー線を用いた光重合、光硬化は、一般に光重合開始剤含有の組成物にUV照射することによりラジカル、イオン等の活性種を発生させ、重合反応を起こし、液体の組成物を短時間で固形化(硬化)するものである。この技術は現在、幅広い分野に活用されており、塗料、コーティング剤、粘着剤、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、封止材、歯科衛生材料、光学材料に使用されている。特に任意の場所と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、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。

20

【0003】

活性エネルギー線によりラジカルを発生させる光重合開始剤は分子内開裂型と水素引抜き型に分類することができる。前者は分子内で開裂してラジカルを生成するタイプであり、後者は水素供与体から水素を引抜いてラジカルを生成するタイプである。分子内開裂型は、開始剤由来の分解物が硬化物中に残存するため、硬化物の耐久性低下、臭気発生及び経時的着色等の問題が発生し、又安全性低い問題があった。水素引抜き型は、光重合開始の効率は低いものが多いが、開始剤由来の分解物がないため近年注目度が高まっている。

30

【0004】

また安全性が高いため、長波長UV-LEDランプ、LEDランプの使用が盛んになってきた。これらの光源に適用する光重合開始剤、光増感剤の開発が盛んに行われているが、光重合開始効果、光増感効果が低く、得られた硬化物が黄変しやすい課題があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明はベンゾイルギ酸アミド誘導体を提供することを第一の課題とする。ベンゾイルギ酸アミド誘導体は活性エネルギー線、特にLEDランプにより照射される360~420nmの光線に対する光重合開始性が高く、得られる硬化物中にベンゾイルギ酸アミド誘導体の分解物がなく、ベンゾイルギ酸アミド誘導体を高安全性光重合開始剤として提供することを第二課題とする。又、前記ベンゾイルギ酸アミド誘導体を光重合開始剤として含有する高硬化性の活性エネルギー線硬化性組成物を提供することを第三課題とする。ベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する、相溶性が高く、基材に対する密着性に優れ、経時的黄変とブリードアウトの少ない硬化物が得られる高安全性のインク組成物、インクジェットインク組成物、三次元造形用インク組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、封止剤組成物、感光性組成物、爪化粧料組成物、歯科用材料組成物、コーティング剤組成物、水性組成物、ハイドロゲル組成物、眼内インプラント用材料組成物を提供することを第四課題とする。

40

【0006】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体は活性エネルギー線、特にLEDランプにより照射される36

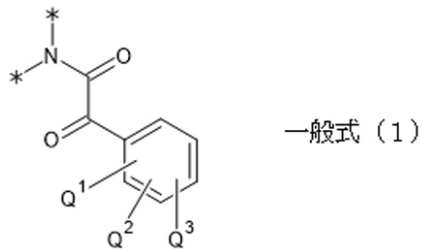
50

0～420nmの光線に対する光増感性を有し、黄変を生じない硬化物が得られ、ベンゾイルギ酸アミド誘導体を光増感剤として提供することを第五課題とする。又、前記ベンゾイルギ酸アミド誘導体を光増感剤として含有する高硬化性、高相溶性の活性エネルギー線硬化性組成物を提供することを第六課題とする。ベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する、基材に対する密着性に優れ、経時的黄変が少ない耐久性に優れる硬化物が得られる、インク組成物、インクジェットインク組成物、三次元造形用インク組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、封止剤組成物、感光性組成物、爪化粧料組成物、歯科用材料組成物、コーティング剤組成物、水性組成物、ハイドロゲル組成物、眼内インプラント用材料組成物を提供することを第七課題とする。

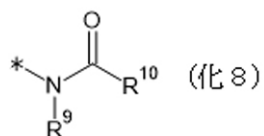
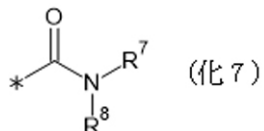
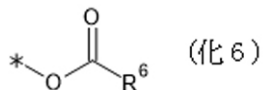
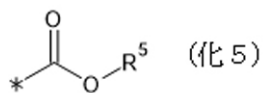
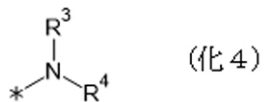
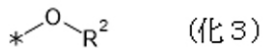
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、一般式(1)で示されるベンゾイルギ酸アミド基を有するベンゾイルギ酸アミド誘導体を見出し本発明に至った。



$Q^1 \sim Q^3$ は互いに独立に水素原子、式(化2)～(化8)で示される置換基、ハロゲン基、ニトリル基を表し、2位～6位の任意の位置に結合される。



$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18の環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基を表し、*は結合位置

である。

【発明の効果】

【0008】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体は、360～420nmの長波長光線、LEDランプから照射される例えば365nm、385nm、395nmと405nmに代表される波長の光線に対する開始効率(重合開始性又は光開始性ともいう。)が高く、同時に発生するラジカルの活性が高く、光重合開始剤として用いることができる。該ベンゾイルギ酸アミド誘導体を光重合開始剤として含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、共開始剤の水素供与体、汎用の光増感剤、硬化促進剤等の添加剤を併用しなくても、空気雰囲気下の工業的製造環境においても、低エネルギー(低い積算光量)と高速度(短い硬化時間)で完全硬化の硬化物を容易に取得することができる。又、得られる硬化物は、光重合開始剤として用いたベンゾイルギ酸アミド誘導体の分解物を有さず、臭気、経時的黄変とブリードアウトが低く、耐久性も安全性も高い。該ベンゾイルギ酸アミド誘導体は、活性エネルギー線硬化性のインク組成物、インクジェットインク組成物、三次元造形用インク組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、封止材組成物、感光性組成物、爪化粧料組成物、歯科用材料組成物、コーティング剤組成物、水性組成物、ハイドロゲル組成物、眼内インプラント用材料組成物等の多種多様な用途に好適に使用することができる。

10

【0009】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体は、360～420nmの長波長光線、LEDランプから照射される365nm、385nm、395nmと405nmの光線を吸収した際に他の汎用の光ラジカル重合開始剤、光イオン重合開始剤に対する光増感効果を有し、光硬化にて黄変が起き難い光増感剤として用いることができる。該ベンゾイルギ酸アミド誘導体を光増感剤として含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、360～420nmの長波長光線、LEDランプから照射される365nm、385nm、395nmと405nmの光線での硬化性に乏しい光重合開始剤と併用することで、空気雰囲気下の工業的製造環境においても、低エネルギー(低い積算光量)と高速度(短い硬化時間)で完全硬化の硬化物を容易に取得することができる。又、得られる硬化物は臭気、経時的黄変とブリードアウトが低く、耐久性も安全性も高い。該ベンゾイルギ酸アミド誘導体は、活性エネルギー線硬化性のインク組成物、インクジェットインク組成物、三次元造形用インク組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、封止材組成物、感光性組成物、爪化粧料組成物、歯科用材料組成物、コーティング剤組成物、水性組成物、ハイドロゲル組成物、眼内インプラント用材料組成物等の多種多様な用途に好適に使用することができる。

20

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本開示の実施形態について詳細に説明するが、本発明の範囲はここで説明する実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更ができる。又、特定のパラメーターについて、複数の上限値及び下限値が記載されている場合、これらの上限値及び下限値の内、任意の上限値と下限値とを組合せて好適な数値範囲とすることができる。

【0011】

本開示の一実施形態は、分子内に1個以上の一般式(1)で示されるベンゾイルギ酸アミド基を有するベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)である。

40

【0012】

一般式(1)の $Q^1 \sim Q^3$ は互いに独立に水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18の環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基を有するアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルエステル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、ジアルキルアミノカルボニル基、アルキルアミド基およびハロゲン基、ニトリル基である。 $Q^1 \sim Q^3$ はベンゼン環の2位～6位の任意の位置に結合される。 $Q^1 \sim Q^3$ が水素原子である場合、ベ

50

ンゾイルギ酸アミド誘導体(D)が高圧水銀ランプ、360nm～410nmのUV-LED光源に対して良好な光重合開始性と光増感性を示し、光照射による着色が低い。Q¹～Q³が電子供与性のアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルエステル基、アルキルアミド基である場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)の吸収波長が長波長側にシフトし、390nm～420nmの光源に対しても感度が高いため、光重合開始剤としても光増感剤としてもより好適に用いられる。これらの電子供与性置換基が光照射により着色することがあるが、Dの着色を実用レベルに低く維持できる観点から、Q¹～Q³はアルコキシ基又はアルキルエステル基であることが特に好ましい。

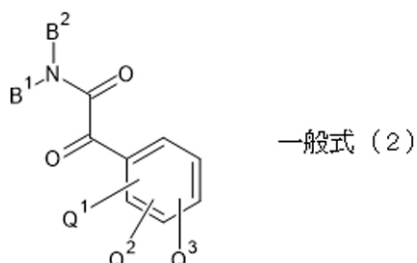
【 0 0 1 3 】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)のベンゾイルギ酸アミド基は、ベンゾイルギ酸の単置換(モノ置換)アミド基又は二置換(ジ置換)アミド基である。ベンゾイルギ酸モノ置換アミド基とベンゾイルギ酸二置換アミド基は両方とも光重合開始性と光増感性を有し、又光重合開始性はベンゾイルギ酸モノ置換アミド基がより高い。ベンゾイルギ酸モノ置換アミド基はその窒素原子に水素原子を結合しており、水素引抜き型の光開始官能基でありながら、水素供与基でもあり、分子内及び／又は分子間の水素引抜きにより活性ラジカルが効率よく発生する。そのため、着色しやすいアミン水素供与体等を併用しなくても、ベンゾイルギ酸モノ置換アミド基を有するDは光重合開始性が高く、360～420nmの高安全性紫外線に対する重合開始性を有する。

【 0 0 1 4 】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)としては、一般式(2)～一般式(4)のいずれか1種の一般式で示される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】



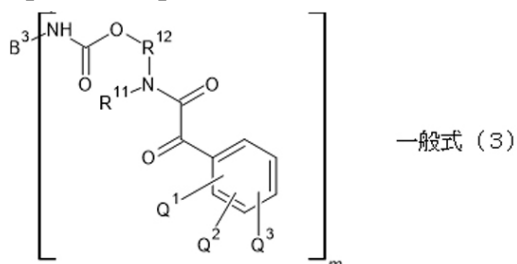
一般式 (2)

式中、 $0^1 \sim 0^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

B¹は、水素原子、水酸基、アミノ基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基、イミド基、エチレン性不飽和基又はベンゾイルギ酸アミド基を有してもよい1価の有機基を表し、

B²は水酸基、アミノ基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基、イミド基、エチレン性不飽和基又はベンゾイルギ酸アミド基を有してもよい1個の有機基を表す。

【 0 0 1 6 】



一般式 (3)

式中、 $Q^1 \sim Q^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

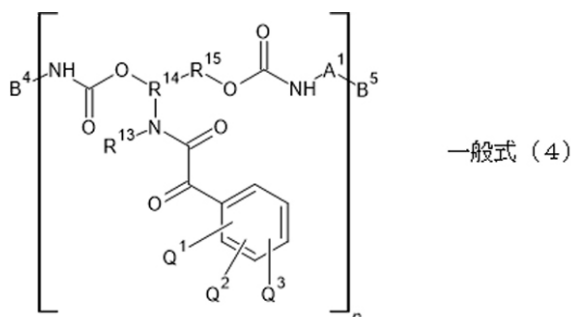
B³はエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロ

キサン基、アミド基又はイミド基を有してもよいm個の有機基を表し、

R^{11} は水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基、炭素数6～8のアリール基を表し、

R^{12} は炭素数1～18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～18の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6～8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基を表し、 m は1～10の整数を表す。

【0017】



式中、 $Q^1 \sim Q^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

A^1 はエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよい2価の有機基を表し、

B^4 、 B^5 は互いに独立にエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよく、 B^4 、 B^5 のいずれか一方又は両方がエチレン性不飽和結合を1個以上含む1価の有機基を表し、

R^{13} は水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基、炭素数6～8のアリール基を表し、

R^{14} は炭素数1～8の直鎖状飽和の3価の炭化水素基、炭素数2～8の直鎖状不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3～8の分岐状飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数6～8の3価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された3価の有機基を表し、

R^{15} ：炭素数1～18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6～8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基を表し、 n は1～100の整数を表す。

【0018】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)が一般式(2)で示される場合、ベンゾイルギ酸アミド基は疎水性のベンゼン環と親水性のギ酸アミド基を有し、両親媒性である。 B^1 と B^2 (互いに独立である。)の極性を目的に応じて調整することにより、Dは硬化性組成物に用いる他成分との相溶性が高く、得られる硬化性組成物及びそれを硬化してなる硬化物の透明性が高い。 B^1 及び／又は B^2 がエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサ

ン基、アミド基又はイミド基を有すると、極性を調整しやすいため、好ましい。又、 B^1 と B^2 がエーテル基、エステル基、ウレタン基、アミド基を有することがより好ましい。 B^1 が水素原子の場合、Dがベンゾイルギ酸モノ置換アミド基を有し、光重合開始性がより高いため、より好ましい。

【0019】

B^1 と B^2 は一般式(1)で示されるベンゾイルギ酸アミド基を更に有してもよい。その場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は複数のベンゾイルギ酸アミド基を有し、光重合開始性も光増感性もより高いため好ましい。Dが含有するベンゾイルギ酸アミド基は同一であっても異なってもよい。

【0020】

一般式(2)に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は光イオン重合の光増感剤として使用できる。その場合、 B^1 と B^2 が環状エーテル基を有すると、光イオン重合によりDが共有結合を介して硬化物中に取り込まれるため好ましい。環状エーテル基を1個有してもよいし、2個以上有してもよい。

【0021】

B^1 と B^2 は更にエチレン性不飽和基を有することが好ましい。その場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)はエチレン性不飽和基を有する光重合開始剤又は光増感剤として光ラジカル重合によりDが共有結合を介して硬化物中に取り込まれるため好ましい。エチレン性不飽和基は1個以上有することが好ましく、2個以上有することがより好ましい。エチレン性不飽和基は1種単独を有してもよいし、複数種を有してもよい。

【0022】

B^1 と B^2 はウレタン基を有する場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は硬化性組成物に用いる他の成分との相溶性が良好であり、得られる硬化性組成物及びその硬化物の透明性が高い。Dのウレタン基の数(合計)とベンゾイルギ酸アミド基の数(合計)の比は0.1以上であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましい。又、ウレタン基の数が増えると、Dの粘度が高くなり、前記の比は10.0以下であることが好ましい。

【0023】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)が一般式(3)又は一般式(4)で示されるウレタン基を有することがより好ましい。ウレタン基はその窒素原子に水素原子を結合しており、水素供与基として機能することができ、Dは360~420nmの高安全性紫外線に対する光重合開始性が良好である。

【0024】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)が1個以上のウレタン基を有する場合、ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子とその直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数は3~20であることが好ましい。直接連結する原子の数は3以上である場合、ベンゾイルギ酸アミド基とウレタン基の相互作用によりベンゾイルギ酸アミド基の水素引抜き能力とウレタン基の水素供与能力はともに向上する。又、直接連結する原子の数は20以下である場合、分子内のベンゾイルギ酸アミド基とウレタン基が接近しやすく、水素引抜き反応を起こしやすい。これらの観点から、前記直接連結する原子の数は4~10であることがより好ましく、4~6であることが更に好ましい。

【0025】

一般式(3)で表されるベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、分子内に1個以上のベンゾイルギ酸アミド基と1個以上のウレタン基を有する。ウレタン基は硬化性組成物に用いる他の成分との相溶性が良好であり、得られる硬化性組成物及びその硬化物の透明性が高い。又、硬化性組成物の相溶性をより向上できる観点から、 B^3 は1個以上のウレタン基を更に有することが好ましい。Dのウレタン基の数(合計)とベンゾイルギ酸アミド基の数(合計)の比は0.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましい。ウレタン基の数が増えると、Dの粘度が高くなり、前記の比は10.0以下であることが好ましく、6.0以下であることがより好ましく、4.0以下であることが特に好ましい。

【0026】

一般式(3)の R^{11} は水素原子、炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数2~18の直鎖アルケニル基、炭素数3~18の分岐アルキル基、炭素数3~18の分岐アルケニル基、炭素数3~18環状アルキル基、炭素数3~18の環状アルケニル基、炭素数6~8のアリール基である。 R^{11} が水素原子の場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)はベンゾイルギ酸モノ置換アミド基を有し、光重合開始性に優れるためより好ましい。

【0027】

一般式(3)の R^{12} は炭素数1~18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2~18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3~18の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3~8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6~8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基である。 R^{12} は炭素数1~8の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2~8の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基炭素数3~18の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数2~4の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数3~8の分岐状飽和の2価の炭化水素基であることがより好ましい。

【0028】

ベンゾイルギ酸アミド基が両親媒性であり、 B^3 の極性を目的に応じて調整することにより、Dは硬化性組成物に用いる他成分との相溶性が高く、得られる硬化性組成物及びそれを硬化してなる硬化物の透明性が高い。 B^3 はエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有する場合、その極性を調整しやすく、好ましい。

【0029】

一般式(3)に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)も光イオン重合の光増感剤として使用できる。その場合、 B^3 が環状エーテル基を有すると、光イオン重合によりDが共有結合を介して硬化物中に取り込まれるため好ましい。環状エーテル基を1個有してもよいし、2個以上有してもよい。

【0030】

B^3 は更にエチレン性不飽和基を有することが好ましい。その場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)はエチレン性不飽和基を有する光重合開始剤又は光増感剤として光ラジカル重合によりDが共有結合を介して硬化物中に取り込まれるため好ましい。エチレン性不飽和基は1個以上有することが好ましく、2個以上有することがより好ましい。エチレン性不飽和基は1種単独を有してもよいし、複数種を有してもよい。

【0031】

一般式(3)の m は1~10の整数である。 m が1以上である場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)の分子内に1個以上のベンゾイルギ酸アミド基を有し、光重合開始剤としても光増感剤としても機能することができる。又 m が10を超える場合、Dの分子量も粘度も高く、Dを含有する硬化性組成物のハンドリング性が低下する可能性があり、好ましくない。これらの観点から、 m が2~4の整数であることがより好ましい。

【0032】

一般式(3)に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、ベンゾイルギ酸とアミノアルキルアルコールのアミド化反応によりベンゾイルギ酸アミドモノオールを合成してから、更にイソシアネート化合物とウレタン化反応により製造することができる。アミノアルキルアルコールとして4-アミノベンジルアルコール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-アミノエタノール、2-アミノプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール、3-アミノプロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、3-アミノ-1-ブタノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、6-アミノヘキサノール、7-アミノヘプタノール、2-アミノ-1-オクタノール、8-アミノオクタノール、2-アミノ-1-デカノール、10-アミノデカノール、12-アミノドデカノール、18-アミノオクタデカノールが好ましく、2-アミノエタノール、2-アミノプロパノール、2-

アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール、3-アミノプロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、3-アミノ-1-ブタノール、4-アミノブタノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノヘプタノール、2-アミノ-1-オクタノール、2-アミノ-1-デカノール、2-アミノ-1-ドデカノール、2-アミノ-1-オクタデカノールがより好ましく、2-アミノエタノール、2-アミノプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールが更に好ましい。

【0033】

一般式(4)で表されるベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、分子内に1個以上のベンゾイルギ酸アミド基、2個以上のウレタン基及び1個以上のエチレン性不飽和基を有する。ウレタン基は硬化性組成物を構成する他の成分との相溶性が良好であり、Dを含有する硬化性組成物及びそれを硬化してなる硬化物の透明性が高い。この観点から、 A^1 、 B^4 と B^5 のいずれか一つ以上は1個以上のウレタン基を更に有することが好ましい。Dのウレタン基の数(合計)とベンゾイルギ酸アミド基の数(合計)の比は2.0以上であることが好ましく、2.5以上であることがより好ましい。又、ウレタン基の数が多くなると、Dの粘度が高くなりため、前記の比は15.0以下であることが好ましく、8.0以下であることがより好ましく、5.0以下であることが特に好ましい。

【0034】

一般式(4)の R^{13} は水素原子、炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数2~18の直鎖アルケニル基、炭素数3~18の分岐アルキル基、炭素数3~18の分岐アルケニル基、炭素数3~18環状アルキル基、炭素数3~18の環状アルケニル基、炭素数6~8のアリール基である。 R^{13} が水素原子の場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)はベンゾイルギ酸モノ置換アミド基を有し、光重合開始性に優れるため好ましい。

【0035】

一般式(4)の R^{14} は炭素数1~8の直鎖状飽和の3価の炭化水素基、炭素数2~8の直鎖状不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3~8の分岐状飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3~8脂環式飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数6~8の3価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された3価の有機基である。ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子とその直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数は3~10であることが好ましい観点から、 R^{14} は炭素数1~8の直鎖状飽和の3価の炭化水素基、炭素数2~8の直鎖状不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3~8の分岐状飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3~8脂環式飽和又は不飽和の3価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数2~4の直鎖状飽和の3価の炭化水素基、炭素数3~4の分岐状飽和の3価の炭化水素基であることがより好ましい。

【0036】

一般式(4)の R^{15} は炭素数1~18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2~18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3~18の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3~8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6~8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基を表している。 A^1 に結合するウレタン基の導入しやすい観点から、 R^{15} は炭素数1~18のアルキレン基であることが好ましい。

【0037】

ベンゾイルギ酸アミド基が両親媒性であり、 A^1 の極性を目的に応じて調整することにより、Dは硬化性組成物に用いる他成分との相溶性が高く、得られる硬化性組成物及びそれを硬化してなる硬化物の透明性が高い。 A^1 はエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有すると、その極性を調整しやすく、好ましい。更に A^1 はエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基である場合、これらの基の数を容易に調整でき、 A^1 の極性をより容易に調整できるため好ましい。

【0038】

B⁴、B⁵は互いに独立にエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよく、B⁴、B⁵のいずれか一方、又は両方がエチレン性不飽和結合を1個以上含む1価の有機基である。

【0039】

一般式(4)に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)も光イオン重合の光増感剤として使用できる。その場合、B⁴及び／又はB⁵が環状エーテル基を有すると、光イオン重合によりDが共有結合を介して硬化物中に取り込まれるため好ましい。環状エーテル基を1個有してもよいし、2個以上有してもよい。

10

【0040】

B⁴、B⁵のいずれか一方又は両方がエチレン性不飽和結合を1個以上有するため、光ラジカル重合により、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は共有結合を介して硬化物中に取り込まれる。硬化物中により取り込まれやすい観点から、B⁴とB⁵両方がエチレン性不飽和基を有することが好ましい。エチレン性不飽和基は1種単独を有してもよいし、複数種を有してもよい。

【0041】

B⁴とB⁵の極性を目的に応じて調整することができる。B⁴とB⁵はエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有すると、それらの極性を調整しやすく、好ましい。更にB⁴とB⁵はエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基である場合、これらの基の数を容易に調整でき、B⁴とB⁵の極性をより容易に調整できるため好ましい。

20

【0042】

一般式(4)のnは1～100の整数である。nが1以上である場合、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は1個以上のベンゾイルギ酸アミド基を有し、光重合開始剤としても光増感剤としても機能することができる。又nが2以上である場合、光重合開始性も光増感性も高いため好ましい。nは100を超える場合、Dの分子量も粘度も高く、Dを含有する硬化性組成物のハンドリング性が低下する可能性があり、好ましくない。これらの観点から、nが2～50の整数であることがより好ましく、2～20の整数であることが特に好ましい。

30

【0043】

一般式(4)はベンゾイルギ酸とアミノアルキルアルコールのアミド化反応によりベンゾイルギ酸アミドジオールを合成してから、更にイソシアネート化合物とウレタン化反応により製造することができる。アミノアルキルジオールとして2-アミノエチレングリコール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヘキシル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-オクチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ドデシル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-オクタデシル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1,4-ブタンジオール、2-アミノ-1,6-ヘキサジオールが好ましく、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールがより好ましい。

40

【0044】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は水素引抜き型の光重合開始剤であり、光重合に伴い分解物が発生しない。ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は光増感剤として使用される場合も光重合に伴い分解物が発生しない。Dの分子量は300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1,000以上であることが特に好ましい。Dの分子量が300以上であれば、Dの揮発性が低く、得られる硬化物の臭気が低く、硬化物からDのブリードアウトが生じ難い。Dの分子量は高い方は安全性が高いため好ましいが、200,000を超えると、Dの粘度及びそれを含有する硬化性組成物の粘度が著しく高くなる可能性があり、ハ

50

ンドリング性が低下する。これらの観点から、Dの分子量は200,000以下であることが好ましく、150,000以下であることがより好ましく、100,000以下であることが特に好ましい。本発明においては、分子量300未満の化合物を低分子量成分と称する。多くの低分子量成分は揮発性が高く、安全性が低いため、低分子量成分が硬化物中に存在すると、経時的に硬化物からブリードアウトし、硬化物の外観悪化、臭気発生等の問題が生じる。

【0045】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)を以下の方法で合成することができる。ベンゾイルギ酸又はベンゾイルギ酸エステル(以下、合わせて原料(a1)とする。)とアミン化合物(以下、アミノ基含有化合物とも称し、原料(a2)とする。)をアミド化反応させ、一般式(2)で示されるベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)を得る。又、原料(a2)は複数のアミノ基、アミノ基以外に水酸基、カルボキシル基、ウレタン基、ウレア基、アミド基を有することができる。a2は水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の反応性基を有することが好ましい。a1とa2のアミド化反応後、これらの反応性基を利用して、更に様々な化合物と反応することができる。a2の反応性基が水酸基であることがより好ましい。水酸基を有する場合、a1とa2を反応してベンゾイルギ酸アミドを生成した後、水酸基を用いてエーテル化反応、エステル化反応、ウレタン化反応が容易に行える。前記のウレタン化反応は、エチレン性不飽和基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアネート基等を有する化合物を原料として用いることにより、一般式(3)又は一般式(4)で示されるベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)を合成することができる。

【0046】

ベンゾイルギ酸又はベンゾイルギ酸エステル(a1)はベンゾイルギ酸、ベンゾイルギ酸アルキル(炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数3~18の分岐アルキル基、炭素数3~18の環状アルキル基)エステル、ベンゾイルギ酸アルケニル(炭素数2~18の直鎖アルケニル基、炭素数3~18の分岐アルケニル基、炭素数3~18の環状アルケニル基)エステル、が挙げられる。又、a1のベンゾイルギ酸、ベンゾイルギ酸アルキルエステル、ベンゾイルギ酸アルケニルエステルのベンゼン環の2位~6位の任意の位置に(化2)~(化8)で示される置換基が結合されている。具体的にはベンゾイルギ酸メチル、ベンゾイルギ酸エチル、2-メチルベンゾイルギ酸メチル、3-メチルベンゾイルギ酸メチル、4-メチルベンゾイルギ酸メチル、4-メチルベンゾイルギ酸エチル、4-エチルベンゾイルギ酸メチル、4-ブチルベンゾイルギ酸メチル、4-オクチルベンゾイルギ酸メチル、4-ドデシルベンゾイルギ酸メチル、4-オクタデシルベンゾイルギ酸メチル、4-エチニルベンゾイルギ酸メチル、4-エチルベンゾイルギ酸メチル、2-メトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル、3-メトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル、4-メトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル、3-エトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル、4-エトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル、4-ブトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル、3,5-ジメトキシベンゾイルギ酸メチル、2,4-ジメトキシベンゾイルギ酸メチル、2,4-ジエトキシベンゾイルギ酸メチル、2,4-ジブトキシベンゾイルギ酸メチル、3,4,5-トリメトキシベンゾイルギ酸メチル、4-メトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル、4-アセトキシベンゾイルギ酸メチル、4-ジメチルアミノベンゾイルギ酸メチル、2-アセトアミドベンゾイルギ酸メチル、3-クロロベンゾイルギ酸メチル、4-クロロベンゾイルギ酸メチル、3-ブロモベンゾイルギ酸メチル、4-ブロモベンゾイルギ酸メチル、3-ブロモベンゾイルギ酸エチル、4-ブロモベンゾイルギ酸エチル、4-ニトリルベンゾイルギ酸メチル、4-ニトリルベンゾイルギ酸エチルが挙げられる。これらのa1は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0047】

アミノ基含有化合物(a2)は、アルキルアミン、アルケニルアミン、ジアルキルアミン、ジアルケニルアミン、アルキルアルケニルアミン、アリールアミン等のアミン化合物、アミノアルキルモノオール、アミノアルキルジオール、アミノアルキルトリオール、アミノアルキルテトラオール、アミノアルキルペンタノール、N-アルキル-アミノアルキルモノオール、N-アルキル-アミノアルキルジオール、N-アルキル-アミノアルキルトリオール、N-アルキル-アミノアルキルテトラオール、N-アルキル-アミノアルキルペンタノール

、N,N-ビス(ヒドロキシアルキル)アミン、N,N-ビス(ジヒドロキシアルキル)アミン、ヒドロキシアルキルアリアルアミン等の水酸基を有するアミン化合物、アミノアルキルチオール、アミノアルケニルチオール等のチオール基を有するアミン化合物、(アミノアルコキシ)アルカノール、ジアルキレングリコールモノアミン、トリアルキレングリコールモノアミン、ポリアルキレングリコールモノアミン等のエーテル基を有するアミン化合物、アルキレンジアミン、ポリアルキレンイミン、ジアルキレングリコールジアミン、トリアルキレングリコールジアミン、ポリアルキレングリコールジアミン、ジアミノアルカノール等の複数アミノ基を有するアミン化合物、アミノ酸類、アミノ安息香酸等のカルボキシル基を有するアミン化合物が挙げられる。前記のアルキルは炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数3~18の分岐アルキル基、炭素数3~18の環状アルキル基であり、アルケニルは炭素数2~18の直鎖アルキレン基、炭素数3~18の分岐アルキレン基、炭素数3~18の環状アルキレン基である。これらのアミノ基含有化合物は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0048】

アミノ基含有化合物(a2)は水酸基、カルボキシル基、チオール基、複数のアミノ基を有する場合、水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基を有するベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)を得ることができる。Dはこれらの反応基を利用して更にウレタン化、チオウレタン化、エーテル化、エステル化、ウレア化、アミド化、イミド化が行える。ウレタン化は水酸基とイソシアネート基の反応、チオウレタン化はチオール基とイソシアネート基の反応、エーテル化は水酸基と有機ハロゲンの反応、エステル化は水酸基とカルボキシル基の反応又はカルボキシル基とエポキシ基の反応、ウレア化はアミノ基とイソシアネート基の反応、アミド化はアミノ基とカルボキシル基の反応又はカルボキシル基とイソシアネート基の反応、イミド化はアミノ基とカルボン酸無水物基の反応である。前記各種官能基を有する原料を適宜に選定、組み合わせることにより、一般式(3)と一般式(4)で示されるDを合成することができる。

【0049】

ベンゾイルギ酸又はベンゾイルギ酸エステル(a1)とアミノ基含有化合物(a2)のアミド化反応は光を遮断した条件下で行うことが好ましい。具体的には遮光下、イエロールーム内等の紫外線をカットした環境下、紫外線を照射しない蛍光灯下、赤色の暗室用セーフライト下で行うことが挙げられる。反応は常圧、100℃以下の温和な条件下で進行することができる。反応は溶媒(c)を用いてもよい。溶媒(c)としてはトルエン、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、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、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の汎用溶媒が挙げられる。又、反応温度において液体である、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)化合物も溶媒(c)として用いることもできる。重合性化合物溶媒として、N-(メタ)アクロイルモルフォリン、炭素数1~18の直鎖アルキル基又はアルコキシ基、炭素数3~18の分岐又は環状アルキル基又は、アルコキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル、N-置換(メタ)アクリルアミドとN,N-ジ置換(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0050】

ベンゾイルギ酸エステル(a1)とアミノ基含有化合物(a2)のアミド化反応でベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)を合成する場合、アルコールが副生し、粗生成物としてアルコールを含むDを得る。又溶媒(c)を使用する場合、粗生成物としてアルコールとcを含むDを得る。これらの粗生成物をそのまま硬化性組成物に用いることができ、アルコールとcを除去して硬化性組成物に用いることもできる。得られるDが水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基を有する場合、これらの基を利用して新たなDを合成することができる。その場合はアルコールとcを含有したまま反応することができ、アルコールとcを除去して反応す

ることもできる。アルコールとcの除去方法は、常圧又は減圧下で蒸留する方法、乾燥空気、窒素等の不活性ガスによるバブリングする方法、凍結乾燥方法が挙げられる。

【0051】

水酸基を有するベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、イソシアネート化合物と反応することでDの分子中にウレタン基を導入することができる。Dはエチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物と反応することでエチレン性不飽和基を導入することができる。Dはポリイソシアネート化合物、エチレン性不飽和基及び水酸基を有する化合物と反応することでウレタン基及びエチレン性不飽和基を導入することができる。又、Dはポリイソシアネートを介してポリオールと反応することができる。エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、シロキサン基、アミド基、イミド基を有するポリオールを使用することで、これらの官能基が容易にDに導入できる。更にDはポリイソシアネート、環状エーテル基と水酸基を有する化合物と反応することで、環状エーテル基をDに導入することができる。エチレン性不飽和基及び／又は、環状エーテル基を有するDを光重合開始剤、光増感剤として硬化性組成物に用いた場合、Dが光ラジカル重合及び／又は光イオン重合の硬化物中に化学結合を介して取り込まれる。この場合、Dの分子量が300未満であっても、硬化物からのブリードアウトが発生しなく、Dは光重合開始剤としても光増感剤としても各用途へ好適に用いられる。

【0052】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)のエチレン性不飽和基は(メタ)アクリレート基、(メタ)アクリルアミド基、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、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上の基である。又、重合性が高い観点から、(メタ)アクリレート基、(メタ)アクリルアミド基が好ましく、活性エネルギー線硬化性が高い観点から、アクリレート基とアクリルアミド基がより好ましく、共有結合に加えて分子内、分子間で水素結合も形成できる観点から、アクリルアミド基が特に好ましい。更に、Dを光重合開始剤として用いる場合、水素供与体である観点から、N-モノ置換アクリルアミド基が最も好ましい。Dを光増感剤として用いる場合、D及びDを含有する硬化性組成物の粘度が低い観点から、アクリレート基とN,N-ジ置換アクリルアミド基が最も好ましい。

【0053】

水酸基を有するベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)との反応に用いられる化合物は、イソシアネート化合物(b1)、水酸基を有する化合物(b2)、エチレン性不飽和基と反応性基を有する化合物(b3)、環状エーテル基と反応性基を有する化合物(b4)が挙げられる。b3とb4の反応性基は水酸基、酸ハライド、ハロゲン、イソシアネート基、酸無水物基、エポキシ基が挙げられる。b1は、汎用のポリイソシアネート、ポリオール骨格を有するポリイソシアネート、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートを含む。

【0054】

イソシアネート化合物(b1)は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。具体的に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-ブチレンジイソシアネート、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体、イソ

シアヌレート体、ビュレット体等の多量体が挙げられる。これらのb1は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0055】

水酸基を有する化合物(b2)はアルコール類又はポリオール類である。アルコール類はメタノール、エタノール、イソプロパノール、オクタノール、イソステアリルアルコール等の炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数3~18の分岐又は環状アルキル基を用いたモノアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール等の炭素数2~18の直鎖、炭素数3~18の分岐、炭素数3~18の環状のアルキレングリコール類、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の多価アルコール類等が挙げられる。

【0056】

b2のポリオール類は、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、カルビノール変性シリコーン、ポリオレフィンポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールは、炭素数2~18の直鎖、炭素数3~18分岐、炭素数3~18環状のポリアルキレングリコールが挙げられ、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る。これらのb2は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0057】

エチレン性不飽和基と反応性基を有する化合物(b3)の反応性基が酸無水物基又は酸クロライド基である場合、b3は(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸無水物、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。反応性基がエポキシ基である場合、b3は(メタ)アクリル酸グリシジルエーテル、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が挙げられる。反応性基がイソシアネート基である場合、b3は2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。反応性基が水酸基である場合、b3はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド、N-アルキル-N-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシアルキル(メタ)ビニルエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アリルエーテル、ヒドロキシアルキルマレイミド、ヒドロキシアルキルスチレン、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリルアミド、N-アルキル-N-ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(ポリアルキレングリコール)(メタ)アクリルアミド、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)ビニルエーテル、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリアルキレングリコールモノマレイミド、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、アルケニルアルコール、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリルアミド、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリルアミド、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリルアミド、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリルアミド、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリルアミドが挙げられる。前記アルキルは炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数3~18の分岐アルキル基、炭素数3~18の環状アルキル基である、アルキレンは炭素数1~9のアルキレン基であり、アルケニルは炭素数2~18の直鎖アルケニル基、炭素数3~18の分岐アルケニル基、炭素数3~18の環状アルケニル基である。これらのb3は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0058】

環状エーテル基と反応性基を有する化合物(b4)の反応性基がハロゲンである場合、b4はエピクロロヒドリンが挙げられる。反応性基が水酸基である場合、b4は、1個以上の環状エーテル基と1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。例えば、炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数3~18の分岐アルキル基、炭素数3~18の環状アルキル基を有するヒドロキシアルキルグリシジルエーテルとヒドロキシアルキルエポキシド、脂環式のエポキシと水酸基を含有する化合物として7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-

10

20

30

40

50

メタノールが挙げられる。これらのb4は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0059】

ウレタン基の導入(ウレタン化)方法は公知の方法であれば特に限定しない。反応温度は室温から90℃の範囲内であることが好ましい。必要に応じて、溶媒(c)やウレタン化触媒、その他添加剤を使用してもよい。又cの代わりに重合性化合物を溶媒として使用することもできる。重合性化合物溶媒はN-(メタ)アクロイルモルフォリン、アルキル(メタ)アクリル酸エステル、アルケニル(メタ)アクリル酸エステル、アリール(メタ)アクリル酸エステル、アルキレンジ(メタ)アクリル酸エステル、ジアルキレンジグリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、トリアルキレンジグリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアルキレンジグリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、N-置換(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ置換(メタ)アクリルアミドが挙げられる。前記のアルキルは炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数3~18の分岐アルキル基と炭素数3~18の環状アルキル基であり、アルケニルは炭素数2~18の直鎖アルケニル基と炭素数3~18の環状アルケニル基であり、アリールは炭素数6~8のアリール基である。ウレタン化反応は、光を遮断した環境下で行うことが好ましい。具体的には遮光下、イエロールーム内等の紫外線をカットした環境下、紫外線を照射しない蛍光灯下、赤色の暗室用セーフライト下で行うことが挙げられる。

10

【0060】

ウレタン化反応後、溶媒(c)又はcの代わりに使用した重合性化合物を含有する粗生成物Dを得、粗生成物をそのまま硬化性組成物に用いることができ、c又は重合性化合物を除去した後、硬化性組成物に用いることもできる。cの除去方法は、常圧又は減圧下で蒸留する方法、乾燥空気、窒素等の不活性ガスによるバブリングする方法、凍結乾燥方法が挙げられる。

20

【0061】

ウレタン化反応に用いられる反応触媒は、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級アンモニウム塩は、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ウムブロマイド等が挙げられる。第3級ホスフィンは、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級アミンは、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。有機金属化合物は、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、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、アルキルホスホン酸のカリウムもしくはナトリウム塩、炭素数8~20の脂肪酸のナトリウム、カリウム塩が挙げられる。又、これらは1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。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、ビスマス系、ジルコニウム系、鉄系の有機金属化合物がより好ましい。

30

40

【0062】

前記ウレタン化反応触媒の使用量は各原料の全質量に対して0.001~10質量%であることが好ましい。0.001質量%以上であれば、反応が速やかに進行できる。10質量%以下の場合、触媒による着色が低い。更に0.01~1.00%質量であることがより好ましい。

【0063】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は活性エネルギー線照射により成長活性種であ

50

るラジカルを発生する。活性エネルギー線は可視光、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挙げられる。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。紫外線光源は、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る。高安全性の360～420nmの紫外線を高出力で照射できるUV-LEDランプが好ましい。又、365nm、385nm、395nm、405nmの光線を照射できるLEDランプが好適に用いられる。

【0064】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)のラジカル発生に必要な照射エネルギーを積算光量で表すことができる。積算光量は5～50,000mJ/cm²の範囲内であることが好ましく、10～20,000mJ/cm²範囲内であることがより好ましい。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数の成長活性種が発生することができる。

【0065】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、光重合開始剤として活性エネルギー線硬化性組成物中に含有し、様々な用途に用いることができる。硬化性組成物中のDの含有量は、Dの構造と硬化性組成物の組成によって異なるが、0.1質量%以上であることが好ましい。Dを0.1質量%以上含有すると、活性エネルギー線照射により光重合が直ちに開始することができ、硬化性組成物が十分に硬化することができる。Dがエチレン性不飽和基を含有しない場合、Dの構造と分子量によって異なるが、硬化性組成物中のDの含有量は50質量%以下であることが好ましい。又、硬化性組成物の硬化性(硬化速度)及び得られる硬化物の物性のバランスを調整し易い観点から、Dの含有量は硬化性組成物全体に対して0.5～20質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることが特に好ましい。Dがエチレン性不飽和基を含有する場合、D単独で硬化物を形成できるため、Dを100質量%含有することができる。又、硬化性組成物が十分に硬化でき、かつ得られる硬化物の物性が良好である観点から、Dは他の重合性化合物(h)として分子中に1個のエチレン性不飽和基を有する化合物(以下は単官能不飽和化合物(h1)と称する。)及び／又は分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物(以下は多官能不飽和化合物(h2)と称する。)と併用することができる。その場合、硬化性組成物全体に対して、Dの含有量は0.5～90質量%であることがより好ましく、1～70質量%であることが特に好ましい。

【0066】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、光増感剤として活性エネルギー線硬化性組成物中に含有することができる。硬化性組成物中のDの含有量は、Dの構造と硬化性組成物の組成によって異なるが、0.1質量%以上であることが好ましい。Dを0.1質量%以上含有する場合、活性エネルギー線照射によりDが励起し、硬化性組成物中の光重合開始剤を活性化させ、光重合が直ちに開始することができ、又硬化性組成物が十分に硬化することができる。Dは、光ラジカル重合開始剤に対しても、光イオン重合開始剤(光カチオン重合又は光アニオン重合)に対しても、光増感性を示すため、これらの光重合開始剤と併用できる。Dがエチレン性不飽和基又は環状エーテル基を含有しない場合、Dの構造と分子量によって異なるが、硬化性組成物中のDの含有量は30質量%以下であることが好ましい。又、硬化性組成物の硬化性及び得られる硬化物の物性のバランスを調整し易い観点から、Dの含有量は硬化性組成物全体に対して0.5～20質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることが特に好ましい。Dがエチレン性不飽和基及び／又は環状エーテル基を含有する場合、D単独で硬化物を形成できるため、Dを100質量%含有することができる。又、硬化性組成物が十分に硬化でき、かつ得られる硬化物の物性が良好である観点から、Dは他の重合性化合物(h)として分子中に環状エーテル基を有する化合物(以下は環状エーテル含有化合物(h3)と称する。)と併用することができる。その場合、硬化性組成物全体に対して、Dの含有量は0.5～90質量%であることがより好ましく、1～70質量%であることが特に好ましい。

【0067】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、光重合開始剤として、光増感剤として、そ

れぞれ単独に用いることができ、又異なる構造のDを光重合開始剤として又は光増感剤として適宜に組み合わせることができる。光重合開始剤及び光増感剤としてDを用いる場合、硬化性組成物中のDの含有量は合計で0.5～80質量%であり、1～75質量%であることが好ましく、2～50質量%であることがより好ましく、3～30質量%であることが特に好ましい。

【0068】

重合性化合物(h)はD以外の単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及び環状エーテル含有化合物(h3)を含む。hの含有量は、硬化性組成物全体に対して0～99.9質量%である。又、硬化物の物性を好適に調整できる観点から、hの含有量は10～99.5質量%であることが好ましく、30～99質量%であることがより好ましい。

10

【0069】

単官能性不飽和化合物(h1)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を含有する化合物が挙げられる。これらの基は1種類単独で使用してもよいし、2種類以上併用してもよい。h1の含有量は、硬化性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%であることが特に好ましい。h1は通常低粘度であり、それを含有することにより硬化性組成物の低粘度化、ハンドリング性改善の効果が期待できる。

【0070】

(メタ)アクリレート基を含有する単官能性不飽和化合物(h1)は、アルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル酸アルキルカルボン酸類、(メタ)アクリル酸アルキルスルホン酸類、(メタ)アクリル酸アルキルリン酸類、アルキルオキシ(以下はアルコキシとも称する。)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、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、N-アルキルアミノ(メタ)アクリレート類、N-アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、N,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、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、N-(メタ)アクリロイルオキシエチルノルボルネンカルボキサミド等の環状構造を導入した(メタ)アクリレート類が挙げられる。前記アルキルは炭素数が1～18の直鎖アルキル基、炭素数が3～18の分岐アルキル基、炭素数が3～18の環状アルキル基であり、アルキレンは炭素数1～4のアルキレン基である。

20

30

【0071】

(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(h1)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、N-(メタ)アクリ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る。又、モノ又はジ置換(メタ)アクリルアミドは、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、N-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(ヒドロキシアルキル)(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、N-アルキル-N-ヒドロキシアルキル(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、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、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、N-アルキル-N-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド、N-スルホアルキルアクリルアミド、N-アルキルアミノ(メタ)アクリルアミド、N-アルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルキルアミノアルキル(メ

40

50

タ)アクリルアミド等が挙げられる。前記アルキルは炭素数が1~18の直鎖アルキル基、炭素数が3~18の分岐アルキル基、炭素数が3~18の環状アルキル基である。

【0072】

ビニル基を含有する単官能性不飽和化合物(h1)は、炭素数が1~18のカルボキシル基を有するカルボン酸ビニルエステル、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、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。前記アルキルは、炭素数が1~18の直鎖アルキル基、炭素数が3~18の分岐アルキル基、炭素数が3~18の環状アルキル基である。

10

【0073】

アリル基を含有する単官能性不飽和化合物(h1)は、炭素数が1~18のカルボキシル基を有するカルボン酸アリルエステル、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、モノ又はジアルキルアリルアミン等が挙げられる。前記アルキルは、炭素数が1~18の直鎖アルキル基、炭素数が3~18の分岐アルキル基、炭素数が3~18の環状アルキル基である。

20

【0074】

スチリル基を含有する単官能性不飽和化合物(h1)は、スチレン、 α -アルキルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、 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、 p -スチレンスルホン酸等が挙げられる。前記アルキルは、炭素数が1~18の直鎖アルキル基、炭素数が3~18の分岐アルキル基、炭素数が3~18の環状アルキル基である。

【0075】

多官能性不飽和化合物(h2)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る。これらの不飽和基は1種類単独を含有する化合物でもよいし、又2種類以上を複合して含有する化合物でもよい。又、良好な硬化性を得るため、不飽和基が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含有することがより好ましい。h2の含有量は硬化性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%であることが特に好ましい。h2を含有することにより得られる硬化物の強度と硬度が高く、優れた耐久性が期待できる。

30

【0076】

多官能性不飽和化合物(h2)は、アリル(メタ)アクリレート、アリルオキシアルコキシ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリルアミド、アリルオキシアルコキシ(メタ)アクリルアミド、ビニルオキシアルコキシ(メタ)アクリレート、ジアリルアミン、アルキルジアリルアミン、ジアルキルジアリルアンモニウム4級塩、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(メタ)アクリル酸付加物類、アルコキシ化ビスフェノールAジ(メタ)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、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

40

50

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。前記アルキルは炭素数が1~18の直鎖アルキル基、炭素数が3~18の分岐アルキル基、炭素数が3~18の環状アルキル基であり、アルキレンは炭素数1~4のアルキレン基である。

【0077】

多官能性不飽和化合物(h2)の数平均分子量が100~50,000であることが好ましい。分子量が100以上である場合、得られた硬化物の硬化収縮が低く、好ましい。分子量が50,000以下である場合、硬化性組成物の粘度が低く、ハンドリング性に優れるため好ましい。これらの観点からh2の分子量が200~20,000であることがより好ましく、300~15,000であることが特に好ましい。

【0078】

環状エーテル含有化合物(h3)は分子中環状エーテル基1個以上を有する化合物であり、h3の環状エーテル基はエポキシ基、グリシジル基とオキセタン基を含む。これらの環状エーテル基を複数個含有する場合は、1種類のみ含有してもよいし、2種類以上を組み合わせ含有してもよい。h3は1個の環状エーテル基を有する化合物としては、アルキルグリシジリエーテル、アルキルエポキシド、アリールグリシジリエーテル、エポキシシクロアルカン、アルキルオキセタン、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リエーテル、ビニルグリシジリエーテルが挙げられる。h3は複数の環状エーテル基を有する化合物として、アルキレングリコールジグリシジリエーテル、アリールジグリシジリエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジリエーテル、(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カルボキシレート、アルキレンビスオキセタンが挙げられる。前記アルキルは炭素数が1~18の直鎖アルキル基、炭素数が3~18の分岐アルキル基、炭素数が3~18の環状アルキル基であり、アルキレンは炭素数1~18の直鎖アルキレン基であり、炭素数が3~18の分岐アルキレン基、炭素数が3~18の環状アルキレン基であり、アリールは炭素数6~18のアリール基である。これらのh3は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0079】

環状エーテル含有化合物(h3)の含有量は、硬化性組成物全体に対して0~99質量%であることが好ましく、5~90質量%であることがより好ましく、10~50質量%であることが特に好ましい。h3は通常低粘度であり、それを含有することにより硬化性組成物の低粘度化、ハンドリング性改善の効果が期待できる。

【0080】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は光ラジカル重合において、高い光重合開始性を有して、光重合開始剤として様々な用途に好適に用いることができる。更なる高い光重合開始性を求める場合、Dと他の光重合開始剤を併用することができる。併用可能な光重合開始剤は特に限定されなく、例えば、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、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、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド類、ベンゾイルギ酸メチル等のベンゾイルギ酸エステル類、2-メチル-2-モルフォリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアミノアセトフェノン類、1-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-1,2-プロパンジオン 2-(0-アセトキシム)等のオキシムエステル類が挙げられる。併用光重合開始剤は必要に応じて任意の比率でDと併用でき、1種単独を併用してもよいし、複数種を併用してもよい。

【0081】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は光ラジカル重合と熱ラジカル重合のハイブリッド重合系に使用できる。Dと併用可能な熱重合開始剤は特に限定されなく、例えば、メチルエチ

10

20

30

40

50

ルケトンペルオキシド等のケトンペルオキシド、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等のパーオキシケタール、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、p-メンタンハイドロペルオキシド等のハイドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド等のジアルキルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等のパーオキシエステル、ビス(1-フェニル-1-メチルエチル)ペルオキシド、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾ開始剤、ポリジメチルシロキサンユニット含有高分子アゾ重合開始剤(富士フィルム和光純薬株式会社製、VPS-1001N)、ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤(富士フィルム和光純薬株式会社製、VPE-0201)等の高分子アゾ重合開始剤が挙げられる。これらの熱重合開始剤は必要に応じてDと任意の比率で併用でき、1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0082】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は光ラジカル重合に対して十分な光増感効果を有し、光ラジカル重合の光増感剤として様々な用途に好適に用いることができる。更なる光増感効果を求める場合、他の光増感剤と併用することができる。Dと併用可能な光増感剤は特に限定されなく、例えば、ベンゾフェノン類、アントラセン誘導体に代表される不飽和ケトン類、ベンジル、カンファーキノンに代表される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、チオール類、ジスルフィド類等が挙げられる。これらの光増感剤は必要に応じてDと任意の比率で併用でき、1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0083】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は光イオン重合の光増感剤として様々な用途に好適に用いることができる。Dを光イオン重合に用いる場合、光イオン重合開始剤は特に限定されなく、2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸 1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンと1,2-ジシクロヘキシル-4,4,5,5-テトラメチルビグアニジウム N-ブチルトリフェニルボレート等の光アニオン重合開始剤、アンチモン系とトリアリールスルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤が挙げられる。光アニオン重合系又は光カチオン重合系において、それぞれの重合系の重合開始剤1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0084】

ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は光イオン重合に対しても十分な光増感効果を有し、光イオン重合の光増感剤として単独に用いることができる。更なる光増感効果を求める場合、他の光イオン重合の光増感剤と併用することができる。Dと併用可能な光イオン重合開始剤は特に限定されなく、光ラジカル重合に使用できる光増感剤であれば、同様に光イオン重合の光増感剤として好適に用いられる。又、他の光増感剤は必要に応じてDと任意の比率で併用でき、1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0085】

硬化性組成物及び得られる硬化物の使用方法と目的に応じて、硬化性組成物は有機溶媒、水を更に含有してもよい。その場合、あらかじめ有機溶媒、水を除去してから重合反応(硬化)を行ってもよく、有機溶媒、水を含有したまま重合反応を行い、硬化後に有機溶媒、水を除去してもよい。有機溶媒、水の含有量は特に制限されなく、省エネルギーと高効率の観点から硬化性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。

【0086】

硬化性組成物に用いられる有機溶媒はメタノール、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、N,N-ジメチルプロピオン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、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が挙げられる。これらの有機溶媒は1種単独を用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0087】

本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、UVフレキシソインキ、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、活性エネルギー線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、シーリング用材料又は封止剤に用いられる活性エネルギー線硬化性封止剤、自動車、電化製品、家具等の塗料又はコーティング剤に用いられる活性エネルギー線硬化性コート剤、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活性エネルギー線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活性エネルギー線硬化性自己修復材料用樹脂組成物、透明粘着シート、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活性エネルギー線硬化性エラストマー組成物、3Dプリンタ用モデル材又はサポート材に用いられる活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物、自動車用塗料等の活性エネルギー線硬化性車両用コーティング剤組成物、船底塗料、防曇材料、防汚塗料等の各種コーティング分野に用いられる活性エネルギー線硬化性組成物、医療機器表面コーティング分野に用いられる活性エネルギー線硬化性組成物、活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物、活性エネルギー線硬化性感光性組成物、活性エネルギー線硬化性ハイドロゲル組成物、活性エネルギー線硬化性眼内インプラント用材料組成物等に好適に使用できる。又、得られたハイドロゲル組成物は、高吸水性樹脂、紙おむつ、ソフトコンタクトレンズ等の衛生分野、人工臓器等の医療分野、土壌改良剤等の土木・建築分野、保水材料等の農業分野、衝撃吸収材料等多種多様な分野材料としても好適に使用することができる。

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。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。

【0089】

以下、本開示の実施例、比較例で用いた分析方法について、使用した装置、分析条件について記載する。

(1)フーリエ変換赤外分光法(FT-IR分析)

FT-IR分析は以下の装置で行った。

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法(LC-MS分析)

LC-MS分析の条件は下記のとおりである。

カラム：XBride C18、4.6mm-150mm、3.5 μ m(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

カラムオープン：40℃

(3)核磁気共鳴分光法(^1H -NMR分析)

^1H -NMR分析は、日本電子株式会社製400MHzの装置で行い、テトラメチルシランのメチル基の共鳴周波数を0.0ppmとした。

(4)ゲル浸透クロマトグラフィー分析(GPC分析)

GPC分析の条件は下記のとおりである。

装置：Prominence-I LC-2030C(島津製作所株式会社製)

ガードカラム：Shodex KF-G 1本(昭和電工株式会社製)

カラム：Shodex KF-803 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

(5)高速液体クロマトグラフィー分析(HPLC分析)

HPLC分析の条件は下記のとおりである。

装置：Prominence-I LC-2030C(島津製作所株式会社製)

カラム：Mightysil RP-18GP、4.6mm-250mm、5 μ m(関東化学株式会社製)

溶離液条件：メタノール/10mMりん酸水溶液=50/50

測定波長：258nm

カラムオープン：40℃

【0090】

実施例及び比較例に用いられる各種原料と溶媒を以下に示す。

(1)ベンゾイルギ酸化合物(a1)

a1-1：ベンゾイルギ酸メチル

a1-2：3,4,5-トリメトキシベンゾイルギ酸メチル

a1-3：4-メトキシカルボニルベンゾイルギ酸メチル

a1-4：4-アセトキシベンゾイルギ酸メチル

a1-5：4-ジメチルアミノベンゾイルギ酸メチル

a1-6：4-メチルベンゾイルギ酸エチル

a1-7：2-アセトアミノベンゾイルギ酸メチル

a1-8：4-メトキシベンゾイルギ酸メチル

a1-9：3,5-ジメトキシベンゾイルギ酸メチル

a1-10：3-メトキシベンゾイルギ酸メチル

a1-11：3-ブトキシベンゾイルギ酸エチル

a1-12：4-ブロモベンゾイルギ酸メチル

(2)アミノ基含有化合物(a2)

a2-1：(2S,3S,4R)-2-アミノ-1,3,4-オクタデカントリオール

a2-2：ジエタノールアミン

a2-3：3-ピペリジンメタノール

a2-4：ジメチルアミン(11%メタノール溶液、2.0mol/L)

a2-5：8-アミノ-1-オクタノール

a2-6：アミノエタノール

a2-7：2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

a2-8：1,3-ジアミノ-2-プロパノール

a2-9：DL-2-アミノ-1-ブタノール

a2-10：4-アミノベンジルアルコール

10

20

30

40

50

- a2-11：2-(2-アミノエトキシ)エタノール
- a2-12：トリメチロールアミノメタン
- a2-13：D-グルカミン
- a2-14：3-アミノ-1,2-プロパンジオール
- a2-15：2-アミノ-1,3-プロパンジオール
- a2-16：2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール
- (3)イソシアネート化合物(b1)
- b1-1：イソホロンジイソシアネート
- b1-2：トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート
- b1-3：1,3,5-トリス[(5-イソシアネート-1,3,3,ートリメチルシクロヘキシル)メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)ートリオン(イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体)
- b1-4：1,3,5-トリス(6-イソシアネートヘキ-1-イル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)ートリオン(ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体)
- b1-5：ヘキサメチレンジイソシアネート
- b1-6：メチレンビスフェニルイソシアネート
- b1-7：ペンタメチレンジイソシアネート(スタビオPDI、三井化学株式会社製)
- b1-8：ジシクロヘキシルメタン-4,4-ジイソシアネート
- (4)水酸基を有する化合物(b2)
- b2-1：ポリエチレングリコール(数平均分子量300)
- b2-2：両末端水酸基水添ポリ1,2-ブタジエン(数平均分子量1,000)(GI-1000、日本曹達株式会社製)
- b2-3：ETERNACOLL UH-50(数平均分子量500)(宇部興産株式会社製)
- b2-4：両末端水酸基変性シリコーン(数平均分子量1,700)(信越シリコーン KF-6001、信越化学工業株式会社製)
- b2-5：1,4-ブタンジオール
- b2-6：イソプロパノール
- b2-7：イソステアリアルアルコール
- b2-8：アデカポリエーテルBPX-2000(株式会社ADEKA製)
- b2-9：クラレポリオールP-1010(数平均分子量1,000)(株式会社クラレ製)
- b2-10：ユニオールTG330(ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、分子量330、株式会社日油製)
- b2-11：ポリプロピレングリコール(数平均分子量1,000)
- b2-12：クラレポリオールP-6010(数平均分子量6,000)(株式会社クラレ製)
- b2-13：ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量650)(BioPTMG650、三菱ケミカル株式会社製)
- (5)エチレン性不飽和基と反応性基を有する化合物(b3)
- b3-1：2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート
- b3-2：N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、 「HEAA」 KJケミカルズ株式会社製)
- b3-3：アクリル酸クロライド
- b3-4：アリルクロライド
- b3-5：アクリロニトリル
- b3-6：不飽和ポリエステルジオール(1,5-メチルペンタンジオール/マレイン酸/アジピン酸=4/1/2(モル比)からなるポリエステル)
- b3-7：2-ヒドロキシエチルマレイミド
- b3-8：ヒドロキシエチルアクリレート
- b3-9：N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド
- b3-10：4-ヒドロキシブチルアクリレート
- b3-11：ペンタエリスリトールトリアクリレート

b3-12：ヒドロキシエチルメタクリレート
 b3-13：N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド
 b3-14：4-ヒドロキシブチルビニルエーテル
 b3-15：オレイルアルコール
 b3-16：ポリプロピレングリコール(6)モノアクリレート
 b3-17：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート
 (6)環状エーテル基と反応性基を有する化合物(b4)
 b4-1：エピクロロヒドリン
 b4-2：7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-メタノール
 b4-3：2-ヒドロキシエチルグリシジルエステル
 (7)溶剤(c)
 c-1：トルエン
 c-2：1,2-ジクロロエタン
 c-3：酢酸エチル
 c-4：4-メチルテトラヒドロフラン
 c-5：3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド(登録商標「Kohshylvent」、
 「KJCMP A」K Jケミカルズ株式会社製)
 【0091】

10

実施例及び比較例の活性エネルギー線硬化性組成物に用いられる単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)、環状エーテル含有化合物(h3)、光重合開始剤(E)、光増感剤(I)、熱重合開始剤(J)、その他添加剤(k)を以下に示す。

20

(8)重合性化合物(h)
 (8-1)単官能性不飽和化合物(h1)
 h1-1：N-アクロイルモルフォリン(登録商標「Kohshylmer」、
 「ACMO」、K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-2：イソボルニルアクリレート
 h1-3：N,N-ジエチルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、
 「DEAA」、K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-4：4-ヒドロキシブチルアクリレート
 h1-5：3-アクリロイルアミノプロピオン酸メチル
 h1-6：N-アクリロイルオキシエチルノルボルネンカルボキサミド(登録商標「Kohshylmer」、
 K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-7：N-オクチルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-8：N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、
 「HEAA」K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-9：t-ブチルシクロヘキシルアクリレート(登録商標「Kohshylmer」、K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-10：テトラヒドロフルフリルアクリレート
 h1-11：N-ビニルピロリドン
 h1-12：N-オレイルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-13：ダイアセトンアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-14：N,N-ジメチルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、
 「DMAA」、K Jケミカルズ株式会社製)
 h1-15：ヒドロキシエチルメタクリレート
 h1-16：フェノキシエチルアクリレート
 h1-17：ラウリルアクリレート
 h1-18：イソボルニルメタクリレート

30

40

50

h1-19：2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート

(8-2)多官能性不飽和化合物(h2)

h2-1：ヘキサンジオールジアクリレート

h2-2：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

h2-3：Quick Cure 8100(登録商標「Quick Cure」、K Jケミカルズ株式会社製)

h2-4：Quick Cure 7100(登録商標「Quick Cure」、K Jケミカルズ株式会社製)

h2-5：ポリエチレングリコール(14)ジアクリレート

h2-6：ウレタンジアクリレート(紫光UV3000、三菱ケミカル株式会社製)

h2-7：トリメチロールプロパントリアクリレート

h2-8：ペンタエリスリトールトリアクリレート

h2-9：Quick Cure 7300(登録商標「Quick Cure」、K Jケミカルズ株式会社製)

h2-10：ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート

h2-11：ウレタンジアクリレート(紫光UV6630、三菱ケミカル株式会社製)

h2-12：ポリエチレングリコール(20)導入ビスフェノールAジアクリレート

h2-13：アクリル酸2-(2-ビロキシエトキシ)エチル

h2-14：ジエチレングリコールジビニルエーテル

h2-15：ビスフェノールAエポキシアクリレートオリゴマー(Miramer PE-210、MIWON社製)

h2-16：ポリエチレングリコール(10)導入ビスフェノールAジアクリレート

h2-17：2,4-ジメチル-1,6-ヘキサンジイルビス[カルバミド酸2-(メタクロイルオキシ)エチル]

h2-18：エチレンビスアクリルアミド

h2-19：トリエチレングリコールジメタクリレート

(9)環状エーテル含有化合物(h3)

h3-1：2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

h3-2：ビスフェノールAジグリシジルエーテル

h3-3：1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル

h3-4：トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル

h3-5：ブチルグリシジルエーテル

h3-6：4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル

(10)光重合開始剤(E)

E-1：2-ヒドロキシ-1-(4-イソプロペニルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オンのオリゴマー(ESACURE KIP 150、IGM Resin B.V.製)

E-2：ベンゾイルギ酸メチル(Omnirad MBF、IGM Resin B.V.製)

E-3：2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド(Omnirad TPO、IGM Resin B.V.製)

E-4：Kohshylex-I 3003(登録商標「Kohshylex」、K Jケミカルズ株式会社製)

E-5：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Omnirad 184、IGM Resin B.V.製)

E-6：2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(Omnirad 1173、IGM Resin B.V.製)

E-7：1-[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 Resin B.V.製)

E-8：ベンゾフェノン

E-9： α -(4-ベンゾイルフェノキシ)アセチル- ω -{[(4-ベンゾイルフェノキシ)アセチル]オキシ}ポリ(オキシブタン-1,4-ジイル)(Omnipol BP、IGM Resin B.V.製)

E-10：2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸 1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン

E-11：1,2-ジシクロヘキシル-4,4,5,5-テトラメチルビグアニジウム N-ブチルトリフェニルボレート

(11)光増感剤(I)

I-1：ポリ(エチレングリコール)ビス(p-ジメチルアミノベンゾエート)(Omnipol ASA、

10

20

30

40

50

IGM Resin B.V.製)

I-2: ビス N,N-[2-(4-ジメチルアミノベンゾイル)オキシエチレン-1-イル]メチルアミン(E sacure A 198、IGM Resin B.V.製)

I-3: イソプロピルチオキサントン

I-4: 2-エチルアントラキノン

I-5: ポリテトラメチレングリコール(3)カルボキシメトキチオキサントンジエステル(Omnipol TX、IGM Resin B.V.製)

(12)熱重合開始剤(J)

J-1: アゾビスイソブチロニトリル

(13)その他添加剤(k)

k-1: 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)

k-2: メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物

k-3: BYK JET9151(顔料分散剤、アンモニウム塩構造を有するマレイミドースチレン共重合体、BYK Chemie社製)

k-4: カーボンブラック分散液(三菱ケミカル株式会社製)

k-5: ピグメントイエロー155

k-6: VALIFAST BLUE1613(ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES Co.,LTD.製)

k-7: BYK-331(レベリング剤、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、BYK Chemie社製)

k-8: ペトロタック 100V(東ソー株式会社製)

k-9: トリメチルシリル基表面修飾シリカ(AEROSIL RX200、日本アエロジ株式会社製)

k-10: 水添ロジン(非重合性ポリマー、タッキーファイアKE-359、荒川化学工業製)

k-11: レオロシールQS-30(株式会社トクヤマ製)

k-12: 無機系フィラー(酸化チタン)

k-13: メタクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合バインダー

k-14: ポリビニルアルコールJC-25(日本酢ビ・ポパール株式会社製)

k-15: エレミノールJS-20(三洋化成工業株式会社製)

【0092】

実施例1 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-1)の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた1,000mLのフラスコにベンゾイルギ酸メチル(a1-1)197.0g(1.20モル)、(2S,3S,4R)-2-アミノ-1,3,4-オクタデカントリオール(a2-1)317.5g(1.00モル)、溶媒としてトルエン(c-1)500g及び触媒としてトリエチルアミン(TEA)1.0g(0.01モル)を添加し、攪拌しながら70℃に昇温した。70℃で8時間反応させた後、減圧下で未反応の原料、溶媒、副生したメタノールと触媒を留出除去し、淡黄色固体であるベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-1)を得た(収率85%)。D-1の同定は¹H-NMR分析により行い、代表なプロトンの化学シフト値を表1-1に示す。液体クロマトグラフィー質量分析法(LC-MS分析)により生成物の分子量は450(マスペクトラムの分子イオンピークは451)であった。¹H-NMRとLC-MS分析の結果から生成物は表1-1に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-1)であることを確認した。

【0093】

実施例2、3、5～20 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-2)、(D-3)、(D-5)～(D-20)の合成

表1-1と表1-2に示す原料と仕込み比に従い、実施例1と同様な条件で反応を行い、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-2)、(D-3)、(D-5)～(D-20)を得た。得られたベンゾイルギ酸アミド(D)の同定は同様に¹H-NMR分析とLC-MS分析により行い、代表なプロトンの化学シフト値、及び生成物の分子量及び収率を表1-1と表1-2に示す。¹H-NMRとLC-MS分析の結果から生成物は表1-1と表1-2に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-2)、(D-3)、(D-5)～(D-20)であることを確認した。

【0094】

実施例4 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-4)の合成

実施例1の触媒TEAをナトリウムメトキシドと変更し、実施例1と同様な条件で4-アセト

キシベンゾイルギ酸メチル(a1-4)とジメチルアミンの反応と精製を行い、淡黄色固体であるベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-4)を得た(収率75%)。¹H-NMRとLC-MS分析によりD-4の同定を行い、各分析データ及びD-4の化学式を表1-1に示す。

【0095】

実施例21 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-21)の合成

4-ブロモベンゾイルギ酸メチル(a1-12)243.1g(1.00モル)、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール(a2-16)143.0g(1.20モル)、溶媒(c)の代わりにアデカポリエーテルBPX-2000(b2-8)362gを添加し、実施例1と同様な条件で反応を行った。その後、25℃で窒素ガスを100cm³/分の流量で10分間を通し(バブリング)、未反応の原料、副生成したメタノールを除去し、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-21)のb2-8溶液を得た(収率84%)。D-21の同定は同様に¹H-NMR分析により行い、代表なプロトンの化学シフト値を表1-2に示す。LC-MS分析によりD-21の分子量を確認し、又得られた溶液はD-21とb2-8が質量比1/1の混合物であることを確認した。

【0096】

実施例22 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-22)の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた300mLのフラスコに実施例2で合成したベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-2)45.7g、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(b3-1)54.3g、酢酸エチル(c-3)50gを加えて混合した。混合液に触媒としてビスマストリス(2-エチルヘキサネート)0.02gを添加し、70℃で攪拌しながら4時間反応した。FT-IR分析によりイソシアネート基の消失を確認し、減圧下で溶媒を除去して淡黄色粘性固体の生成物を得た(収率98%)。生成物のFT-IR分析によりウレタン基及びD-2由来のベンゾイルギ酸アミド基(ジ置換)の存在を確認した。¹H-NMR分析によりアクリレート基(5.85ppm、6.20ppm、6.45ppm)の存在を確認した。更にLC-MS分析により生成物の分子量は520であることを確認し、生成物は表2-1に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-22)であることを確認した。表2-1にD-22の化学式、分子量及び一分子あたりのベンゾイルギ酸アミド基の個数、ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数、一分子あたりのウレタン基とベンゾイルギ酸アミド基の個数比を示す。

【0097】

実施例23 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-23)の合成

反応溶媒を使用しない以外、実施例22と同様にベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-3)50.0g、イソホロンジイソシアネート(b1-1)32.9gとN-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(b3-2)17.1gの反応を触媒ジブチル錫ジラウレート0.01gの存在下で行い、淡黄色粘性固体の生成物を得た(収率96%)。生成物のFT-IR分析によりウレタン基及びD-3由来のベンゾイルギ酸アミド基(ジ置換)の存在を確認した。¹H-NMR分析によりアクリルアミド基(5.60ppm、6.10ppm、6.50ppm)の存在を確認した。更にLC-MS分析により生成物の分子量は675であることを確認し、生成物は表2-1に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-23)であることを確認した。D-23の化学式と他のデータを纏めて表2-1に示す。

【0098】

実施例24 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-24)の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた300mLのフラスコに実施例5で合成したベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-5)74.7g、1,2-ジクロロエタン(c-2)100gを加えて混合した。混合液を-10℃に冷却させ、-10~0℃を保ちながら、アクリル酸クロライド(b3-3)25.3gを滴下して反応させた。その後、アルカリ性水溶液で抽出を行い、減圧下で有機層中の溶媒を除去し、淡黄色粘性液体の生成物を得た(収率84%)。生成物のFT-IR分析によりD-5由来のベンゾイルギ酸アミド基(モノ置換)の存在を確認し、¹H-NMR分析によりアクリレート基の存在を確認した。更にLC-MS分析により生成物の分子量は331であることを確認した。生成物D-24の化学式及び他のデータを纏めて表2-1に示す。

【0099】

実施例25 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-25)の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた500mLのフラスコに水素化ナトリウム6.0g、4-メチルテトラヒドロフラン(c-4)50gを入れた。ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-18)63.6gをc-4 50gに溶解させ、滴下ロートに入れ、水素ガスの発生量を確認しながら30分をかけて滴下した。滴下終了後、アリルクロライド(b3-4)36.4gを添加し、25℃で24時間反応させた。その後、イオン交換水100mLを添加して残存の水素化ナトリウムを失活させ、c-4を分離し、更に飽和食塩水で3回抽出を行った。抽出液をエバポレーターで濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、更に溶媒を減圧下で除去して淡黄色粘性液体の生成物を得た(収率43%)。生成物のFT-IR分析によりD-18由来のベンゾイルギ酸アミド基(モノ置換)の存在を確認した。¹H-NMR分析によりアリルエーテル基(5.00ppm、5.05ppm、5.85ppm、3.85ppm)の存在を確認した。又LC-MS分析により生成物の分子量は347であることを確認した。D-25の化学式及び他のデータを纏めて表2-1に示す。

10

【0100】

実施例26 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-26)の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた500mLのフラスコにトリフルオロメタンスルホン酸40.4gを入れ、冷却しながらイオン交換水4.8gを加えて混合し、トリフルオロメタンスルホン酸水和物を得た。ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-9)86.6g、アクリロニトリル(b3-5)13.4gと4-メチルテトラヒドロフラン(c-4)100gの溶液を40℃でフラスコに2時間をかけて滴下した。反応終了後、イオン交換水で2回抽出を行い、有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。更に溶媒を減圧下で除去して淡黄色粘性液体の生成物を得た(収率38%)。生成物のFT-IR分析によりD-9由来のベンゾイルギ酸アミド基(モノ置換)の存在を確認し、¹H-NMR分析により、アクリルアミド基の存在及びベンゾイルギ酸アミド基が二個存在することを確認した。更にLC-MS分析により生成物の分子量は407であることを確認した。D-26の化学式及び他のデータを纏めて表2-1に示す。

20

【0101】

実施例27、28、30、32、36～39 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-27)、(D-28)、(D-30)、(D-32)、(D-36)～(D-39)の合成

表2-1～表2-3に示す原料を用いて実施例22と同様にベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)の合成を行った。FT-IR分析、¹H-NMR分析及びLC-MS分析により生成物の同定を行い、生成物の化学式及び他のデータを纏めて表2-1～表2-3に示す。具体的に、¹H-NMR分析によりマレイミド基(7.05ppm)、アクリレート基(5.85ppm、6.20ppm、6.45ppm)、アクリルアミド基(5.60ppm、6.10ppm、6.50ppm)の存在を確認した。

30

【0102】

実施例29 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-29)の合成

実施例23と同様の反応装置を用いて、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-7)18.8g、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(b1-2)23.5g、不飽和ポリエスエルジオール(b3-6)57.7g、触媒としてジルコニウムテトラキスアセチルアセトナート0.05gを混合し、60℃で攪拌しながら5時間反応した。反応液のFT-IR分析によりイソシアネート基の消失を確認し、淡黄色粘性液体の生成物を得た(収率96%)。生成物のFT-IR分析によりウレタン基とベンゾイルギ酸アミド基の存在を確認し、¹H-NMR分析によりマレイン酸エステル基(6.30ppm)の存在を確認した。GPC分析により数平均分子量(Mn)は2,700と算出した。これらの結果から確認されたベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-29)の化学式及び他のデータを表2-1に示す。

40

【0103】

実施例31、34、35、40～46、48～54 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-31)、(D-34)、(D-35)、(D-40)～(D-46)、(D-48)～(D-54)の合成

表2-2～表2-6に示す原料を用いて、実施例23と同様にベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)の合成を行った。FT-IR分析によりウレタン基及びベンゾイルギ酸アミド基の存在が確認され、¹H-NMR分析によりアクリレート基(5.85ppm、6.20ppm、6.45ppm)、メタクリレ

50

ート基(5.65ppm、6.20ppm)、アクリルアミド基(5.60ppm、6.10ppm、6.50ppm)、メタクリルアミド基(5.60ppm、6.20ppm)、ビニルエーテル基(4.75ppm、4.80ppm、6.75ppm)、各種不飽和基の存在を確認した。更にGPC分析により生成物の数平均分子量(Mn)を算出した。ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-31)、(D-34)、(D-35)、(D-40)～(D-46)、(D-48)～(D-54)の化学式及び他のデータを纏めて表2-2～表2-6に示す。又、D-41はバイオマスジソシアネート(b1-7)から合成されたため、バイオベース度は27.0%であった。D-53はバイオマスポリオール(b2-13)から合成されたため、バイオベース度は24.9%であった。バイオベース度はISO 16620-1に記載の方法により計算した。

【0104】

実施例33 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-33)の合成

表2-2に示す原料を用いて、実施例22と同様にベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-10)39.6g、イソホロンジイソシアネート(b1-1)39.8g、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド(b3-9)20.6g、(溶媒(c)の代わりに重合性化合物N-アクロイルモルフォリン(h1-1)100.0g、触媒としてトリス(2-エチルヘキサン酸)ビスマス0.02gを混合し、60℃で攪拌しながら6時間反応した。反応液のFT-IR分析によりイソシアネート基の消失を確認し、淡黄色液体の生成物を得た(収率99%)。生成物のFT-IR分析によりウレタン基とベンゾイルギ酸アミド基の存在を確認し、¹H-NMR分析によりb3-9由来のアクリルアミド基(5.60ppm、6.10ppm、6.50ppm)の存在を確認した。又LC-MS分析により生D-33の分子量は588であり、D-33のh1-1溶液(50質量%)を得たことを確認した。これらの分析結果を表2-2に示す。

【0105】

実施例47 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-47)の合成

実施例23と同様な反応装置を用いて、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-21)のb2-8溶液(D-21/b2-8=1/1、質量比)19.8g、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(b1-2)15.7g、b2-8 58.8g、N-(ヒドロキシエチル)アクリルアミド(b3-2)1.7g、オレイルアルコール(b3-15)4.0g、触媒ジブチル錫ジラウレート0.01gを混合し、60℃で攪拌しながら6時間反応した。反応液のFT-IR分析によりイソシアネート基の消失を確認し、淡黄色液体の生成物を得た(収率95%)。生成物のFT-IR分析によりウレタン基とベンゾイルギ酸アミド基の存在を確認し、¹H-NMR分析によりb3-2由来のアクリルアミド基(5.60ppm、6.10ppm、6.50ppm)、b3-15由来のオレイル基の不飽和基(5.35ppm)の存在を確認した。更にGPC分析によりD-47の数平均分子量(Mn)は7,200と算出した。これらの結果から確認されたD-47の化学式及び他のデータを表2-4に示す。

【0106】

実施例55 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-55)の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた300mLのフラスコにベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-6)67.6gと4-メチルテトラヒドロフラン(c-4)50.0gを入れ、混合した後、エピクロロヒドリン(b4-1)21.6gを加えた。20℃を維持しながら三フッ化ホウ素ジエチルエーテル0.5gを加えた後、更にb4-1 10.8gを1時間かけて滴下し、滴下終了後更に2時間反応を行った。反応液を濾過し、濾液をイオン交換水で洗浄し、有機層から溶媒を減圧除去して淡黄色液体の生成物を得た(収率65%)。生成物のFT-IR分析によりベンゾイルギ酸アミド基の存在を確認し、¹H-NMR分析によりグリシジル基(3.00ppm、3.85ppm)の存在を確認した。更にLC-MS分析により生成物の分子量は249であることを確認した。これらの結果から生成物は表2-6に示すベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-55)であることを確認した。

【0107】

実施例56～58 ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-56)～(D-58)の合成

表2-6に示す原料を用いて、実施例23と同様にベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)の合成を行った。FT-IR分析によりウレタン基及びベンゾイルギ酸アミド基の存在を確認し、¹H-NMR分析により環状エーテル及び不飽和基の存在を確認した。具体的に、¹H-NMR分析により脂環式エポキシ基(2.95ppm、3.05ppm)、グリシジル基(3.00ppm、3.85ppm)、アクリレート基(5.85ppm、6.20ppm、6.45ppm)の存在を確認した。更に実施例56はL

C-MS分析により生成物の分子量を測定し、実施例57、58はGPC分析により生成物の数平均分子量(Mn)を算出し、表2-6に示す。ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-56)～(D-58)の化学式と他のデータを纏めて表2-6に示す。

【0108】

【表1-1】

実施例	(D)	原料 (a1)	原料 (a2)	a1/a2 モル比	光重合開始剤(D) 化学式	収率 (%)	分子量	化学シフト		
								α 位	β 位	γ 位
実施例1	D-1	a1-1	a2-1	1.1/1		85	450	2H, d, 8.10	1H, dt, 4.00	
実施例2	D-2	a1-1	a2-2	1.3/1		92	237	2H, d, 8.10	4H, t, 3.80	
実施例3	D-3	a1-2	a2-3	1.3/1		91	337	2H, s, 7.60	2H, dd, 3.35	6H, s, 3.80 3H, s, 3.85
実施例4	D-4	a1-3	a2-4	0.8/2		75	222	2H, s, 8.00	6H, s, 2.75	6H, s, 2.65
実施例5	D-5	a1-1	a2-5	1.1/1		81	277	2H, d, 8.10	2H, t, 3.35	
実施例6	D-6	a1-1	a2-6	1.1/1		94	193	2H, d, 8.10	2H, t, 3.60	
実施例7	D-7	a1-4	a2-6	1.1/1		65	251	2H, d, 7.80	2H, t, 3.60	3H, s, 2.10
実施例8	D-8	a1-1	a2-7	1.1/1		91	221	2H, d, 8.10		2H, s, 1.20
実施例9	D-9	a1-1	a2-8	2.5/1		77	354	4H, d, 8.10	4H, d, 3.60	
実施例10	D-10	a1-5	a2-9	1.1/1		96	264	2H, d, 7.60	1H, tt, 4.10	6H, s, 2.85
実施例11	D-11	a1-6	a2-6	1.1/1		96	207	2H, d, 7.90	2H, t, 3.60	3H, s, 2.40
実施例12	D-12	a1-7	a2-10	1.1/1		95	312	1H, d, 7.80	2H, d, 8.90	3H, s, 2.20

【0109】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

実施例	(D)	原料 (a1)	原料 (a2)	a1/a2 モル比	光重合開始剤(D) 化学式	収率 (%)	分子量	化学シフト		
								α 位	β 位	γ 位
実施例13	D-13	a1-8	a2-11	1.2/1		85	237	2H, d, 7.90	2H, t, 3.60	3H, s, 3.80
実施例14	D-14	a1-1	a2-12	1.2/1		92	253	2H, d, 8.10		6H, s, 3.45
実施例15	D-15	a1-1	a2-13	1.2/1		91	313	2H, d, 8.10	2H, d, 3.65	
実施例16	D-16	a1-1	a2-14	1.1/1		75	223	2H, d, 8.10	2H, d, 3.55	
実施例17	D-17	a1-9	a2-14	1.1/1		81	283	2H, s, 7.70	2H, d, 3.55	6H, s, 3.75
実施例18	D-18	a1-10	a2-15	1.3/1		94	267	1H, s, 7.65	1H, q, 3.85	3H, s, 3.80
実施例19	D-19	a1-1	a2-15	1.3/1		65	223	2H, d, 8.10	1H, q, 3.85	
実施例20	D-20	a1-11	a2-16	1.5/1		91	323	2H, s, 7.95	4H, s, 3.45	2H, t, 4.05
実施例21	D-21	a1-12	a2-16	1.5/1		84	330	2H, d, 7.95	4H, s, 3.45	3H, q, 1.50

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

実施例 (D)	ベンゾイル ギ酸アミド 中間体	質量 (g)	原料 (b)	質量 (g)	収率 (%)	数平均 分子量	ベンゾイルギ酸 アミド基の数(*1)	原子 の数 (*2)	ウレタン基/ベンゾイル ギ酸アミド基 の個数比
実施例22	D-2	45.7	b3-1	54.3	98	520	1	4	2
D-22 化学式									
実施例23	D-3	50.0	b1-1 b3-2	32.9 17.1	96	675	1	5	2
D-23 化学式									
実施例24	D-5	74.7	b3-3	25.3	84	331	1	-	-
D-24 化学式									
実施例25	D-18	63.6	b3-4	36.4	43	347	1	-	-
D-25 化学式									
実施例26	D-9	86.6	b3-5	13.4	38	407	2	-	-
D-26 化学式									
実施例27	D-9	71.5	b3-1	28.5	38	407	2	4	0.5
D-27 化学式									
実施例28	D-6	63.5	b1-1	36.5	98	609	2	4	1
D-28 化学式									
実施例29	D-7	18.8	b1-2 b3-6	23.5 57.7	96	2700	2	4	3
D-29 化学式									
実施例30	D-5	22.6	b1-3 b3-7	54.4 23.0	95	1300	1	10	3
D-30 化学式									

(*1)一分子あたりのベンゾイルギ酸アミド基の導入数

(*2)ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数

【0 1 1 1】

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

光重合 開始剤	ベンゾイル ギ酸アミド 中間体	質量 (g)	原料 (b)	質量 (g)	収率 (%)	数平均 分子量	ベンゾイルギ酸 アミド基の数(*1)	原子 の数 (*2)	ウレタン基/ベンゾイル ギ酸アミド基 の個数比
実施例31	D-8	41.6	b1-4 b3-2	47.5 10.9	96	1100	2	4	1.5
D-31 化学式									
実施例32	D-9	20.4	b1-1 b2-1 b3-8	38.4 34.5 6.7	97	1800	2	4	3
D-32 化学式									
実施例33	D-10	39.6	b1-1 b3-9	39.8 20.6	99	588	1	4	2
D-33 化学式									
実施例34	D-11	9.3	b1-1 b1-5 b2-2 b3-10	9.9 7.5 66.9 6.4	91	2300	1	4	4
D-34 化学式									
実施例35	D-12	13.2	b1-6 b2-3 b3-11	31.8 42.4 12.6	96	2400	1	7	6
D-35 化学式									
実施例36	D-13	11.0	b1-1 b2-4 b3-12	17.4 66.5 5.1	97	2600	1	7	4
D-36 化学式									
実施例37	D-14	20.0	b1-1 b3-2	52.7 27.3	99	1300	1	4	6
D-37 化学式									

(*1)一分子あたりのベンゾイルギ酸アミド基の導入数
(*2)ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数

【 0 1 1 2 】

10

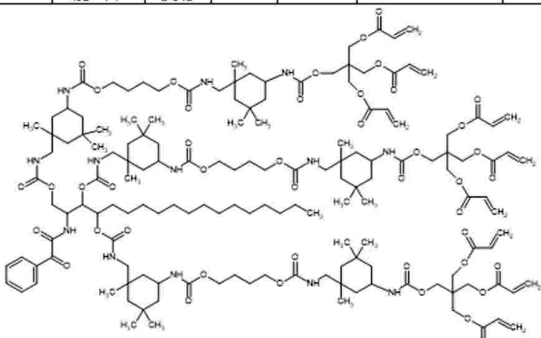
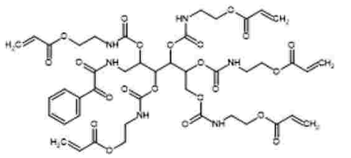
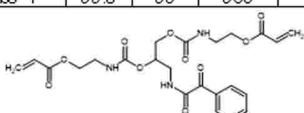
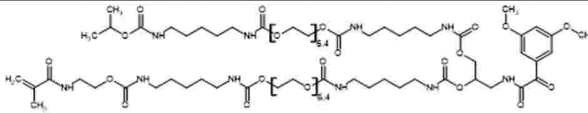
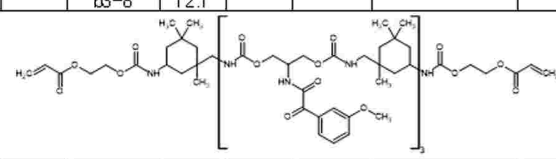
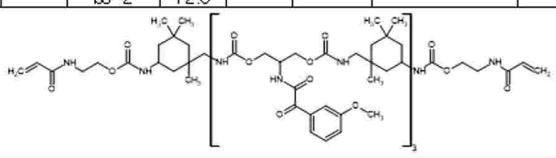
20

30

40

50

【表 2 - 3】

光重合 開始剤	ベンゾイル キ酸アミド 中間体	質量 (g)	原料 (b)	質量 (g)	収率 (%)	数平均 分子量	ベンゾイルキ酸 アミド基の数(*1)	原子 の数 (*2)	ウレタン基/ベンゾイル キ酸アミド基 の個数比
実施例38	D-1	15.3	b1-1 b2-5 b3-11	45.2 9.2 30.3	92	3000	1	4	12
D-38 化学式									
実施例39	D-15	30.7	b3-1	69.3	97	1100	1	4	5
D-39 化学式									
実施例40	D-16	44.2	b3-1	55.8	99	505	1	4	2
D-40 化学式									
実施例41	D-17	16.2	b1-7 b2-1 b2-6 b3-13	38.6 34.4 3.4 7.4	92	1800	1	4	8
D-41 化学式									
実施例42	D-18	41.7	b1-1 b3-8	46.2 12.1	93	2000	3	4	2.7
D-42 化学式									
実施例43	D-18	41.7	b1-1 b3-2	46.3 12.0	96	2000	3	4	2.7
D-43 化学式									

(*1)一分子あたりのベンゾイルキ酸アミド基の導入数
(*2)ベンゾイルキ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

50

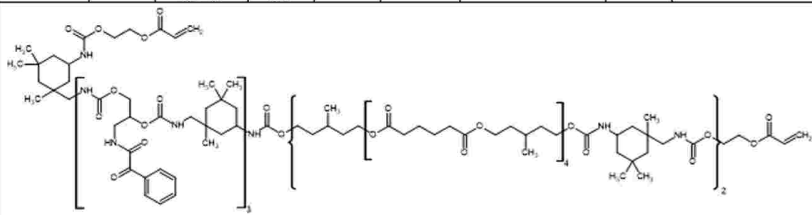
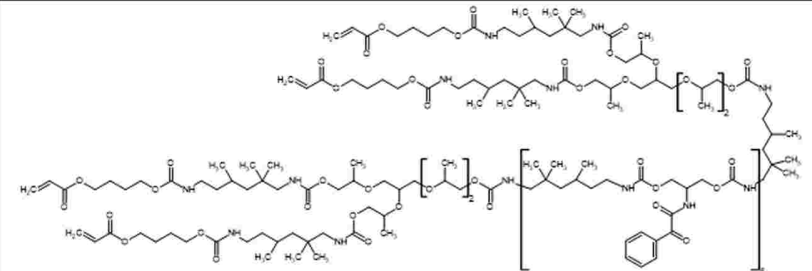
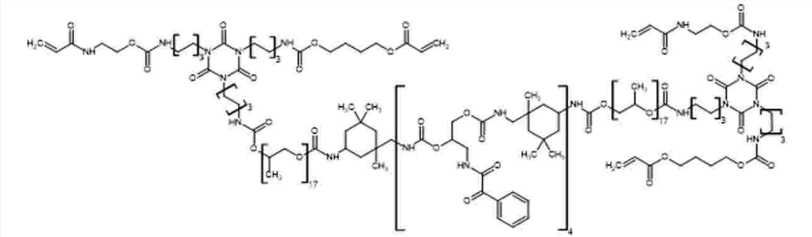
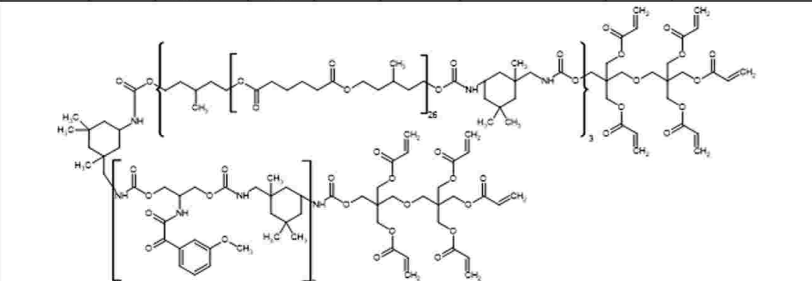
【表 2 - 4】

光重合 開始剤	ベンゾイル キ酸アミド 中間体	質量 (g)	原料 (b)	質量 (g)	収率 (%)	数平均 分子量	ベンゾイルキ酸 アミド基の数(*1)	原子 の数 (*2)	ウレタン基/ベンゾイル キ酸アミド基 の個数比
実施例44	D-19	36.3	b1-1 b3-10	48.1 15.6	96	1900	3	4	2.7
D-44 化学式									
実施例45	D-19	27.0	b1-1 b2-5 b3-14	53.6 5.4 14.0	96	1700	2	4	4
D-45 化学式									
実施例46	D-20	47.2	b1-8 b2-7 b3-10	46.2 4.3 2.3	92	6300	10	4	2.2
D-46 化学式									
実施例47	D-21	9.9	b1-2 b2-8 b3-2 b3-15	15.7 68.7 1.7 4.0	95	7200	2	4	5
D-47 化学式									
実施例48	D-18	52.3	b1-1 b3-16	44.4 3.3	86	26000	50	4	2.04
D-48 化学式									

(*1)一分子あたりのベンゾイルキ酸アミド基の導入数
(*2)ベンゾイルキ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数

【 0 1 1 4 】

【表 2 - 5】

光重合 開始剤	ベンゾイル ギ酸アミド 中間体	質量 (g)	原料 (b)	質量 (g)	収率 (%)	数平均 分子量	ベンゾイルギ酸 アミド基の数(*1)	原子 の数 (*2)	ウレタン基/ベンゾイル ギ酸アミド基 の個数比
実施例49	D-16	15.8	b1-1 b2-9 b3-8	31.5 47.2 5.5	92	4300	3	4	4
D-49 化学式									
実施例50	D-19	25.1	b1-2 b2-10 b3-10	47.3 14.6 13.0	95	4500	5	4	4
D-50 化学式									
実施例51	D-16	16.1	b1-1 b1-4 b2-11 b3-2 b3-10	20.1 18.2 36.2 4.2 5.2	96	5600	4	4	4
D-51 化学式									
実施例52	D-18	2.5	b1-1 b2-12 b3-17	6.4 86.1 5.0	91	22000	2	4	6
D-52 化学式									

(*1)一分子あたりのベンゾイルギ酸アミド基の導入数

(*2)ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数

【 0 1 1 5 】

10

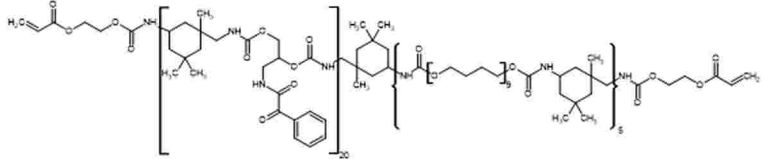
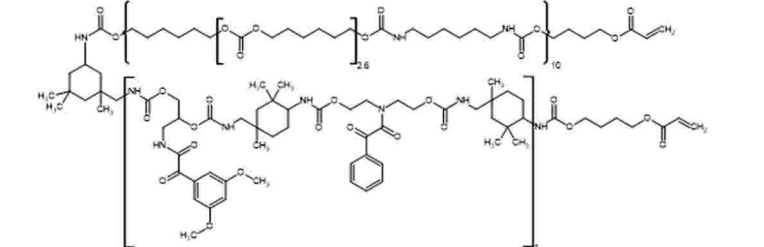
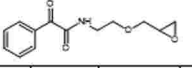
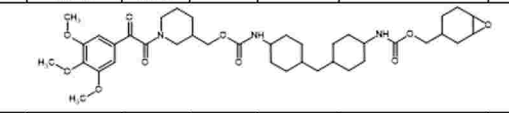
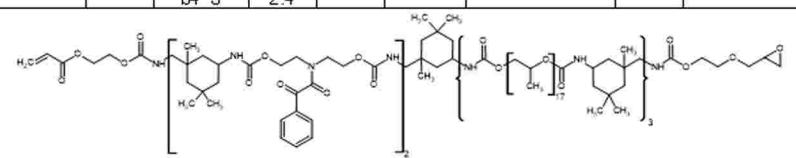
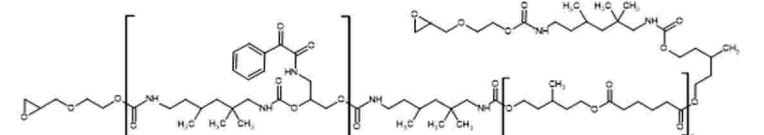
20

30

40

50

【表 2 - 6】

光重合 開始剤	ベンゾイル ギ酸アミド 中間体	質量 (g)	原料 (b)	質量 (g)	収率 (%)	数平均 分子量	ベンゾイルギ酸 アミド基の数(*1)	原子 の数 (*2)	ウレタン基/ベンゾイル ギ酸アミド基 の個数比
実施例53	D-16	32.5	b1-1 b2-13 b3-8	42.1 23.7 1.7	92	14000	20	4	2.6
D-53 化学式									
実施例54	D-2 D-17	9.9 11.8	b1-1 b1-5 b2-3 b3-10	20.3 14.0 41.6 2.4	93	13000	10	4	4.2
D-54 化学式									
実施例55	D-6	67.6	b4-1	32.4	65	249	1	-	-
D-55 化学式									
実施例56	D-3	46.4	b1-8 b4-2	36.0 17.6	96	688	1	5	2
D-56 化学式									
実施例57	D-2	9.4	b1-1 b2-11 b3-8 b4-3	26.4 59.5 2.3 2.4	95	5100	2	4	6
D-57 化学式									
実施例58	D-16	22.6	b1-2 b2-9 b4-3	35.6 33.8 8.0	96	3100	3	4	3.3
D-58 化学式									

(*1)一分子あたりのベンゾイルギ酸アミド基の導入数

(*2)ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数

【0116】

実施例59～100と比較例1～3(活性エネルギー線硬化性組成物の調製と評価)

実施例として合成したベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-1)～(D-54)と比較例として市販の光重合開始剤(E-1)～(E-3)を用い、表3-1、表3-2に示す比例で単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及び光増感剤(I)、その他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性組成物(以下は硬化性組成物と略称する。)を得た。得られた硬化性組成物の相溶性、異なる波長の光線に対する硬化性を評価した。又硬化性組成物の光硬化物を作製し、硬化物中の光重合開始剤由来の低分子量成分含有率及び硬化物の耐光黄変性、耐久性を下記方法により評価し、その結果を表3-1、表3-2に示す。

【0117】

10

20

30

40

50

<相溶性>

硬化性組成物の状態を目視で観察し、相溶性を4段階に分けて評価した。

++：透明性は高く、濁りも相分離も全く確認されなかった。

＋：透明性は高いが、濁りが僅かに見られた。

±：相分離は確認されなかったが、濁りが確認された。

－：濁りも相分離も確認された。

【0118】

<硬化性>

硬化性組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム(コスモシャインA-4100、コロナ処理面、厚さ100 μ m、東洋紡株式会社製)(以後はPETフィルムと称する。)にバーコーターで膜厚が20 μ mとなるように塗布した。塗膜に異なる波長の光線を照射し、塗膜を硬化させ、硬化物に触れた際のタックがなくなるまでの積算光量を求め、硬化性を4段階に分けて評価した。紫外線照射用ランプは下記1)～3)の3種類を用いた。又、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)高圧水銀ランプ：波長200～450nm、照度100mW/cm²

2)UV-LEDランプ：波長385nm、照度100mW/cm²

3)UV-LEDランプ：波長405nm、照度100mW/cm²

++：積算光量が500mJ/cm²未満でタックがなくなった。

＋：積算光量が500mJ/cm²以上、1,000mJ/cm²未満でタックがなくなった。

±：積算光量が1,000mJ/cm²以上、5,000mJ/cm²未満でタックがなくなった。

－：積算光量が5,000mJ/cm²でもタックが残留した。

【0119】

<低分子量成分含有率>

硬化性組成物をポリエステル系重剥離フィルム(E7001、厚さ75 μ m、東洋紡株式会社製)(以後は重剥離フィルムと称する。)に塗布し、ポリエステル系軽剥離フィルム(E7002、厚さ50 μ m、東洋紡株式会社製)(以後は軽剥離フィルムと称する。)で気泡を噛まないように卓上型ロール式ラミネーター機(Royal Sovereign製 RSL-382S)を用いて、膜厚が20 μ mになるように貼り合わせ、紫外線を照射した(高圧水銀ランプ、照度100mW/cm²、積算光量5,000mJ/cm²)。その後、軽剥離フィルムを剥がして、サイズ5cm²の試験片3枚を切り取り、90℃で2分間乾燥し、秤量を行い、抽出前硬化膜の質量とした。紫外線不透過性褐色のガラス瓶に、アセトン25gと秤量硬化膜を入れ、ガラス瓶を密閉し、30℃で48時間ガラス瓶を回転させ、硬化膜中の可溶性成分を抽出した。抽出後の溶液を0.45 μ mのフィルターでろ過し、HPLC分析を行い、検量線に基づき低分子量成分を定量し、下記式により低分子量成分の含有率を算出し、下記とおり評価を行った。

低分子量成分含有率(%)=(抽出された低分子量成分の質量/抽出前硬化膜の質量)×100%

++：低分子量成分の含有率は1.0%以下であった。

＋：低分子量成分の含有率は1.0%より多く、2.0%以下であった。

±：低分子量成分の含有率は2.0%より多く、4.0%以下であった。

－：低分子量成分の含有率は4.0%より多かった。

【0120】

<耐光黄変性>

水平に設置したガラス板上に重剥離フィルムを密着させ、その上に内部容積10mm×10mm×0.5mmのシリコン製のスペーサー(以後素材を指定しない場合はシリコン製を用いる)を設置し、スペーサーに硬化性組成物を充填した。気泡を噛まないように軽剥離フィルムをスペーサーの液面にかぶせ、UV-LEDランプで紫外線を照射した(波長405nm、照度100mW/cm²、積算光量20,000mJ/cm²)。その後、軽剥離フィルムを剥がして、硬化物のスペーサーから取り出し、目視で観察し、耐光黄変性を下記基準により評価した。

++：黄変が全く確認されなかった。

＋：黄変がごく僅かに確認された。

±：黄変が確認された。

－：明らかな黄変が確認された。

【0121】

<耐久性>

積算光量を5,000mJ/cm²と変更する以外、耐光黄変性評価と同様に硬化性組成物の硬化物を作製した。その後、温度40℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽中に168時間静置し、硬化物表面にブリードアウトの有無を目視で観察し、耐久性を下記基準によりを評価した。

++：ブリードアウトが全く認められなかった。

＋：ブリードアウトが極僅かに認められた。

±：ブリードアウトが僅かに認められた。

－：ブリードアウトが激しく認められた。

【0122】

【表3-1】

活性エネルギー線 硬化性組成物	F	D	光重合 開始剤 (D)(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	光増感剤 (I) その他 (k)	質量 (%)	相 溶性	硬化性 (光源)			低分子 量成分 含有率	耐光 黄変性	耐 久性
												高圧 水銀	LED 385	LED 405			
実施例59	F-1	D-1		5	h1-1 h1-2	50 20	h2-1	25			+	++	+	+	+	+	+
実施例60	F-2	D-3		10	h1-1	50	h2-2	40			+	+	±	±	+	+	+
実施例61	F-3	D-6		1			h2-1 h2-3	49 50			+	+	+	+	+	+	+
実施例62	F-4	D-7		0.5	h1-1 h1-3	50 15	h2-2	30	k-1	4.5	+	++	+	+	+	+	+
実施例63	F-5	D-9		5	h1-1 h1-4	20 25	h2-4	50			+	++	++	+	++	+	++
実施例64	F-6	D-12		1	h1-1 h1-2	35 40	h2-2	20	I-1	4	+	++	+	+	+	±	+
実施例65	F-7	D-15		5	h1-1 h1-2	35 40	h2-2	20			±	+	+	+	+	+	+
実施例66	F-8	D-20		10	h1-1	50	h2-2	40			+	++	+	+	+	+	+
実施例67	F-9	D-21		5	h1-1 h1-2	35 40	h2-2	20			+	+	+	+	+	+	+
実施例68	F-10	D-8 D-22		0.5 99	h1-1	0.5					++	+	+	+	++	+	++
実施例69	F-11	D-23		10	h1-1	50	h2-2	40			++	+	+	±	+	+	+
実施例70	F-12	D-24		10	h1-1	50	h2-2	40			+	+	+	+	+	+	+
実施例71	F-13	D-25		10	h1-1 h1-2	40 20	h2-6	30			+	++	++	+	++	+	++
実施例72	F-14	D-26		5	h1-5	50	h2-3	45			+	++	++	+	++	+	++
実施例73	F-15	D-27		5	h1-5	50	h2-3	45			++	++	++	++	++	+	++
実施例74	F-16	D-28		20	h1-1	40	h2-6	40			++	++	++	+	++	+	++
実施例75	F-17	D-29		25	h1-1	50	h2-7	25			++	++	++	++	++	+	++
実施例76	F-18	D-30		10	h1-5	45	h2-7	45			+	+	+	+	++	+	++
実施例77	F-19	D-31		25	h1-2	25	h2-1	50			+	++	++	++	++	+	++
実施例78	F-20	D-32		30	h1-6	30	h2-3 h2-8	30 10			++	++	++	++	++	+	++
実施例79	F-21	D-33		0.5	h1-1 h1-7	50 28	h2-9	20	I-2	1.5	++	++	+	±	++	±	++
実施例80	F-22	D-34		50			h2-1	50			++	++	++	++	++	+	++
実施例81	F-23	D-35		15	h1-8	35	h2-5	50			++	++	++	++	++	±	++

【0123】

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

活性エネルギー線 硬化性組成物	光重合 開始剤 (D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	光増感剤 (I) その他 (k)	質量 (%)	相 溶性	硬化性 (光源)			低分子 量成分 含有率	耐光 黄変性	耐久 性
										高圧 水銀	LED 385	LED 405			
実施例82	F-24	D-36	10	h1-5	45	h2-7	45		+	++	+	+	++	+	++
実施例83	F-25	D-37	90			h2-10	10		+	++	++	++	++	+	++
実施例84	F-26	D-38	50	h1-10	50				+	++	++	+	++	+	++
実施例85	F-27	D-39	25	h1-1	50	h2-7	25		+	++	++	+	++	+	++
実施例86	F-28	D-40	10	h1-1	50	h2-2	40		++	++	++	+	++	+	++
実施例87	F-29	D-9 D-41	10 20	h1-1 h1-4 h1-12	10 20 30	h2-5	10		+	++	++	++	++	+	++
実施例88	F-30	D-42	2	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20		+	++	++	+	++	+	++
実施例89	F-31	D-43	2	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20		+	++	++	+	++	+	++
実施例90	F-32	D-44	2	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20		+	++	+	+	++	+	++
実施例91	F-33	D-45	30	h1-10	50	h2-3	20		++	++	++	+	++	+	++
実施例92	F-34	D-46	1	h1-1 h1-13	50 19	h2-4	30		++	++	+	+	++	+	++
実施例93	F-35	D-47	30	h1-14	20	h2-9	50		++	++	+	+	++	+	++
実施例94	F-36	D-48	0.1	h1-1	9	h2-11	90	k-1	0.9	++	+	±	±	+	+
実施例95	F-37	D-49	5	h1-2 h1-8	20 15	h2-6	60		++	++	+	+	++	+	++
実施例96	F-38	D-50	3	h1-1 h1-15	70 20	h2-2	7		+	++	+	+	++	+	++
実施例97	F-39	D-51	10	h1-1 h1-16	20 20	h2-12	50		+	++	+	+	++	+	++
実施例98	F-40	D-48 D-52	10 20	h1-4 h1-9	20 50				++	++	++	++	++	+	++
実施例99	F-41	D-53	5	h1-1 h1-17	35 40	h2-6	20		++	++	+	+	++	+	++
実施例100	F-42	D-54	10	h1-10 h1-16	30 10	h2-1	50		+	++	++	++	++	+	++
比較例1	G-1	E-1	5	h1-1 h1-17	35 40	h2-6	20		++	++	±	-	-	+	-
比較例2	G-2	E-2	5	h1-1 h1-2	35 40	h2-2	20		+	++	+	+	-	+	-
比較例3	G-3	E-3	2	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20		++	++	++	+	-	+	-

【 0 1 2 4 】

表3-1、表3-2の評価結果から明らかなように、本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)を用いた各実施例の硬化性組成物は相溶性が良好であり、高圧水銀ランプだけでなく、UV-LEDランプの385nm、405nmの光線に対する硬化性も高かった。実施例で得られた硬化物は低分子量成分の含有率が低く、安全性が高く、耐光黄変性と耐久性に優れた。又、ベンゾイルギ酸モノ置換アミド基を有するD-20(実施例66)は、ベンゾイルギ酸ジ置換アミド基を有するD-3(実施例60)よりも高い硬化性を示した。ウレタン基を含有するD-40(実施例86)はウレタン基を含有しないD-24(実施例70)よりも高い相溶性と硬化性を示した。ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数が10(実施例76のD-30)、7(実施例82のD-36)と4(実施例86のD-40)のDにおいて、原子数10よりも原子数7と4の方が高い硬化性を示し、原子数4の方が最も高い硬化性を示した。ベンゾイルギ酸アミド基のベンゼン環にメトキシ基を有するD-42(実施例88)とD-43(実施例89)は、メトキシを有しないD-44(実施例90)よりも高い硬化性を示した。又、分子量1,000未満のウレタン基を有するD-22(実施例68)、D-23(実施例69)、D-27(実施例73)、D-28(実施例74)、D-33(実施例79)とD-40(実施例86)は良好な相溶性を示した。更に、分子量1,000以上のウレタン基及びポリオール由来のアルキレン構造単位、ポリエーテル構造単位、ポリエステル構造単位、ポリカーボネート構造単位、ポリオレフィン構造単位、ポリシロキサン構造単位を有するD-29(実施例75)、D-32(実施例78)、D-34(実施例80)、D-35(実施例81)、D-45～D-49(実施例91～95)、D-48とD-52(実施例98)、D-53(実施例99)は、高分子量でありながら、良好な相溶性を示した。これらの実施

例で得られた硬化物中の低分子量成分の含有率が低く、硬化物の耐光黄変性と耐久性が共に高かった。一方、光重合開始剤としてEsacure KIP 150(E-1)を用いた比較例1は、波長405nmの光線では硬化性が低く、重合性化合物(h)の残存分(未重合)及びE-1の分子内開裂で発生した分解物がともに硬化物中に残存し、硬化物中の低分子量成分含有率が高かった。ベンゾイルギ酸メチル(E-2)を用いた比較例2及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド(E-3)を用いた比較例3は、405nmの光線で硬化は可能だったが、分子量164のE-2自体が低分子量成分であるため、E-3は分子内開裂型の光重合開始剤であるため、比較例2と3の硬化物はともに低分子量成分の含有率が高かった。又、比較例1～3はともに硬化物の耐光黄変性と耐久性が低かった。

【0125】

実施例101～137と比較例4～10(光ラジカル重合系活性エネルギー線硬化性組成物の調製と評価)

各実施例で得られたベンゾイルギ酸アミド誘導体(D-2)～(D-57)と比較例として市販の光増感剤(I-3)、(I-4)を用い、表4-1、表4-2に示す組成で単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及びラジカル光重合開始剤(E)を計量し、25℃で30分間混合し、光ラジカル重合系活性エネルギー線硬化性組成物(以下はラジカル系硬化性組成物とも称する。)を調製した。得られたラジカル系硬化性組成物の相溶性及び異なる波長の光線における硬化性、得られる硬化物の耐光黄変性と耐久性を前記硬化性組成物の評価と同様な方法で評価し、その結果を表4-1、表4-2に示す。硬化性組成物の硬化性が高い程、Dの光増感性(感度)が高い。

【0126】

10

20

30

40

50

【表 4 - 1】

光ラジカル重合増感系 活性エネルギー線 硬化性組成物		光増 感剤 (D),(I)	質量 (%)	光重合 開始剤 (D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (H11)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (H12)	質量 (%)	相 溶性	硬化性 (光源)			耐光 黄変性	耐久 性
											高圧 水銀	LED 385	LED 405		
実施例101	F-43	D-2	1	E-1	5	h1-1	40	h2-1	54	+	++	+	+	+	±
実施例102	F-44	D-3	1	E-4	5	h1-1	40	h2-1	54	+	++	++	++	+	++
実施例103	F-45	D-3	0.1	E-5	4.9	h1-1	50	h2-2	45	+	++	+	±	+	±
実施例104	F-46	D-4	0.5	E-6	2.5	h1-6 h1-9	40 25	h2-7	32	+	++	+	+	+	+
実施例105	F-47	D-5	1	E-1	5	h1-1	40	h2-1	54	+	++	+	+	+	±
実施例106	F-48	D-7	0.1	E-5	0.9	h1-1 h1-3	50 19	h2-2	30	+	+	+	±	+	±
実施例107	F-49	D-10	0.3	E-7	1.7	h1-12 h1-16	50 8	h2-5	40	+	++	+	+	+	+
実施例108	F-50	D-12	0.1	E-5	0.9	h1-1 h1-2	35 40	h2-2	24	+	+	+	±	+	±
実施例109	F-51	D-16	0.5	E-1	1.5	h1-3 h1-11	38 30	h2-9	30	+	++	++	+	+	+
実施例110	F-52	D-17	0.5	E-5	1.5	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20	+	++	++	++	+	+
実施例111	F-53	D-18	0.5	E-5	1.5	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20	+	++	++	+	+	+
実施例112	F-54	D-21	0.5	E-5	1.5	h1-1 h1-17	38 40	h2-6	20	+	++	+	+	+	+
実施例113	F-55	D-22	1	E-1	5	h1-2 h1-8	20 14	h2-6	60	++	++	+	+	+	±
実施例114	F-56	D-22	1	D-49	5	h1-2 h1-8	20 14	h2-6	60	++	++	++	+	+	++
実施例115	F-57	D-23	1	D-49	5	h1-2 h1-8	20 14	h2-6	60	++	++	++	++	+	++
実施例116	F-58	D-8 D-24	0.5 1.5	E-4	8	h1-2	10	h2-5	80	+	++	++	++	+	++
実施例117	F-59	D-25	1	E-4	5	h1-12	44	h2-4	50	+	++	++	++	+	++
実施例118	F-60	D-26	1	E-5	1	h1-5	50	h2-3	48	+	++	++	+	+	+
実施例119	F-61	D-27	0.5	E-5	1.5	h1-5	50	h2-3	48	++	++	++	+	+	+
実施例120	F-62	D-28	0.5	E-5	1.5	h1-1	48	h2-6	50	++	++	+	+	+	+
実施例121	F-63	D-29	0.5	E-5	2.5	h1-1	50	h2-7	47	++	++	++	+	+	+
実施例122	F-64	D-32	3	E-8	1	h1-6	36	h2-8 h2-9	30 30	++	++	++	+	+	++

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

【表 4-2】

光ラジカル重合増感系 活性エネルギー線 硬化性組成物		光増 感剤 (D),(I)	質量 (%)	光重合 開始剤 (D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (H11)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (H12)	質量 (%)	相 溶性	硬化性 (光源)			耐光 黄変性	耐久 性
											高圧 水銀	LED 385	LED 405		
実施例123	F-65	D-33	0.1	E-5	0.9	h1-1 h1-7	50 29	h2-3	20	++	++	+	+	+	+
実施例124	F-66	D-34	0.5	E-5	1.5			h2-10	98	++	++	+	+	+	+
実施例125	F-67	D-35	0.3	E-6	1.7	h1-8	48	h2-5	50	+	++	+	+	+	+
実施例126	F-68	D-40	1	E-1	5	h1-2 h1-8	20 14	h2-6	60	++	++	+	+	+	±
実施例127	F-69	D-41	10	E-4	20	h1-14	20	h2-9	50	++	++	++	++	+	++
実施例128	F-70	D-42	0.5	E-5	1.5	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20	+	++	++	+	+	+
実施例129	F-71	D-43	0.5	E-5	1.5	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20	+	++	++	+	+	+
実施例130	F-72	D-44	0.5	E-5	1.5	h1-1 h1-2	38 40	h2-2	20	+	++	+	+	+	+
実施例131	F-73	D-46	0.1	E-5	0.9	h1-1 h1-13	50 19	h2-4	30	++	+	+	±	+	±
実施例132	F-74	D-48	1	E-7	2	h1-3 h1-11	40 27	h2-3	30	+	++	++	+	+	++
実施例133	F-75	D-48	0.05	E-5	0.95	h1-1	9	h2-10	90	++	+	±	±	+	+
実施例134	F-76	D-50	2.5	E-5	2.5	h1-1 h1-15	70 20	h2-2	5	+	+	+	+	+	+
実施例135	F-77	D-52	1	E-4	9	h1-12	40	h2-4	50	+	++	++	+	+	++
実施例136	F-78	D-54	5	E-4	5	h1-10 h1-16	30 10	h2-1	50	++	++	++	++	+	++
実施例137	F-79	D-57	0.5	E-5	2.5	h1-1	50	h2-7	47	++	++	+	+	+	+
比較例4	G-4			E-5	5	h1-1 h1-17	35 40	h2-6	20	++	+	-	-	*3	*3
比較例5	G-5			E-6	5	h1-12	45	h2-4	50	++	+	-	-	*3	*3
比較例6	G-6			E-7	3	h1-6 h1-9	40 25	h2-7	32	++	+	-	-	*3	*3
比較例7	G-7			E-8	5	h1-6	35	h2-8 h2-9	30 30	++	+	-	-	*3	*3
比較例8	G-8			E-9	30	h1-14	20	h2-9	50	±	++	±	-	*3	*3
比較例9	G-9	I-3	1	E-1	5	h1-1	40	h2-1	54	+	++	+	+	-	-
比較例10	G-10	I-4	5	E-4	5	h1-10 h1-16	30 10	h2-1	50	±	++	++	+	-	±

(*3)硬化物が得られず、評価は未実施。

【0128】

実施例138～143と比較例11～15(光イオン重合系活性エネルギー線硬化性組成物の調製と評価)

各実施例で得られたベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)と市販の光増感剤(I-3)～(I-5)を用い、表5に示す組成で環状エーテル化合物(h3)及び光イオン重合開始剤(E-10)または(E-11)、その他添加剤(k)を計量し、25℃で30分間混合し、光イオン重合系活性エネルギー線硬化性組成物(以下はイオン系硬化性組成物とも称する。)を調製した。得られたイオン系硬化性組成物の相溶性及び異なる波長の光線に対する硬化性、得られた硬化物の耐光黄変性と耐久性を下記方法により評価し、その結果を表5に示す。硬化性組成物の硬化性が高い程、Dの光増感性が高い。

【0129】

<相溶性>

前記の光ラジカル重合系硬化性組成物の相溶性評価と同様の方法及び評価基準で、光イオン重合系硬化性組成物の相溶性を評価した。

【0130】

＜硬化性＞

前記の光ラジカル重合系硬化性組成物の硬化性評価と同様に、PETフィルム上に膜厚20 μm の塗膜を作製し、下記4)～6)の各種光源を用いて、下記の条件で活性エネルギー線を照射した。その後、70℃の恒温機で1時間静置して、膜状の硬化物を得た。得られた硬化物の表面に触れた際のタックがなくなる積算光量を求め、硬化性を下記基準により評価した。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。

4) 高圧水銀ランプ：波長200～450nm、照度500mW/cm²

5) UV-LEDランプ：波長385nm、照度500mW/cm²

6) UV-LEDランプ：波長405nm、照度500mW/cm²

++：積算光量が5,000mJ/cm²未満でタックがなくなった。

＋：積算光量が10,000mJ/cm²照射でタックがなくなった。

±：積算光量が50,000mJ/cm²照射でタックがなくなった。

－：積算光量が50,000mJ/cm²照射でもタックが残留した。

【0131】

＜耐光黄変性＞

硬化条件を下記に変更した以外は前記光イオン重合系硬化性組成物の硬化性評価と同様に、光イオン系硬化物を作製した。得られた硬化物の耐光黄変性を前記光ラジカル重合系硬化物の耐光黄変性評価と同様に行った。

硬化条件：UV-LEDランプ：波長405nm、照度1,000mW/cm²、積算光量100,000mJ/cm²照射し、その後70℃で1時間静置した。

【0132】

＜耐久性＞

硬化条件を積算光量50,000mJ/cm²照射と変更する以外、前記光イオン重合系硬化性組成物と同様に硬化物を作製した。得られた硬化物の耐久性を前記光イオン重合系硬化性組成物の耐光黄変性評価と同様に行った。

【0133】

【表5】

光イオン重合増感系 活性エネルギー線 硬化性組成物	光増 感剤 (D), (I)	質量 (%)	光重合 開始剤 (E)	質量 (%)	環状 エーテル 化合物 (h3)	質量 (%)	その他 (k)	質量 (%)	相 溶 性	硬化性 (光源)			耐光黄 変性	耐久 性
										高圧 水銀	LED 385	LED 405		
実施例138	F-80	D-3	1	E-10	5	h3-1 h3-2	21 65	k-1	8	+	++	++	+	+
実施例139	F-81	D-6	2	E-11	3	h3-3 h3-4	40 55			+	+	+	+	±
実施例139	F-81	D-20	1	E-10	5	h3-3 h3-5	55 14	k-2	25	+	++	++	+	+
実施例140	F-82	D-55	2	E-11	3	h3-3 h3-4	40 55			++	+	+	+	++
実施例141	F-83	D-56	10	E-11	5	h3-3 h3-5	50 10	k-2	25	++	++	++	++	++
実施例142	F-84	D-57	20	E-10	5	h3-3 h3-5	35 15	k-2	25	++	++	++	+	++
実施例143	F-85	D-58	74	E-10	1			k-2	25	++	++	++	++	++
比較例11	G-11			E-10	5	h3-1 h3-2	22 65	k-1	8	+	+	－	－	*3
比較例12	G-12	I-3	1	E-10	5	h3-3 h3-5	55 14	k-2	25	+	+	+	±	－
比較例13	G-13	I-3	10	E-11	5	h3-3 h3-5	50 10	k-2	25	+	++	++	+	－
比較例14	G-14	I-4	2	E-11	3	h3-3 h3-4	40 55			±	+	－	－	*3
比較例15	G-15	I-5	20	E-10	5	h3-3 h3-5	35 15	k-2	25	±	+	±	±	－

(*3)硬化物が得られず、評価は未実施。

10

20

30

40

50

【0134】

実施例144～151と比較例16～18(光ハイブリッド重合系活性エネルギー線硬化性組成物の調製と光増感剤の評価)

実施例で合成したベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)と比較例として市販の光増感剤(I-3)、(I-5)、及び市販の光重合開始剤(E-5)を用い、表6に示す比例で不飽和化合物(h1)、(h2)、環状エーテル化合物(h3)及び光イオン重合開始剤(E-10)又は(E-11)、その他添加剤(k)を計量し、前記光イオン重合系の光増感剤の評価と同様な方法で、光ハイブリッド重合系活性エネルギー線硬化性組成物と硬化物を得た。前記光イオン重合系の光増感剤の評価と同様な方法で、硬化性組成物の相溶性と硬化性、硬化物の耐光黄変性と耐久性を評価し、結果を表6に示す。硬化性組成物の硬化性が高い程、Dの光増感性が高い。

【0135】

【表6】

光ハイブリッド重合系 活性エネルギー線 硬化性組成物	光重合開始剤兼 光増感剤(D) 光重合開始剤(E) 光増感剤(I)	質量 (%)	不飽和 化合物 (h1),(h2)	質量 (%)	脂環式 エーテル 化合物 (h3)	質量 (%)	その他 (k)	質量 (%)	相 溶 性	硬化性 (光源)			耐光 黄変性	耐 久 性
										高圧 水銀	LED 385	LED 405		
実施例144	F-86	D-1 E-10	3 2	h1-1 h2-7	30 25	h3-2	30	k-1	10	+	++	+	+	+
実施例145	F-87	D-3 D-25 E-10	1 2 2	h1-8 h2-6	15 50	h3-3	25	k-1	5	+	++	++	+	+
実施例146	F-88	D-17 E-5 E-11	0.5 1 2	h1-1 h2-13	40 20	h3-3 h3-6	21.5 15	/	/	+	++	+	+	++
実施例147	F-89	D-23 E-11	7 3	h1-10 h2-2	20 30	h3-4	30	k-1	10	++	+	+	+	+
実施例148	F-90	D-25 E-10	5 5	h2-1 h2-13 h2-14	30 30 30	/	/	/	/	+	++	++	+	+
実施例149	F-91	D-45 E-10	10 2	h2-1 h2-13	30 30	h3-6	25	k-1	3	++	++	++	+	+
実施例150	F-92	D-57 E-10	79 1	h2-10	10	h3-1 h3-6	5 5	/	/	++	++	++	++	++
実施例151	F-93	D-58 E-11	20 1	h1-2 h1-11	34 10	h3-2 h3-6	25 10	/	/	++	++	++	++	+
比較例16	G-16	E-1 E-11	7 3	h1-10 h2-2	20 30	h3-4	30	k-1	10	+	+	-	-	*3
比較例17	G-17	I-3 E-5 E-10	1 2 2	h1-10 h2-1	25 30	h3-2	30	k-1	10	++	+	±	±	-
比較例18	G-18	I-5 E-10	10 2	h2-1 h2-13	30 30	h3-6	25	k-1	3	±	+	±	±	-

(*3)硬化物が得られず、評価は未実施。

【0136】

表4-1、表4-2、表5、表6の結果から明らかなように、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)を光増感剤として用いた各実施例の硬化性組成物は良好な相溶性を示した。Dは高圧水銀ランプの広範囲波長の連続光線に対しても、UV-LEDランプの波長385nmと405nmの光線に対しても光増感性を示し、Dを含有する硬化性組成物が高い硬化性を示した。Dは汎用の光ラジカル系の重合開始剤、汎用の光イオン系の光重合開始剤或いは光ラジカル系の重合開始剤Dのいずれの1種以上の光重合開始剤と併用しても、高い光増感性を有することが確認された。光ラジカル系、光イオン系及び光ハイブリッド系硬化性組成物はいずれも高い硬化性を有し、耐光黄変性と耐久性がもとに良好である硬化物を得ることができた。又、メトキシ基を有するD-3(実施例102)、D-17(実施例110)、D-18(実施例111)、D-41～D-43(実施例127～実施例129)は385nm及び405nmの光線に対する光増感効果が非常に高く、電子供与性のメトキシ基を含有することによりDの吸収波長が長波長側シフトしたことが明らかであった。環状エポキシ基を有するD-55～D-58(実施例140～143)は、光イオン重合開始剤に対して光増感性を示し、同時に光イオン重合により硬化物中に取り込まれ、硬化性組成物の硬化性が高く、高耐久性の硬化物を得ることができた。実施例144、145、147～151は光イオン重合開始剤とDを併用する光ラジカル重合と光イオン重合の光ハイブリッド重合系であって、これらの実施例においても、硬化性組成物の硬化

性が高く、得られた硬化物の耐光黄変性と耐久性が良好であった。即ち、Dが光ラジカル重合開始剤としても光イオン重合の光増感剤としても効果を有することが確認された。一方、光増感剤を用いない比較例4～8、比較例11、比較例16では、波長385nmと405nmの光線に対する感度が低く、硬化性組成物の硬化性が低かった。光増感剤としてイソプロピルチオキサントン(I-3)、2-エチルアントラキノン(I-4)を使用した比較例9、10の場合、硬化性組成物の硬化性は良好であったが、得られた硬化物の耐光黄変性も耐久性も低かった。イオン系とハイブリッド系の比較例においても、ラジカル系と同様な結果が確認された。高分子チオキサントン(I-5)を用いた比較例15と比較例18は、低分子のI-3を用いた場合よりも光増感性が低く、硬化性組成物の硬化性が低く、得られた硬化物の黄変が見られ、硬化物の耐久性が低かった。

10

【0137】

実施例152～161と比較例19～21(活性エネルギー線硬化性インク組成物及びその評価)

表7に記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、Dを含有する硬化性組成物(F)、市販の光重合開始剤(E)、Eを含有する硬化性組成物(G)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性インク組成物(以下はインク組成物とも称する。)を得た。下記方法によりインク組成物の粘度と硬化性を評価した。又インク組成物を用いてインクジェット印刷を行い、下記方法により、印刷適性としてインク吐出安定性、印刷物の耐ブロッキング性、鮮明度と耐ブリードアウト性の評価を行った。更にインク組成物を用いて、低分子量成分含有率評価用硬化物を作製し、前記硬化性組成物の硬化物中の低分子量成分含有率の評価と同様な方法で、インク組成物の硬化物中の低分子量成分含有率を評価した。これらの評価結果を表7に示す。

20

【0138】

<粘度>

インク組成物の粘度をISO 2884-1に準じて、コーンプレート型粘度計(東機産業株式会社製、RE550型粘度計)により測定した。インクジェット式印刷用のインク組成物の粘度を下記通り4段階に分けて評価した。

++：粘度が5mPa・s以上、かつ50mPa・s未満であった。

+：粘度が50mPa・s以上、かつ100mPa・s未満であった。

±：粘度が100mPa・s以上、かつ200mPa・s未満であった。

－：粘度が200mPa・s以上であった。

30

【0139】

<紫外線照射による印刷物の作製方法>

インク組成物をバーコーターでPETフィルム上に膜厚20μmの塗膜を作製し、紫外線照射(UV-LEDランプ：波長395nm、照度1,000mW/cm²)により硬化させ、印刷物を作製した。

【0140】

<硬化性>

印刷物を作製する際、インク組成物が完全硬化(べたつかない状態)するまでの積算光量を測定し、インク組成物の硬化性を下記基準により評価した。

40

++：積算光量が1,000mJ/cm²未満で完全硬化した。

+：積算光量が1,000mJ/cm²以上、かつ2,000mJ/cm²未満で完全硬化した

±：積算光量が2,000mJ/cm²以上、かつ5,000mJ/cm²未満で完全硬化した。

－：完全硬化までの積算光量は5,000mJ/cm²以上が必要であった。

【0141】

<印刷適性>

得られたインク組成物をインクジェットプリンター(富士フィルム社製、LuxelJetUV350GTW)に充填し、コート紙を用いてベタ画像を印刷し、印刷適性としてインクの吐出安定性の評価を行った。

【0142】

50

<吐出安定性>

印刷物の印刷状態を目視で観察し、吐出安定性を下記基準により評価した。

- ++：ノズル抜けがなく、良好に印刷されていた。
- ＋：わずかにノズル抜けがあった。
- －：広い範囲にてノズル抜けがあった。

【0143】

<耐ブロッキング性>

印刷物を室温23℃、相対湿度50%の環境に5分間静置し、印刷面に上質紙を重ね、荷重1Kg/cm²の負荷を1分間かけ、紙へのインクの転写程度を目視で観察し、耐ブロッキング性を下記基準により評価した。

- ++：インクが乾燥し、紙への転写が全くなかった。
- ＋：インクが乾燥し、紙への転写がわずかにあった。
- ±：インクがほぼ乾燥し、紙への転写があった。
- －：インクが殆ど乾燥せず、紙への転写が多かった。

<鮮明度>

顔料を配合したインク組成物から得られた印刷物の画像鮮明度を目視で観察し、下記基準により鮮明度を評価した。

- ++：インクにじみが全く見られなく、画像が鮮明であった。
- ＋：インクにじみが殆どなく、画像が良好であった。
- －：インクにじみがみられた。

【0144】

<耐ブリードアウト性>

印刷物を温度40℃、相対湿度50%に設定した恒温恒湿槽の中に168時間静置し、印刷物の表面を目視で観察し、下記基準により耐ブリードアウト性を評価した。

- ++：ブリードアウトが全く認められなかった。
- ＋：ブリードアウトが僅かに認められた。
- －：ブリードアウトが激しく認められた。

【0145】

表7の結果から明らかなように、実施例のインク組成物は高い硬化性を有し、得られた硬化膜(印刷物)中の低分子量成分がなく、硬化膜の乾燥性がよく、ブリードアウトが少なく、耐久性の高い印刷物を作製することができた。一方、比較例19のインク組成物は硬化性が低かった。比較例20と21では硬化が可能だったが、いずれも印刷物中の低分子量成分が多く、硬化膜の耐ブロッキング性、耐ブリードアウト性、印刷物の鮮明度が悪かった。又、Esacure KIP 150(E-1)を使用した比較例20では、インクの吐出安定性が低く、印刷適性が低かった。又、顔料が配合された実施例では、鮮明な印刷物を得ることができた。これは顔料が実施例のインク組成物中に均一に分散された或いは均一に溶解されたためと考える。更に実施例のインク組成物の粘度が低く、吐出安定性が高く、インクジェット印刷に適していた。

【0146】

10

20

30

40

50

【表 7】

活性エネルギー線硬化性インク組成物	硬化性組成物(F)光重合開始剤(D)(E)	質量(%)	単官能不飽和化合物(h1)	質量(%)	多官能不飽和化合物(h2)	質量(%)	その他(k)	質量(%)	粘度	硬化性	低分子量成分含有率	耐ブロッキング性	吐出安定性	鮮明度	耐フリットアウト性
実施例152	F-94	F-12	100						++	+	+	+	++	*4	+
実施例153	F-95	D-28	20	h1-2	25	h2-1	52.5	k-3 k-4	0.8 1.7	+	+	+	+	++	+
実施例154	F-96	F-19	97					k-3 k-5	0.8 2.2	+	++	++	++	+	++
実施例155	F-97	D-34	20	h1-2	25	h2-1	52.5	k-3 k-4	0.8 1.7	+	++	++	++	+	++
実施例156	F-98	F-27	90					k-6	10	++	+	+	+	++	+
実施例157	F-99	D-40	50	h1-10	40			k-6	10	+	++	++	++	+	++
実施例158	F-100	D-48 E-3	0.5 0.5	h1-1 h1-9	30 40	h2-10 h2-16	15 11	k-3 k-5	0.8 2.2	++	+	+	+	++	+
実施例159	F-101	D-49	10	h1-1 h1-16	10 40	h2-13	30	k-6	10	++	++	++	++	++	++
実施例160	F-102	F-41	50			h2-1	50			+	++	++	+	+	*4
実施例161	F-103	F-42	99.9					k-7	0.1	++	++	++	++	++	*4
比較例19	G-19	G-1	60	h1-10	40					++	-	-	-	++	*4
比較例20	G-20	E-1	20	h1-2	25	h2-1	52.5	k-3 k-4	0.8 1.7	+	+	-	-	-	-
比較例21	G-21	E-2	10	h1-1 h1-16	10 40	h2-13	30	k-6	10	++	+	-	±	+	-

(*4)顔料、染料を含有せず、評価は未実施。

【0147】

実施例162～170と比較例22、23(活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物の調製と評価)

表8に記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、Dを含有する硬化性組成物(F)、市販の光重合開始剤(E)、単官能不飽和化合物(h1)、多官能不飽和化合物(h2)及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物(以下は粘着剤組成物とも称する。)を調製した。粘着剤組成物を用いて、下記方法により粘着層を有する粘着シートを作製し、粘着剤組成物の硬化性と各種基材に対する粘着性(粘着力)を評価した。得られた粘着層(粘着剤組成物の硬化物)の低分子量成分含有率、透明性、耐ブリードアウト性、リワーク性と耐光黄変性(前記硬化性組成物の評価と同様な方法)を評価した。これらの評価結果を表8に示す。

【0148】

<硬化性>

水平に設置したガラス板上に重剥離フィルムを密着させ、厚さ1mm、内部が60mm×100mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に調製した実施例、比較例の粘着剤組成物を充填した。充填した組成物の上に軽剥離フィルムを重ね、波長405nm、照度100mW/cm²のUV-LEDランプにより積算光量が1,000mJ/cm²となるように照射を行い、粘着剤組成物を硬化させた。その後、軽剥離フィルムを剥がして、粘着剤組成物の硬化物(粘着層)と重剥離フィルムからなる粘着シートを得た。粘着層に触れて粘着剤組成物の硬化性を下記基準により評価した。

++：形状を保てる硬化物が得られ、液状の付着物が全くなかった。

+：形状を保てる硬化物が得られ、液状の付着物が僅かにあった。

±：形状を保てる硬化物が得られ、液状の付着があった。

-：硬化が不十分で、形状を保てる硬化物が得られなかった。

【0149】

<低分子量成分含有率>

前記硬化性組成物の硬化物中低分子量成分含有率の評価と同様に、得られた粘着層の低

分子量成分含有率を評価した。

【0150】

<透明性>

温度23℃、相対湿度50%の環境下で、得られた粘着シートから粘着層をガラス基板に転写し、ガラス基板と粘着層の全光線透過率をヘイズメーター(日本電色工業株式会社製、NDH-8000)を用いて、ISO 14782に準拠し測定した。その後、ガラス板の透過率を同様に測定し、ガラス基板と粘着層の全光線透過率から差し引き、粘着層自体の透過率を算出し、粘着層の透明性を下記基準により評価した。

++：透過率が90%以上であった。

+：透過率が85%以上、かつ90%未満であった。

±：透過率が50%以上、かつ85%未満であった。

－：透過率が50%未満であった。

10

【0151】

<耐ブリードアウト性>

得られた粘着シートを温度40℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽中に168時間静置した。その後、温度23℃、相対湿度50%の環境下で30分間放置し、粘着シート表面の粘着層に触れて粘着層の耐ブリードアウト性を下記基準により評価した。

++：液状の付着物が全くなく、ブリードアウトが全く認められなかった。

+：液状の付着物が極わずかあって、ブリードアウトが極わずか認められた。

±：液状の付着が僅かにあって、ブリードアウトが僅かに認められた。

－：液状の付着があって、ブリードアウトが認められた。

20

【0152】

<粘着力>

温度23℃、相対湿度50%の環境下で、得られた粘着シートから粘着層を下記基材のフィルム又は板に転写し、重さ2Kgの圧着ローラーを用いて2往復することにより加圧貼付し、同環境下で30分間放置した。その後、引張試験機(ORIENTE社製、テンシロンRTA-100、以下は万能試験機とも称する。)を用いて、ISO 29862に準じて180°剥離強度(N/25mm)(剥離速度300mm/分)を測定し、粘着力を下記基準により評価した。

PET2：ポリエチレンテレフタレートフィルム(コスモシャインA4160、コロナ処理、東洋紡株式会社製)

PC：ポリカーボネート(板)(PC1600、タキロンシーアイ株式会社製)

GL：ガラス(板)(イーグルXG、コーニング社製)

++：剥離強度が20(N/25mm)以上であった。

+：剥離強度が10(N/25mm)以上、かつ20(N/25mm)未満であった。

±：剥離強度が5(N/25mm)以上、かつ10(N/25mm)未満であった。

－：剥離強度が5(N/25mm)未満であった。

30

【0153】

<リワーク性>

粘着力評価と同様に粘着層を異なる基材のフィルム又は板に転写、加圧貼付して、80℃の恒温槽中に24時間静置した。その後、温度23℃、相対湿度50%の環境下で30分間放置し、粘着層を剥がして、基材表面の粘着層(糊)の残り状態を目視で観察し、粘着層のリワーク性を下記基準により評価した。

++：糊残りがなかった。

+：ごく僅かに糊残りがあった。

±：僅かに糊残りがあった。

－：糊残りがあった。

40

【0154】

<耐久性>

粘着シートの粘着層をガラス基板に転写し、温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽中に100時間静置した。その後、温度23℃、相対湿度50%の環境下で30分間放置し、粘着層

50

の状態を目視で観察、耐久性を下記基準により評価した。

++：粘着層が透明であり、浮きも気泡もなかった。

＋：粘着層が僅かに曇っていたが、浮きも気泡もなかった。

－：粘着層が曇っていた又は浮き、気泡があった。

【0155】

【表8】

活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物	硬化性組成物(F) or 光重合開始剤(D)(E)	質量(%)	単官能性不飽和化合物(h1)	質量(%)	多官能性不飽和化合物(h2)	質量(%)	その他(k)	質量(%)	硬化性	低分子量成分含有率	透明性	耐アブレーション性	粘着力			リワーク性			耐久性	耐光黄変性
													PET2	PC	GL	PET2	PC	GL		
実施例62	F-104	D-24	30	h1-2 h1-4 h1-10	20 10 20	h2-5	20		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
実施例63	F-105	D-26	10	h1-1 h1-12 h1-15	30 25 5	h2-3	30		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
実施例64	F-106	D-27	10	h1-1 h1-12 h1-15	30 25 5	h2-3	30		++	++	+	++	++	+	+	++	+	+	+	+
実施例65	F-107	D-35	10	h1-1 h1-7 h1-8 h1-10	10 25 5 40	h2-6	10		+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+
実施例66	F-108	D-36	20	h1-4 h1-10	5 50	h2-4	25		++	++	++	++	++	++	++	+	+	+	++	+
実施例67	F-109	F-29	100						++	+	+	+	++	+	+	++	+	+	+	+
実施例68	F-110	D-46	5	h1-2 h1-8 h1-17	10 5 40	h2-11	5	k-8	35	++	+	+	++	++	++	++	++	++	+	+
実施例69	F-111	D-53	50	h1-4 h1-9 h1-10	5 15 30				++	++	+	++	++	++	++	++	++	+	++	+
実施例70	F-112	D-54 E-5	0.5 1.5	h1-4 h1-9 h1-10	5 15 30	h2-6	48		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
比較例22	G-22	E-1	20	h1-4 h1-10	5 50	h2-4	25		±	-	+	-	-	±	-	-	±	-	-	±
比較例23	G-23	E-2	5	h1-4 h1-2 h1-8 h1-17	5 10 5 40	h2-11	5	k-8	35	±	-	+	-	±	+	±	±	-	-	+

【0156】

表8の結果から明らかなように、実施例の粘着剤組成物は高い硬化性を有し、それを硬化して得られる粘着層は透明性が高く、各種基材に対する粘着性(粘着力)が高かった。又、実施例で得られた硬化物(粘着層)は、低分子量成分の含有率が低く、耐ブリードアウト性、耐久性と耐光黄変性が高く、かつ硬化物を基板から剥離した際のリワーク性も良好であった。一方、比較例の粘着剤組成物の硬化性が低く、得られる硬化物中の低分子量成分含有量が高く、粘着層の粘着力が低く、耐ブリードアウト性、耐久性、耐光黄変性とリワーク性がともに低かった。

【0157】

実施例171～177と比較例24、25(活性エネルギー線硬化性接着剤組成物の調製と評価)

表9記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、Dを含有する硬化性組成物(F)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物(以下は接着剤組成物とも称する。)を調製した。接着剤組成物の硬化性、得られた硬化物中の低分子量成分含有率を評価した。又、接着剤組成を用いて各種基材を接着させ、積層体を作製し、積層体の接着力と耐久性を評価した。これらの評価結果を表9に示す。

【0158】

<硬化性>

水平に設置したガラス板上にPETフィルムを密着させ、実施例、比較例の接着剤組成物をバーコーターで厚さ20μmに塗工し、軽剥離フィルムを重ね、波長405nm、照度50mW/cm²のUV-LEDランプにより紫外線照射を行い、接着剤組成物を硬化させた。その後、軽剥離フィルムを取り除いて、硬化膜表面のタックの有無を確認し、タックが消失するまでの必要な積算光量に基づき、接着剤組成物の硬化性を下記基準により評価した。

++：積算光量が500mJ/cm²未満でタックがなくなった。

＋：積算光量が500mJ/cm²以上、1,000mJ/cm²未満でタックがなくなった。

±：積算光量が1,000mJ/cm²以上、5,000mJ/cm²未満でタックがなくなった。

－：積算光量が $5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ でもタックが残留した。

【0159】

<積層体作製>

接着剤組成物を下記に示すフィルム状又は板状の各種基材(基板)上に塗工し、PETフィルムで気泡を嚙まないように卓上型ロール式ラミネーター機(RSL-382S)を用いて、接着層が厚さ $20\mu\text{m}$ になるように貼り合わせ、紫外線を照射(波長 405nm 、照度 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ のUV-LEDランプ、積算光量： $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)し、積層体を作製した。

基材(基板)

PET3：ポリエチレンテレフタレートフィルム(コスモシャインE5100、コロナ処理、東洋紡株式会社製)

PMMA：ポリメチルメタクリレート(板)(コモガラス P、クラレ株式会社製)

PC：ポリカーボネート(板)(PC1600、タキロンシーアイ株式会社製)

【0160】

<接着力>

万能試験機を用いて、ISO 29862に準じて積層体の 180° 剥離強度($\text{N}/25\text{mm}$)(剥離速度 $300\text{mm}/\text{分}$)を測定し、接着力を下記基準により評価した。

++：剥離強度が $20(\text{N}/25\text{mm})$ 以上であった。

＋：剥離強度が $10(\text{N}/25\text{mm})$ 以上、かつ $20(\text{N}/25\text{mm})$ 未満であった。

±：剥離強度が $5(\text{N}/25\text{mm})$ 以上、かつ $10(\text{N}/25\text{mm})$ 未満であった。

－：剥離強度が $5(\text{N}/25\text{mm})$ 未満であった。

【0161】

<耐久性>

接着剤組成物の硬化性評価と同様に、ガラス基板上に硬化物(接着層)を作製し(積算光量 $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)、温度 85°C 、相対湿度 85% の恒温恒湿槽中に100時間静置した。その後、温度 23°C 、相対湿度 50% の環境下で30分間放置し、積層体の状態を目視で観察、耐久性を下記基準により評価した。

++：積層体が透明で、剥がれも気泡もなかった。

＋：積層体が極わずかな曇りがあったが、剥がれも気泡もなかった。

±：積層体が僅かな曇り又は剥がれ、気泡があった。

－：積層体が極度な曇り又は剥がれ、気泡があった。

【0162】

<低分子量成分含有率>

接着剤組成物の硬化性評価と同様に、PETフィルム上に硬化物(接着層)を作製し(波長 405nm 、照度 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ のUV-LED、積算光量： $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)、得られた接着層を有するPETフィルムをサイズ 5cm^2 の試験片に切り取り、前記硬化性組成物の硬化物中低分子量成分含有率の評価と同様に、接着層中の低分子量成分含有率を評価した。

【0163】

10

20

30

40

50

【表 9】

活性エネルギー線硬化性 接着剤組成物	硬化性 組成物(F) or 光重合 開始剤(D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	光増感剤 (I) その他 (k)	質量 (%)	硬化 性	接着力			耐久 性	低分子 量成分 含有率
										PET3 /PET	PMMA /PET	PC /PET		
実施例171	F-113	F-10	50	h1-4	20	h2-9	25	I-1	5	+	+	+	+	+
実施例172	F-114	D-29	35	h1-1 h1-4	45 10	h2-4	5	k-9	5	+	+	+	+	+
実施例173	F-115	D-30	20	h1-2 h1-10	40 20	h2-7	20			+	+	+	+	+
実施例174	F-116	D-35 E-4	0.5 19.5	h1-4 h1-14	10 60	h2-10	10			+	+	+	+	++
実施例175	F-117	D-38	20	h1-1 h1-2	20 40	h2-2	20			++	++	++	++	++
実施例176	F-118	D-39	45	h1-2	55					+	++	++	++	+
実施例177	F-119	D-51	5	h1-1 h1-4	50 20	h2-9	25			+	++	++	++	++
比較例24	G-24	E-1	20	h1-1 h1-2	20 40	h2-2	20			±	±	±	±	-
比較例25	G-25	E-2	5	h1-1 h1-4	50 20	h2-9	25			±	+	±	±	-

【0164】

表9の結果から明らかなように、実施例の接着剤組成物は高い硬化性を有し、それらを硬化して得られた積層体(接着体)は、同種基材も異種基材も接着力が高かった。又、硬化物(接着層)中の低分子量成分の含有率が低く、積層体の耐久性が良好であった。このような接着剤組成物は接着剤として適した特性を示した。一方、比較例の接着剤組成物は硬化性が低く、接着層中の低分子量成分の残存が多く、接着体の接着力も耐久性もが低かった。

【0165】

実施例178～184と比較例26、27(活性エネルギー線硬化性封止剤組成物の調製と評価)

表10記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性封止剤組成物(以下は封止剤組成物とも称する。)を調製した。封止剤組成物の硬化物を作製し、封止剤組成物の硬化性、得られた硬化物の透明性、耐湿熱黄変性、耐水性、耐アウトガス、耐ヒートサイクル性と耐腐食性を評価した。又、前記硬化性組成物の硬化物と同様に、封止剤組成物の硬化物中の低分子量成分含有率を評価した。これらの評価結果を表10に示す。

【0166】

<封止剤組成物の硬化物作製>

ガラス板上にスペーサー(30mm×15mm×3mm)をセットし、スペーサーの内部に銅箔(縦5mm×横50mm×厚み80μm)を入れ、調製した封止剤組成物を注入した。十分に脱気した後、紫外線を照射(波長405nm、照度500mW/cm²のUV-LEDランプ、積算光量：1,000mJ/cm²)し、封止剤組成物の硬化物を得た。

【0167】

<硬化性>

硬化物を下記基準で評価し、硬化性の評価とした。

- ++：形状を保てる硬化物が得られ、硬化物に触れた際にタックがなかった。
- ＋：形状を保てる硬化物が得られ、硬化物に触れた際にタックがあった。
- ±：形状を保てる硬化物が得られたが、硬化物に触れた際に液状の付着物があった。
- －：硬化が不十分で、形状を保てる硬化物が得られなかった。

【0168】

<透明性>

温度23℃、相対湿度50%の環境下で、硬化物を24時間静止した後、前記同じヘイズメーターにより硬化物の透過率を測定し、透明性を下記基準により評価した。

- ++：透過率が90%以上であった。

＋：透過率が85%以上、かつ90%未満であった。

±：透過率が50%以上、かつ85%未満であった。

－：透過率が50%未満であった。

【0169】

＜耐湿熱黄変性＞

温度23℃、相対湿度50%の環境下で、硬化物を24時間静置した後、透過色測定専用機(日本電色工業株式会社製、TZ-6000)により硬化物の透過スペクトルを測定し、初期b値とした。その後、温度85℃、相対湿度85%に設定した恒温恒湿機に硬化物を500時間静置し、耐湿熱黄変性の加速試験を行った。試験後の硬化物を温度23℃、相対湿度50%の環境下で24時間静置し、透過色測定し、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)。硬化物の耐湿熱黄変性を下記基準により評価した。

++：初期b値、湿熱後b値は共に0.2以下、かつ、Δbは0.1以下であった。

＋：初期b値、湿熱後b値の何れか一つ以上は0.2を超えるが、共に0.5以下であり、かつ、Δbは0.2以下であった。

±：初期b値、湿熱後b値の何れか一つ以上は0.5を超えるが、共に1.0以下であり、かつ、Δbは0.3以下であった。

－：初期b値、湿熱後b値の何れか一つ以上は1.0を超え、或いは、Δbは0.3を超えた。

【0170】

＜耐水性＞

硬化物から1gを切り取って、試験片として温度85℃、相対湿度95%の恒温恒湿機に静置し、48時間静置後、再び試験片の重量を測定した。下記の式により吸水率を算出し、耐水性を下記基準により評価した。吸水率が低い程、硬化物の耐水性が高い。

$$\text{吸水率}(\%) = (\text{吸水後重量} - \text{吸水前重量}) / \text{吸水前重量} \times 100\%$$

++：吸水率が1.0%未満であった。

＋：吸水率が1.0%以上、かつ2.0%未満であった。

±：吸水率が2.0%以上、かつ3.0%未満であった。

－：吸水率が3.0%以上であった。

【0171】

＜耐アウトガス性＞

硬化物から1gを切り取って、試験片として温度100℃に設定した恒温槽に静置し、乾燥窒素気流を24時間流して、その後再び試験片の重量を測定した。下記の式によりアウトガスの発生率を算出し、下記基準により耐アウトガス性を評価した。アウトガスの発生率が低い程、耐アウトガス性が高い。

$$\text{アウトガス発生率}(\%) = (\text{試験後重量} - \text{試験前重量}) / \text{試験前重量} \times 100\%$$

++：アウトガス発生率が0.1%未満であった。

＋：アウトガス発生率が0.1%以上、かつ0.2%未満であった。

±：アウトガス発生率が0.2%以上、かつ0.3%未満であった。

－：アウトガス発生率が0.3%以上であった。

【0172】

＜耐ヒートサイクル性＞

－40℃で30分間を放置してから100℃で30分間を放置する処置を1ヒートサイクルとして、硬化物を100サイクル繰り返し処置した。その後目視で硬化物を観察し、耐ヒートサイクル性を下記基準により評価した。

++：全く変化が見られなかった。

＋：わずかに気泡の発生が見られたが、曇りもクラックの発生も見られなかった。

±：多少の気泡又はクラックの発生が見られ、わずかな曇りがあった。

－：気泡又はクラックが全面的に発生し、半透明状態であった。

【0173】

＜耐腐食性＞

前記の耐湿熱黄変性試験後、銅箔の表面を目視で観察し、硬化物の耐腐食性を下記基準

10

20

30

40

50

により評価した。銅箔の腐食が低い程、硬化物の金属腐食性が低く、硬化物に耐腐食性が高い。

++：硬化物中の銅箔に腐食がなかった。

＋：硬化物中の銅箔に僅かに腐食があった。

±：硬化物中の銅箔に少し腐食があった。

－：硬化物中の銅箔に著しい腐食があった。

【0174】

【表10】

活性エネルギー線硬化性封止剤組成物	光重合開始剤(D),(E)	質量(%)	単官能不飽和化合物(h1)	質量(%)	多官能不飽和化合物(h2)	質量(%)	その他(k)	質量(%)	硬化性	透明性	耐湿熱黄変性	耐水性	耐アウトガス性	耐ヒートサイクル性	耐腐食性	低分子量成分含有率
実施例178	F-120	D-24	20	h1-9 h1-10	30 10	h2-3	40		++	+	+	+	+	+	+	+
実施例179	F-121	D-38	30	h1-1 h1-2	10 30	h2-15	30		++	++	++	+	++	++	++	++
実施例180	F-122	D-39 E-3	0.5 0.5	h1-6 h1-9	30 20	h2-7 h2-15	5 40	k-12	4	+	++	+	+	+	+	+
実施例181	F-123	D-40	5	h1-3 h1-4 h1-6	15 10 50	h2-8	20		+	++	++	++	+	+	+	+
実施例182	F-124	D-42	10	h1-2 h1-4	20 20	h2-6 h2-15	30 20		+	++	+	+	+	+	+	+
実施例183	F-125	D-50	20	h1-6 h1-8	30 20	h2-1	20	k-11	10	++	+	++	++	+	++	++
実施例184	F-126	D-54	50	h1-12	20	h2-7 h2-13	10 20		++	+	+	++	++	++	++	++
比較例26	G-26	E-1	20	h1-2 h1-4	20 20	h2-6 h2-15	20 20		±	-	±	-	-	-	-	-
比較例27	G-27	E-3	10	h1-6 h1-8	30 20	h2-1	30	k-11	10	++	+	-	+	±	-	-

【0175】

表10の結果から明らかなように、実施例の封止剤組成物は高い硬化性を有し、得られた硬化物(封止剤)中の低分子量成分含有率が低く、硬化物の透明性、耐湿熱黄変性、耐水性が高く、アウトガスの発生が少なく、又耐ヒートサイクル性と耐腐食性が良好であった。一方、比較例の封止剤組成物は硬化性が低く、封止剤中の低分子量成分の残存が多く、封止剤は透明性、耐湿熱黄変性、耐水性、耐アウトガス性、耐ヒートサイクル性と耐腐食性のいずれか2個以上の物性が満足できなかった。

【0176】

実施例185～192と比較例28、29(活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物の調製と評価)

表11記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物(以下はコーティング剤組成物とも称する。)を調製した。コーティング剤組成物を用いて、下記方法によりコート層を作製し、コーティング剤組成物の硬化性、得られたコート層の密着性、耐光黄変性、耐屈曲性、耐薬品性、耐傷性、耐久性、及び低分子量成分含有率を評価し、結果を表11に示した。

【0177】

<硬化性>

前記の接着剤組成物の同様の方法及び評価基準でコーティング剤組成物の硬化性を評価した。

【0178】

<コート層作製>

水平に設置したガラス板上にPETフィルムを密着させ、実施例、比較例のコーティング剤組成物をバーコーターで厚さ5μmに塗工し、窒素雰囲気下、波長385nmのUV-LEDランプにより照度500mW/cm²、積算光量2,000mJ/cm²の紫外線照射を行い、PETフィル

ム上にコート層を作製した。

【0179】

<密着性評価>

ISO 2409に記載のクロスカット法に準拠して、コート層の表面にカッターナイフで切り目を入れ、1mm×1mmのマス目100個作製し、テストピースとした。テストピースの上に市販のセロハンテープを貼りあわせた後に剥離して、テストピース上に残ったマス目の個数を数えて、下記基準により密着性を評価した。

++：100個のマスが残留した。

＋：90個以上99個以下のマスが残留した。

－：残留するマスが89個以下であった。

10

【0180】

<耐光黄変性>

前記硬化性組成物の硬化物の耐光黄変性評価は同様に、UV-LED（波長405nm、照度100mW/cm²、積算光量20,000mJ/cm²）を用いて紫外線をコート層に照射し、コート層の耐光黄変性を評価した。

【0181】

<耐屈曲性>

ISO 1519に記載の円筒形マンドレル法に準じ、コート層が外側になるようにマンドレル(10mmφ)に接触しながら屈曲させた。その後、目視でコート層の観察し、耐屈曲性を下記基準により評価した。

20

++：折り曲げ部の白化も割れもなかった。

＋：折り曲げ部が一部白化した。

±：折り曲げ部が一部割れた。

－：折り曲げ部が割れた。

【0182】

<耐薬品性>

作製したコート層を用い、コート層表面にオレイン酸を直径1cm程度となるように塗布し、23℃にて1時間保持後、中性洗剤にて洗い流し、表面の状態を目視で観察し、耐薬品性を下記基準により評価した。

++：オレイン酸の跡がまったく見られなかった。

30

＋：オレイン酸を塗布した部分にごく薄く白化した跡がわずかに見られた。

±：オレイン酸を塗布した部分が白化し、表面に膨潤が見られた。

－：オレイン酸を塗布した部分がべたつき、表面剥離が見られた。

【0183】

<耐傷性>

室温23℃、湿度50%の環境下、コート層の表面をスチールウール(#0000、加重100g)で10往復削って、コート層表面を目視で観察し、耐傷性を下記基準により評価した。

++：コート層の傷発生が認められなかった。

＋：コート層の一部にわずかな細い傷が認められた。

±：コート層全体に筋状の傷が認められた。

40

－：コート層の剥離が認められた。

【0184】

<耐久性>

前記の接着剤組成物の硬化物の耐久性評価と同様な方法でコート層の耐久性を評価した。

【0185】

<低分子量成分含有率>

光源を波長385nm、照度1,000mW/cm²のUV-LEDランプとし、積算光量10,000mJ/cm²とした以外は、前記硬化性組成物の硬化物中の低分子量成分含有率の評価と同様の方法でコート層の低分子量成分含有率を評価した。

【0186】

50

【表 1 1】

活性エネルギー線硬化性 コーティング剤組成物	光重合開始剤 (D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和化合物 (h2)	質量 (%)	硬化性	密着性	耐光黄変性	耐屈曲性	耐薬品性	耐傷性	耐久性	低分子量成分含有率
実施例185	F-127	D-29	50	h1-1	20	h2-10	30	+	+	+	+	+	+	+
実施例186	F-128	D-37	10	h1-1	30	h2-1 h2-8	40 20	+	+	++	++	+	++	+
実施例187	F-129	D-38	20	h1-1	40	h2-8	40	++	++	+	+	++	++	++
実施例188	F-130	D-39	20	h1-1	20	h2-1 h2-8	40 20	++	+	+	+	+	++	+
実施例189	F-131	D-48 E-2	0.5 0.5	h1-6 h1-10	19 10	h2-1 h2-11	40 30	+	+	++	+	+	+	+
実施例190	F-132	D-50	20	h1-1 h1-16	30 40	h2-2	10	++	++	+	++	++	++	++
実施例191	F-133	D-51	40	h1-4 h1-14	10 35	h2-10	15	++	++	++	++	++	++	++
実施例192	F-134	D-52	50	h1-1	20	h2-1 h2-8	15 15	++	++	+	+	++	++	++
比較例28	G-28	E-1	20	h1-1 h1-16	30 40	h2-2	10	±	-	±	++	±	-	-
比較例29	G-29	E-2	10	h1-1	30	h2-1 h2-8	40 20	±	+	+	+	-	±	-

10

【0 1 8 7】

表11の結果から明らかなように、実施例のコーティング剤組成物は長波長光線に対して高い硬化性を有し、得られた硬化物(コート層)は良好な密着性、耐光黄変性、耐屈曲性、耐薬品性と耐久性を有した。このようなコーティング剤組成物は、車両用、屋内外用コート剤、加飾向けコート剤に適した特性であった。一方、比較例のコーティング剤組成物は長波長光線に対し硬化性が低く、得られたコート層中の低分子量成分が多く残存し、コート層の各種物性が低かった。

20

【0 1 8 8】

実施例193～202と比較例30、31(活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物の調製と評価)

表12記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、Dを含有する硬化性組成物(F)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)及び多官能性不飽和化合物(h2)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物(以下は三次元造形用インク組成物とも称する。)を調製した。三次元造形用インク組成物の粘度と硬化性を評価した。下記造形方法により三次元造形物を作製し、耐硬化収縮性及び造形物中の低分子量成分含有率を評価した。得られ造形物の強度、耐熱性、造形精度、耐光黄変性、耐ブリードアウト性を評価した。これらの評価結果を表12に示す。

30

【0 1 8 9】

<粘度>

ISO 2884-1に準じて、コーンプレート型粘度計(RE550型粘度計)で三次元造形用インク組成物の粘度を測定し、下記基準により評価した。

++：粘度が5mPa・s以上、かつ500mPa・s未満であった。

40

＋：粘度が500mPa・s以上、かつ2,000mPa・s未満であった。

－：粘度が2,000mPa・s以上であった。

【0 1 9 0】

<硬化性>

光源を波長405nm、照度5mW/cm²のUV-LEDランプとした以外は、前記硬化性組成物と同様な方法で三次元造形用インク組成物の硬化性を評価した。

【0 1 9 1】

<造形物の作製>

水平に設置したガラス板上に重剥離フィルムを密着させ、その上に内部サイズが6mm×60mm×60mmのスペーサーを設置した。厚さ0.3mmの層を形成するように、各実施例と

50

比較例の三次元造形用インク組成物をスパーサー内に各々充填した。温度60℃の恒温機に1分間静置した後、UV-LEDランプで紫外線(波長405nm、照度5mW/cm²、積算光量100mJ/cm²)を照射し、硬化させた。スパーサー内の硬化膜(1層目)の上に同様に三次元造形用インク組成物を充填(厚さ0.3mm)して硬化させた。同様な作業を繰り返して行い、計20層の硬化物(6mm×60mm×60mm)を得た。UV-LEDランプで紫外線(波長405nm、照度100mW/cm²、積算光量2,000mJ/cm²)を硬化物に照射し、ポストキュア処理後の造形物を得た。

【0192】

<低分子量成分含有率>

造形物から厚み0.5mmの試験片を削り出し、0.5gを計量した。前記硬化性組成物硬化物の低分子量成分含有率の評価と同様な方法で造形物中低分子量成分含有率を評価した。

10

【0193】

<耐硬化収縮性>

三次元造形用インク組成物の密度はISO 758に準拠してゲイ・リュサック形比重瓶を用いて計測した。造形物の密度はISO 1183-1に準拠して電子比重計(アルファーマラージュ株式会社製のMDS-300)を用いて計測した。下記式により三次元造形用インク組成物の密度と造形物の密度から硬化収縮率を算出し、三次元造形用インク組成物の耐硬化収縮性を下記基準により評価した。硬化収縮率が低い程、耐硬化収縮性が高い。

$$\text{硬化収縮率}(\%) = (D_s - D_l) / D_l \times 100\%$$

(式中、Dsは造形物の密度であり、Dlは三次元造形用インク組成物の密度である。)

20

++：硬化収縮率が6%未満であった。

＋：硬化収縮率が6%以上、かつ7%未満であった。

±：硬化収縮率が7%以上、かつ8%未満であった。

－：硬化収縮率が8%以上であった。

【0194】

<強度>

ISO 48に準じ、造形物のショアド硬度を測定し、三次元造形物の強度を下記基準により評価した。

++：ショアド硬度が60以上であった。

＋：ショアド硬度が40以上、かつ60未満であった。

30

－：ショアド硬度が40未満であった。

【0195】

<耐熱性>

示差走査熱量計(株式会社島津製作所製、DSC-60plus)により造形物のガラス転移温度(Tg)を測定し、造形物の耐熱性を下記基準により評価した。

++：Tgが60℃以上であった。

＋：Tgが40℃以上、かつ60℃未満であった。

－：Tgが40℃未満であった。

【0196】

<造形精度>

40

造形物の側面を目視観察し、又造形物の高さを測定した。これらの結果を組み合わせ、造形精度を下記基準により評価した。

++：高さが6mm±0.1mm未満、かつ、側面に凹凸がなかった。

＋：高さが6mm±0.1mm以上±0.2mm未満、又は、側面に僅かな凹凸があった。

±：高さが6mm±0.2mm以上±0.3mm未満、又は、側面に若干凹凸があった。

－：高さが6mm±0.3mm以上、又は、側面に明らかな凹凸があった。

【0197】

<耐光黄変性>

造形物に紫外線を更に照射(UV-LEDランプ、波長405nm、100mW/cm²、積算光量20,000mJ/cm²)し、前記硬化性組成物硬化物の耐光黄変性と同様に造形物の耐光黄変性を

50

評価した。

【0198】

<耐ブリードアウト性>

温度40℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽に造形物を168時間静置した後、造形物の側面を目視で観察し、インク組成物硬化膜の耐ブリードアウト性と同様に造形物の耐ブリードアウト性を評価した。

【0199】

【表12】

活性エネルギー線 硬化性 三次元造形用 インク組成物		硬化性 組成物(F) or 光重合 開始剤(D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	粘度	硬化 性	低分子 量成分 含有率	耐硬化 収縮性	強度	耐熱 性	造形 精度	耐光 黄変性	耐 フリート アウト
実施例193	F-135	D-31	25	h1-10	25	h2-7 h2-11	10 40	++	++	++	+	++	++	+	++	++
実施例194	F-136	F-18	100					+	++	++	++	++	++	++	++	++
実施例195	F-137	D-33	30	h1-1	30	h2-16	40	++	++	+	++	++	++	++	+	+
実施例196	F-138	D-42	20	h1-1 h1-3	30 5	h2-2 h2-3 h2-16	5 20 20	++	++	++	++	+	+	++	++	++
実施例197	F-139	D-43	20	h1-1 h1-3	30 5	h2-2 h2-3 h2-16	5 20 20	+	++	++	++	++	++	++	++	++
実施例198	F-140	D-44	20	h1-1 h1-3	30 5	h2-2 h2-3 h2-16	5 20 20	++	+	++	++	+	+	++	++	++
実施例199	F-141	D-47	50	h1-1 h1-16	30 20			++	+	++	++	+	+	++	++	++
実施例200	F-142	D-48 E-3	1 1	h1-1	30	h2-1 h2-12	18 50	++	+	+	++	+	+	++	+	++
実施例201	F-143	D-50	30	h1-1 h1-18	30 10	h2-3 h2-10	20 10	+	++	++	++	++	++	++	+	++
実施例202	F-144	D-53	5	h1-1 h1-9	30 10	h2-1 h2-11 h2-12	10 15 30	++	+	++	+	++	+	+	++	++
比較例30	G-30	E-1	25	h1-10	25	h2-7 h2-11	10 40	++	±	-	±	-	-	-	±	-
比較例31	G-31	E-2	5	h1-1 h1-9	30 10	h2-1 h2-11 h2-12	10 15 30	++	+	-	±	±	±	±	+	-

【0200】

表12から明らかなように、実施例の三次元造形用インク組成物は長波長光線に対する硬化性が高く、硬化時の収縮が低く、得られた造形物の造形精度が高かった。又、実施例で得られた造形物は、強度も耐熱性も高く、耐ブリードアウト性と耐光黄変性が良好であった。一方、比較例の三次元造形用インク組成物の硬化性が低く、得られた造形物の造形精度が低かった。比較例の造形物が多く、低分子量成分を含有し、造形物の強度、耐熱性と耐光黄変性が満足できるものではなく、耐ブリードアウト性が特に低かった。

【0201】

実施例203～208と比較例32、33(活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物の調製と評価)

表13記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)、光増感剤(I)、及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物(以下は爪化粧料組成物とも称する。)を調製した。爪化粧料組成物の硬化性、ナイロン基材に対する密着性、得られる硬化膜の表面硬度、表面光沢性、耐光黄変性及び硬化膜中の低分子量成分含有率及びを評価し、結果を表13に示す。

【0202】

<硬化性>

爪化粧料用組成物をナイロン6のテストピース(東レプラスチック精工株式会社製、SHT-N6(NC))上にセパレーターを用い、膜厚が100μmとなるように塗布した。ジェルネイル

用UV-LEDランプ(ビューティーネイラー製、波長405nm、出力48W)により紫外線照射を行い、硬化膜を作製した。硬化膜の表面に触れた際のタックがなくなる時間を測って、硬化性を下記基準により評価した。タックがなくなるまでに必要の時間が短い程、硬化性が高い。

++：1分未満でタックがなくなった。

＋：1分以上、3分未満でタックがなくなった。

±：3分以上、10分未満でタックがなくなった。

－：10分以上でもタックがなくならなかった。

【0203】

<密着性>

爪化粧料用組成物を用いて、硬化性評価と同様にナイロン基材上に塗布し、同様にジェルネイル用UV-LEDランプを用いて、3分間照射により硬化膜を作製した。ISO 2409に準拠し、コーティング剤組成物のコート層密着性評価と同様に得られた硬化膜の密着性を評価した。

【0204】

<表面硬度>

密着性評価と同様に硬化膜を作製し、膜の表面を硬度HBの鉛筆で750gの荷重を45°の角度で押し当てて引き、目視で膜表面の変化を確認し、表面硬度を下記基準により評価した。膜表面に傷、剥離の発生が少ない程、表面硬度が高い。

＋：傷も剥離も発生しなかった。

±：剥離は発生しなかったが、傷が発生した。

－：剥離が発生した。

【0205】

<表面光沢性>

密着性評価と同様に硬化膜を作製し、温度40℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽中に24時間静置した。その後、膜表面の光沢を目視で観察し、硬化膜の表面光沢性を下記基準により評価した。

＋：光沢があった。

±：光の反射は確認できたが、曇り箇所があった。

－：光の反射が確認できず、光沢がなかった。

【0206】

<低分子量成分含有率>

密着性評価と同様に硬化膜を作製し、得られた硬化膜を有するナイロン6のテストピースを用いて、接着剤組成物の硬化物(接着層)の低分子量成分含有率の評価と同様に硬化膜中の低分子量成分含有率を評価した。

【0207】

<耐光黄変性>

密着性評価と同様に硬化膜を作製し、キセノンフェードメーターにセットし、強度70mW/cm²の紫外線を120時間照射した。その後、硬化膜の変色を目視で観察し、耐光黄変性を下記基準により評価した。

++：黄変が全く確認されなかった。

＋：黄変がごく僅かに確認された。

±：黄変が確認された。

－：明らかな黄変が確認された。

【0208】

10

20

30

40

50

【表 13】

活性エネルギー線硬化性 爪化粧料用組成物		光重合 開始剤 (D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	光増感剤 (I) その他 (k)	質量 (%)	硬化 性	密着 性	表面 硬度	表面 光沢性	低分子 量成分 含有率	耐光 黄変性
実施例203	F-145	D-28 E-3	1 1	h1-6	18	h2-3 h2-16	40 40			+	+	+	+	+	+
実施例204	F-146	D-40	10	h1-1 h1-2 h1-4	20 20 10	h2-3	35	k-1	5	+	+	+	+	+	++
実施例205	F-147	D-45	40	h1-1 h1-15	20 15	h2-5	15	I-1	10	++	++	+	+	++	+
実施例206	F-148	D-46	45	h1-1 h1-2 h1-4	20 20 10			k-1	5	++	++	+	+	++	+
実施例207	F-149	D-53	10	h1-2	25	h2-11 h2-16	40 20	k-1	5	++	++	+	+	++	++
実施例208	F-150	D-54	50	h1-1 h1-15	20 15	h2-5	15			+	++	+	+	++	+
比較例32	G-32	E-1	10	h1-1 h1-2 h1-4	20 20 10	h2-3	35	k-1	5	±	±	-	±	-	±
比較例33	G-33	E-2	10	h1-2	25	h2-11 h2-16	40 20	k-1	5	±	+	±	-	-	+

【0209】

表13の結果から明らかなように、実施例の爪化粧料組成物はジェルネイル用UVランプに対して高い硬化性を有し、得られた硬化膜がナイロン基材(タンパク質主成分である爪と同様に多数のアミド結合を有する材料)に対する密着性が高かった。このような爪化粧料組成物は爪に直接塗布するベースジェル用ジェルネイルとして好適に使用できることが分かった。又、硬化膜中の低分子量成分含有率が低く、安全性が確保できた。硬化膜の表面光沢性、表面硬度と耐光黄変性が良好で、トップコート用ジェルネイルとして好適に使用できる。一方、比較例の爪化粧料組成物は硬化性が低く、得られた硬化膜中に多くの低分子量成分が含有し、硬化膜の密着性、表面硬度、表面光沢性と耐光黄変性が低かった。

【0210】

実施例209～214と比較例34～36(活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物の調製と評価)

表14記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)及び市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物(以下は歯科用材料組成物とも称する。)を調製した。歯科用材料組成物の溶解性(分散性)、保存安定性と硬化性を評価した。歯科用材料組成物を硬化して硬化物を得、硬化物中の低分子量成分含有率、硬度、表面平滑性及び曲げ強度を評価し、結果を表14に示す。

【0211】

<溶解性(分散性)>

歯科用材料組成物の状態を目視で観察し、溶解性(分散性)を下記基準により評価した。

＋：得られた組成物が均一な状態であった。

±：得られた組成物がわずかに不均一な状態が見られた。

－：得られた組成物が不均一な状態であった。

【0212】

<保存安定性>

歯科用材料組成物を遮光性スクリー管に入れ、蓋を閉め、40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件で保管した。保管後の組成物の溶解又は分散状態を確認し、保存安定性を下記基準により評価した。

＋：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件は共に保管後の状態変化がなかった。

±：40℃で1ヶ月又は80℃で2週間の何れか一条件は保管後の状態変化が確認された。

－：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件は共に保管後の状態変化が確認された。

【0213】

＜硬化性＞

中心に直径6mmの孔を有するポリテトラフルオロエチレン製のモールド(20mm×20mm×10mm)に歯科用材料組成物を充填し、ポリプロピレンフィルムで圧接した。紫外線(波長405nm、照度50mW/cm²)を30秒間照射し、ポリプロピレンフィルムを剥がして硬化物を手で触って、硬化性を下記基準により評価した。

++：べたつきが全くなかった。

＋：若干のべたつきがあったが、表面に指の跡が残らなかった。

±：べとつきがあり、表面に指の跡が残った。

－：べとつきがひどく、表面に指が貼りついた。

10

【0214】

＜低分子量成分含有率＞

硬化性評価で得られた硬化物を用いて、硬化性組成物の低分子量成分含有率の評価と同様に歯科用材料組成物硬化物の低分子量成分含有率を評価した。

【0215】

＜硬度＞

硬化性評価で得られた硬化物の表面をバフ研磨し、微小硬度計(株式会社松沢精機製、DMH-2)により、温度23℃で100gf、20秒荷重印加の条件でヌーブ硬度を測定し、硬度を下記基準により評価した。

++：ヌーブ硬度が200KHN以上であった。

20

＋：ヌーブ硬度が70KHN以上、かつ200KHN未満であった。

－：ヌーブ硬度が70KHN未満であった。

【0216】

＜表面平滑性＞

硬化性評価で得られた硬化物の表面を目視で観察し、表面平滑性を下記基準により評価した。

++：表面が平滑で、光沢があった。

＋：表面がほぼ平滑で、僅かな曇り又は凹凸が見られた。

±：表面が全体的に曇って、凹凸又は粒状なものが少々確認された。

－：表面が全体的に曇って、粒状なものに覆われていた。

30

【0217】

＜曲げ強度＞

水平に設置したガラス板上に重剥離フィルムを密着させ、その上にポリテトラフルオロエチレン製のスペーサー(2mm×2mm×25mm)を設置し、歯科用材料組成物を充填した。気泡を噛まないように軽剥離フィルムをスペーサーの液面にかぶせ、UV-LEDランプで紫外線を照射した(波長405nm、照度50mW/cm²、積算光量1,500mJ/cm²)。その後、両面の剥離フィルムを剥がして、硬化物をスペーサーから取り出し試験体とした。試験体は37℃、24時間水中に浸漬した後、万能試験機で曲げ試験を行った。試験条件はISO 4049に準拠し、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分であった。曲げ強度を下記基準により評価した。

40

++：曲げ強度が100MPa以上であった。

＋：曲げ強度が90MPa以上かつ100MPa未満であった。

±：曲げ強度が80MPa以上かつ90MPa未満であった。

－：曲げ強度が80MPa未満であった。

【0218】

【表 1 4】

活性エネルギー線硬化性 歯科用材料組成物		光重合 開始剤 (D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	その他 (k)	質量 (%)	溶解性 (分散性)	保存 安定性	硬化 性	低分子 量成分 含有率	硬度	表面 平滑性	曲げ 強度
実施例209	F-151	D-23 E-4	0.5 9.5	h1-6 h1-19	20 10	h2-17	50	k-11	10	+	+	+	++	++	+	++
実施例210	F-152	D-38	40	h1-3 h1-8	20 10	h2-15	20	k-11	10	+	+	++	++	+	++	+
実施例211	F-153	D-43	10	h1-8 h1-14 h1-19	10 35 10	h2-18	30	k-12	5	+	+	++	++	++	+	+
実施例212	F-154	D-39 D-52	5 5	h1-3	20	h2-6 h2-15	30 30	k-11	10	+	+	+	++	++	+	+
実施例213	F-155	D-48	50			h2-3 h2-19	25 20	k-12	5	+	+	++	++	++	+	++
実施例214	F-156	D-54	20			h2-17 h2-19	50 27	k-9	3	+	+	++	++	++	+	++
比較例34	G-34	E-1	20			h2-17 h2-19	50 20	k-12	10	-	-	±	-	-	-	-
比較例35	G-35	E-2	10	h1-8 h1-14 h1-19	10 35 10	h2-18	30	k-12	5	±	±	±	-	+	±	-
比較例36	G-36	E-3	10	h1-3	20	h2-6 h2-15	30 30	k-11	10	-	-	++	-	+	+	±

10

【0 2 1 9】

表14の結果から明らかなように、実施例の歯科用材料組成物は高い溶解性又は分散性を有し、硬化性と保存安定性が高かった。得られた硬化物中の低分子量成分の含有率が低く、歯科用材料として安全性に優れた。又、硬化物の硬度も曲げ強度も高く、表面平滑性が良好であった。一方、比較例の歯科用材料組成物は硬化性が低く、溶解性も保存安定性も不十分であった。又硬化物中の低分子量成分含有率が高く、安全性に懸念があった。硬化物の表面平滑性、硬度と曲げ強度は低かった。本開示の歯科用材料組成物は歯科修復用材料(歯冠用コンポジットレジン、齲蝕窩洞充填用コンポジットレジン、支台築造用コンポジットレジン、充填修復用コンポジットレジン)、義歯床用レジン、合着用レジン、合着用材料(レジンセメント、レジン添加型グラスアイオノマーセメント)、歯科用接着材(歯列矯正用接着材、窩洞塗布用接着材)、義歯床用裏装材、印象材、歯科用仮封材、歯牙裂溝封鎖材、CAD/CAM用レジンプロック、テンポラリークラウン、人工歯材料として好適に使用できる。

20

30

【0 2 2 0】

実施例215～220と比較例37、38(活性エネルギー線硬化型感光性組成物の調製と評価)

表15記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)、熱重合開始剤(J)、溶剤(c)及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化型感光性組成物(以下は感光性組成物とも称する。)を調製した。感光性組成物を用いて、下記方法で感光性樹脂を製造し、得られた感光性樹脂の感度(硬化性)と保存安定性を評価した。又、感光性組成物からパターン硬化物を製造し、得られた硬化物のパターン形成性、硬化物の低分子量成分含有率を評価した。これらの結果を表15に示す。

40

【0 2 2 1】

<感光性樹脂の製造>

実施例と比較例の感光性組成物を用いて、回転塗布機により膜厚15 μmとなるように塗布し、オーブンで3分間乾燥させた。その後、紫外線を3分間照射(波長405nm、照度0.5 mW/cm²、積算光量90mJ/cm²)し、感光性樹脂(硬化物)を得た。熱重合開始剤(J)を含有しない感光性組成物の乾燥は80℃で行った。熱重合開始剤(J)を含有する感光性組成物の乾燥は40℃で行い、紫外線を照射後130℃のオーブンで30分間の熱処理を行った。

【0 2 2 2】

<感度>

感光性樹脂を手で触って、感度を下記基準により評価した。

50

++：べたつきが全くなかった。

＋：若干のべたつきがあったが、表面に指の跡が残らなかった。

±：べとつきがあり、表面に指の跡が残った。

－：べとつきがひどく、表面に指が貼りついた。

【0223】

<保存安定性>

温度40℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽中に感光性樹脂を168時間静置し、感光性樹脂表面を目視で観察し、保存安定性を下記基準により評価した。ブリードアウトが少ない程、保存安定性が高い。

++：ブリードアウトが全く認められなかった。

＋：ブリードアウトが僅かに認められた。

－：ブリードアウトが激しく認められた。

【0224】

<低分子量成分含有率>

感光性樹脂からサイズ5cm²の試験片3枚を切り取り、130℃で30分間乾燥させた。その後、硬化性組成物硬化物の低分子量成分含有率の評価と同様に感光性樹脂(感光性組成物の硬化物)の低分子量成分含有率を評価した。

【0225】

<パターン硬化物の製造>

ネガ型フォトリソマスク(パターンマスク)を使用し、感光性樹脂の製造と同様に実施例と比較例の感光性組成物の硬化物を製造した。その後、硬化物からネガ型フォトリソマスクを取り除き、シクロペンタノンで未露光部分を除去し、パターン硬化物を得た。

【0226】

<パターン形成性>

パターン硬化物のパターン形成性を下記基準により評価した。

++：パターンの歪みもエッジ部分の欠けもなかった。

＋：パターンの歪みがなく、エッジ部分の欠けが僅かにあった。

±：パターンの歪みが僅かにあって、エッジ部分の欠けがあった。

－：パターンの歪みも、エッジ部分の欠けもあった。

【0227】

【表15】

活性エネルギー線 硬化性 感光性組成物		光重合 開始剤 (D),(E)	質量 (%)	熱重合 開始剤 (J)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	溶剤 (c)	質量 (%)	その他 (k)	質量 (%)	感度	パター ン形成 性	低分子 量成分 含有率	保存安 定性
実施例215	F-157	D-37	12			h2-2	27	c-5	55	k-13	6	+	+	++	++
実施例216	F-158	D-38	30	J-1	2	h2-7	18	c-1	45	k-10	5	+	+	++	++
実施例217	F-159	D-43 E-5	1 1			h2-7 h2-15	30 10	c-5	55	k-10	3	+	+	+	+
実施例218	F-160	D-45	8	J-1	5	h2-10	13	c-3	70	k-13	4	++	++	++	++
実施例219	F-161	D-48	0.5	J-1	2.5	h2-8 h2-15	17 20	c-1	60			++	++	++	++
実施例220	F-162	D-52	50					c-5	50			++	+	++	++
比較例37	G-37	E-1	12			h2-2	27	c-5	55	k-13	6	+	+	-	-
比較例38	G-38	E-2	8	J-1	5	h2-10	13	c-3	70	k-13	4	++	++	-	-

【0228】

表15の結果から明らかなように、実施例の感光性組成物は高い硬化性(感度)を有し、それを硬化して得られる硬化物(感光性樹脂)の保存安定性が高く、低分子量成分含有率が低かった。又、パターンマスクを用いて得られた実施例のパターン硬化物は優れるパターン

形成性を有した。一方、比較例の感光性組成物は感度が低く、それから得られた硬化物は低分子量成分の含有率が高く、保存安定性が低かった。又、パターンマスクを用いて得られた比較例のパターン硬化物のパターン形成性が悪かった。

【0229】

実施例221～227と比較例39、40(活性エネルギー線硬化性ハイドロゲル組成物の調製と評価)

表16記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)、イオン交換水及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性ハイドロゲル組成物(以下はハイドロゲル組成物とも称する。)を調製した。ハイドロゲル組成物の相溶性、硬化性を評価し、又得られた硬化物(ハイドロゲル)の外観及び低分子量成分含有率を評価し、結果を表16に示す。

【0230】

<相溶性>

調整したハイドロゲル組成物を、前記活性エネルギー線硬化性組成物の相溶性評価と同様の方法及び評価基準で評価した。

【0231】

<硬化性>

バーコーターを用いて、膜厚が20μmとなるようにハイドロゲル組成物をPETフィルム上に塗布した。下記7)～9)の条件で紫外線を照射して塗膜を硬化させ、硬化物に触れて下記基準により硬化性を評価した。

7)高圧水銀ランプ：波長200～450nm、照度100mW/cm²、1,000mJ/cm²

8)UV-LEDランプ：波長385nm、照度100mW/cm²、1,000mJ/cm²

9)UV-LEDランプ：波長405nm、照度100mW/cm²、1,000mJ/cm²

++：全体的にゲルを形成し、かつやや硬い状態であった。

＋：全体的にゲルを形成し、かつやや柔らかい状態であった。

±：部分的ゲルを形成した。

－：ゲルが形成されなかった。

【0232】

<硬化物外観>

紫外線照射条件9)の硬化性評価で得られた硬化物の外観を目視で観察し、下記基準により評価した。

＋：濁りも相分離もなかった。

±：相分離はないが、濁りがあった。

－：濁りも相分離もあった。

【0233】

<低分子量成分含有率>

紫外線照射条件を9)の硬化性評価で得られた硬化物を用いて、前記硬化性組成物硬化物の低分子量成分含有率の評価と同様に硬化物(ハイドロゲル)低分子量成分含有率(水を除く)評価した。

【0234】

10

20

30

40

50

【表 16】

活性エネルギー線硬化性 ハイドロゲル組成物		光重合 開始剤 (D),(E)	質量 (%)	単官能 不飽和 化合物 (h1)	質量 (%)	多官能 不飽和 化合物 (h2)	質量 (%)	その他 (k)	質量 (%)	イオン 交換水 質量 (%)	相 溶性	硬化性 (波長nm)			硬化物 外観	低分子 量成分 含有率
												高圧 水銀	LED 385	LED 405		
実施例221	F-163	D-9 D-15	4 1	h1-1	52	h2-5	5	k-14	3	35	+	++	++	+	+	++
実施例222	F-164	D-10	0.5	h1-8	40	h2-18	9.5			50	+	+	+	+	+	+
実施例223	F-165	D-20	10	h1-1 h1-11	30 15	h2-5	5			40	+	++	++	++	+	++
実施例224	F-166	D-4 E-7	1 1	h1-8	25	h2-18	3			70	+	++	++	++	+	+
実施例225	F-167	D-26	50	h1-1	29	h2-12	1			20	+	++	++	++	++	++
実施例226	F-168	D-27	5	h1-1	60	h2-5	5	k-14	3	27	+	++	++	+	+	++
実施例227	F-169	D-40	10	h1-1	60	h2-5	5	k-14	3	22	+	++	++	++	+	++
比較例39	G-39	E-2	5	h1-1	52	h2-5	5	k-14	3	35	±	++	+	+	-	-
比較例40	G-40	E-7	10	h1-1 h1-11	30 15	h2-5	5			40	±	++	±	-	*3	*3

(*3)硬化物が得られず、評価は未実施。

【0235】

表16の結果から明らかなように、実施例のハイドロゲル組成物は水溶性又は親水性のアクロイルモルフォリン(h1-1)、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(h1-7)又はN-ビニルピロリドン(h1-11)及び水を含む、良好な相溶性を示し、水溶液状態であった。実施例のハイドロゲル組成物は高い硬化性を有し、それを硬化して得られる硬化物は全体的にゲルが形成された(ハイドロゲル)。又、硬化物(ハイドロゲル)の低分子量成分含有率が低く、安全性が高かった。このようなハイドロゲルは衛生材料、医療材料として好適に使用できる。一方、比較例のハイドロゲル組成物は相溶性も硬化性も低く、紫外線を照射しても均一なハイドロゲルを形成できず、低分子量成分含有率の評価はできなかった。又、部分的にハイドロゲルを形成した比較例はハイドロゲルの低分子量成分含有率が高かった。

【0236】

実施例228～234と比較例41、42(活性エネルギー線硬化性水性組成物の調製と評価)

表17記載の比例に準じ(固形分換算)、ベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)、市販の光重合開始剤(E)、単官能性不飽和化合物(h1)、多官能性不飽和化合物(h2)、イオン交換水及びその他の成分(k)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性水性組成物(以下は水性組成物とも称する。)を調製した。水性組成物の分散性、硬化性を評価し、又得られた硬化物の外観及び低分子量成分含有率を評価し、結果を表17に示す。

【0237】

<分散性>

40℃の恒温槽中に水性組成物を24時間静置した後、水性組成物の状態を目視で観察し、分散性を下記基準により評価した。

- ＋：水性組成物が安定した均一なエマルジョンであった。
- ±：水性組成物が部分的に凝集し、不均一なエマルジョンであった。
- －：水性組成物が相分離した。

【0238】

<硬化性>

前記硬化性組成物の硬化性評価と同様の方法で水性組成物の塗膜を作製し、80℃で5分間乾燥した後、紫外線照射を行い、硬化性を評価した。

【0239】

<硬化物外観>

紫外線照射条件3)の硬化性評価で得られた硬化物を目視で観察し、硬化物外観を以下の基準により評価した。

10

20

30

40

50

＋：硬化物は濁りも相分離もなかった。
±：硬化物は濁りがあった。
－：硬化物が相分離していた。

【0240】

<低分子量成分含有率>

紫外線照射条件3)の硬化性評価で得られた硬化物を用いて、前記硬化性組成物の低分子量成分含有率の評価と同様に水性組成物硬化物の低分子量成分含有率を評価した。

【0241】

【表17】

活性エネルギー線硬化性水性組成物	光重合開始剤(D),(E)	質量(%)	単官能不飽和化合物(h1)	質量(%)	多官能不飽和化合物(h2)	質量(%)	その他(k)	質量(%)	イオン交換水質量(%)	分散性	硬化性(波長nm)			硬化物外観	低分子量成分含有率
											高圧水銀	LED385	LED405		
実施例228	F-170	D-9	2	h1-12	40	h2-5	17	k-14	1	40	+	++	++	+	+
実施例229	F-171	D-24	5	h1-2 h1-7	20 20	h2-1	5	/	/	50	+	++	++	++	+
実施例230	F-172	D-40	10	h1-10	20	h2-8	5	k-15	5	60	+	++	+	+	+
実施例231	F-173	D-43	10	h1-6 h1-9	15 20	h2-8	3	k-14	2	50	+	++	++	++	+
実施例232	F-174	D-48 E-7	0.5 1.5	h1-10 h1-12	30 10	h2-10	8	/	/	50	+	+	+	+	+
実施例233	F-175	D-35	15	h1-13	14.5	/	/	k-15	0.5	70	+	++	++	++	+
実施例234	F-176	D-49	40	h1-10	10	/	/	k-14	2	48	+	++	++	++	+
比較例41	G-41	E-1	10	h1-10	20	h2-8	5	k-15	5	60	±	+	+	-	*3
比較例42	G-42	E-2	2	h1-12	40	h2-5	17	k-14	1	40	+	++	+	±	-

(*3)硬化物が得られず、評価は未実施。

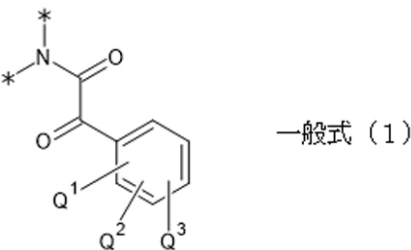
【0242】

表17の結果から明らかなように、実施例の水性組成物は分散性が良く、良好なエマルション状態を保つことができ、長波長光線を用いても硬化性が高かった。得られた硬化物は低分子量成分の含有率の低かった。一方、比較例の水性組成物は分散性も硬化性も低く、得られた硬化物には多くの低分子量成分を含有した。

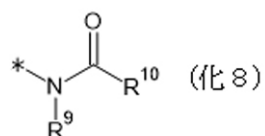
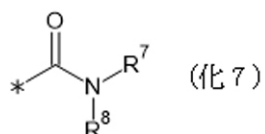
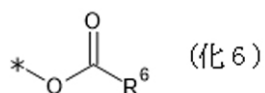
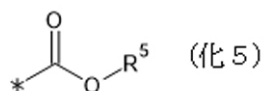
【0243】

本開示は、以下の内容を含有する。

(1)一般式(1)で示されるベンゾイルギ酸アミド基を有するベンゾイルギ酸アミド誘導体。



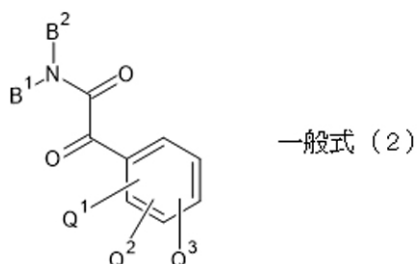
式中、Q¹～Q³は互いに独立に、水素原子、式(化2)～(化8)で示される置換基、ハロゲン基、ニトリル基を表し、2位～6位の任意の位置に結合される。



$\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18の環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基を表し、

*は結合位置である。

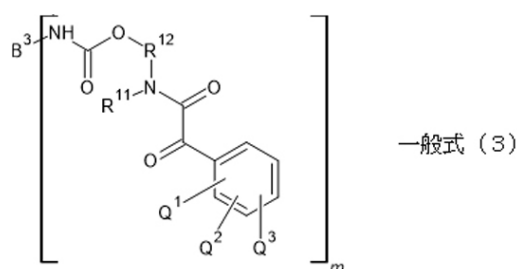
(2)ベンゾイルギ酸アミド誘導体は一般式(2)～一般式(4)のいずれか1種の一般式で示される少なくとも1種の化合物である前記(1)に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。



式中、 $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

B^1 は水素原子、水酸基、アミノ基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基、イミド基、エチレン性不飽和基又はベンゾイルギ酸アミド基を有してもよい1価の有機基を表し、

B^2 は水酸基、アミノ基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、シロキサン基、エチレン性不飽和基又はベンゾイルギ酸アミド基を有してもよい1価の有機基を表す。

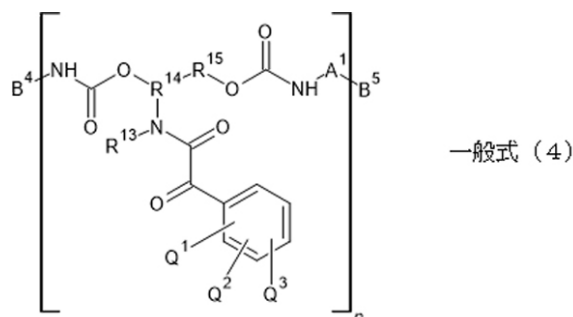


式中、 $Q^1 \sim Q^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

B^3 はエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよい m 価の有機基を表し、

R^{11} は水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基、炭素数6～8のアリール基を表し、

R^{12} は炭素数1～18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～18の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6～8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基を表し
 m は1～10の整数を表す。



式中、 $Q^1 \sim Q^3$ は一般式(1)に記載される定義と同じ、

A^1 はエーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよい2価の有機基を表し、

B^4 、 B^5 は互いに独立にエチレン性不飽和基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、ウレタン基、チオウレタン基、イソシアヌレート基、アロファネート基、ウレア基、シロキサン基、アミド基又はイミド基を有してもよく、 B^4 、 B^5 のいずれか一方又は両方がエチレン性不飽和結合を1個以上含む1価の有機基を表し、

R^{13} は水素原子、炭素数1～18の直鎖アルキル基、炭素数2～18の直鎖アルケニル基、炭素数3～18の分岐アルキル基、炭素数3～18の分岐アルケニル基、炭素数3～18環状アルキル基、炭素数3～18の環状アルケニル基、炭素数6～8のアリール基を表し、

R^{14} は炭素数1～8の直鎖状飽和の3価の炭化水素基、炭素数2～8の直鎖状不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3～8の分岐状飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の3価の炭化水素基、炭素数6～8の3価の芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された3価の有機基を表し、

R^{15} は炭素数1～18の直鎖状飽和の2価の炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8の分岐状飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数3～8脂環式飽和又は不飽和の2価の炭化水素基、炭素数6～8の2価の芳香族炭化水素基、又はこれ

らの炭化水素基の任意の炭素原子或いは水素原子のいずれか1個以上の原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、水酸基、チオール基、アミン基に置換された2価の有機基を表し、 n は1～100の整数を表す。

(3)一般式(1)で示されるベンゾイルギ酸アミド基の $Q^1 \sim Q^3$ が互いに独立に水素原子、式(化3)で示す置換基、式(化6)で示す置換基である、前記(1)又は(2)に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(4)分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合を有し、エチレン性不飽和結合は(メタ)アクリレート基、(メタ)アクリルアミド基、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、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上の基である前記(1)～(3)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

10

(5)エチレン性不飽和結合はアクリレート基又はアクリルアミド基である前記(2)～(4)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(6)分子内に1個以上のウレタン基を有し、ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数が3～20である前記(2)～(5)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(7)分子内に1個以上のウレタン基を有し、ベンゾイルギ酸アミド基の窒素原子と直近のウレタン基の窒素原子の間に直接連結する原子の数が4～10である前記(2)～(6)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(8)一般式(3)で示されるベンゾイルギ酸アミド誘導体の m が1～4の整数である前記(2)～(7)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

20

(9)一般式(4)で示されるベンゾイルギ酸アミド誘導体の n が2～50の整数である前記(2)～(8)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(10)一般式(3)で示されるベンゾイルギ酸アミド誘導体のウレタン基の数(合計)とベンゾイルギ酸アミド基の数(合計)の比は0.5～10.0である前記(2)～(9)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(11)一般式(4)で示されるベンゾイルギ酸アミド誘導体のウレタン基の数(合計)とベンゾイルギ酸アミド基の数(合計)の比は2.0～15.0である前記(2)～(10)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(12)光重合開始剤である前記(1)～(11)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

30

(13)一般式(1)で示されるベンゾイルギ酸アミド基がベンゾイルギ酸モノ置換アミドで示される前記(12)に記載の光重合開始剤。

(14)光ラジカル重合の光増感剤及び／又は光イオン重合の光増感剤である前記(1)～(11)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体。

(15)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

(16)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物。

(17)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

40

(18)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物。

(19)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性封止剤組成物。

(20)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化型感光性組成物。

(21)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物。

(22)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有す

50

る活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物。

(23)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物。

(24)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性水性組成物。

(25)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性インクジェットインク組成物。

(26)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性エラストマー組成物。

(27)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性加飾シート用樹脂組成物。

(28)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性建築用塗料組成物。

(29)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性医療機器表面コーティング剤組成物。

(30)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物。

(31)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性フレキシインク組成物。

(32)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性オフセットインク組成物。

(33)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性スクリーンインク組成物。

(34)前記(1)～(12)と(14)のいずれか一項に記載のベンゾイルギ酸アミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性自己修復材料用樹脂組成物。

【産業上利用可能性】

【0244】

以上説明してきたように、本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は波長360～420nmの長波長紫外線を含む様々な波長の紫外線に対して高い硬化性を示し、特に385nm、395nm、405nmのUV-LEDランプを用いても、高い光重合開始性、光増感性と硬化性を示した。又、分子中にウレタン基、エチレン性不飽和基を含有することによりDのこれらの個性能、効果が一層向上される。特にエチレン性不飽和基を有するDを含有することにより得られる硬化物中の低分子量成分が極めて少なく、安全性も各種材料に対する密着性も高く、表面硬度、耐光黄変性、耐久性、透明性等の種々の物性も良好であった。本開示のベンゾイルギ酸アミド誘導体(D)は、活性エネルギー線硬化性インキ組成物、活性エネルギー線硬化性インクジェットインク組成物、活性エネルギー線硬化性フレキシインク組成物、活性エネルギー線硬化性オフセットインク組成物、活性エネルギー線硬化性スクリーンインク組成物、活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、活性エネルギー線硬化性封止剤組成物、活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物、活性エネルギー線硬化性加飾シート用樹脂組成物、活性エネルギー線硬化性エラストマー組成物、活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物、活性エネルギー線硬化性車両用コーティング剤組成物、活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物、活性エネルギー線硬化性自己修復材料用樹脂組成物、活性エネルギー線硬化性建築用塗料組成物、船底塗料、防曇材料、防汚塗料等の各種コーティング分野に用いられる活性エネルギー線硬化性組成物、医療機器表面コーティング分野に用いられる活性エネルギー線硬化性組成物、活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物、活性エネルギー線硬化性感光性組成物、活性エネルギー線硬化性ハイドロゲル組成物、活性エネルギー線硬化性水分散組成物として好適に使用できる。又、得られたハイドロゲル組成物と水性組成物は、高吸水性樹脂、紙おむつ、ソフトコンタクトレンズ等の衛生分野、医療機器表面コーティングと人工臓器等の医療分野、土壌改良剤等の土木・建築分野、保水

10

20

30

40

50

材料等の農業分野、衝撃吸収材料等多種多様な分野材料としても好適に使用することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 201/00 (2006.01)	C 0 9 J 201/00	
C 0 7 D 303/30 (2006.01)	C 0 7 D 303/30	
C 0 7 D 405/12 (2006.01)	C 0 7 D 405/12	
C 0 7 D 303/22 (2006.01)	C 0 7 D 303/22	
C 0 7 D 251/34 (2006.01)	C 0 7 D 251/34	D
C 0 7 D 211/22 (2006.01)	C 0 7 D 211/22	
C 0 7 D 207/452 (2006.01)	C 0 7 D 207/452	
A 6 1 Q 3/02 (2006.01)	A 6 1 Q 3/02	
A 6 1 K 8/42 (2006.01)	A 6 1 K 8/42	
A 6 1 K 8/49 (2006.01)	A 6 1 K 8/49	
A 6 1 K 6/62 (2020.01)	A 6 1 K 6/62	
A 6 1 K 6/80 (2020.01)	A 6 1 K 6/80	
C 0 8 F 2/50 (2006.01)	C 0 8 F 2/50	
C 0 8 F 4/00 (2006.01)	C 0 8 F 4/00	
C 0 8 F 20/60 (2006.01)	C 0 8 F 20/60	
C 0 8 G 65/10 (2006.01)	C 0 8 G 65/10	
G 0 3 F 7/031(2006.01)	G 0 3 F 7/031	

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 米国特許第04118298 (US, A)
特開平10-182781 (JP, A)
Chinese Chemical Letters, 2015年, 26(1), 21-25
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 7 C
C A p l u s (STN)
R E G I S T R Y (STN)