

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4607882号  
(P4607882)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 2/50 (2006.01)

C O 8 F 2/50

C O 8 F 20/00 (2006.01)

C O 8 F 20/00 5 1 0

C O 7 C 313/04 (2006.01)

C O 7 C 313/04

C O 7 C 211/63 (2006.01)

C O 7 C 211/63

請求項の数 3 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2006-527984 (P2006-527984)  
 (86) (22) 出願日 平成16年8月5日(2004.8.5)  
 (65) 公表番号 特表2007-506834 (P2007-506834A)  
 (43) 公表日 平成19年3月22日(2007.3.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/025245  
 (87) 国際公開番号 W02005/035590  
 (87) 国際公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)  
 審査請求日 平成19年8月2日(2007.8.2)  
 (31) 優先権主張番号 10/672, 762  
 (32) 優先日 平成15年9月26日(2003.9.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

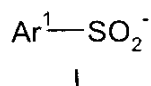
(54) 【発明の名称】 重合反応のための開始剤系におけるアリールスルフィン酸塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



(式中、 $\text{Ar}^1$ は、置換フェニル、非置換もしくは置換 $\text{C}_{7-30}$ アリール、または非置換もしくは置換 $\text{C}_{3-30}$ ヘテロアリールであり、前記置換 $\text{Ar}^1$ が、電子吸引基であるか、または電子供与基と組み合わされた電子吸引基である置換基を有する)のアニオンを有し、かつ少なくとも1つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを有するカチオンを有するアリールスルフィン酸塩を含む電子供与体であって、銀/硝酸銀参照電極に対して0.0~+0.4ボルトのN,N-ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有する電子供与体;および

銀/硝酸銀参照電極に対して+0.4~-1.0ボルトのN,N-ジメチルホルムアミド中における還元電位を有し、ジアリールヨードニウム塩、ヘキサアリールビスイミジゾール又はそれらの組み合わせである電子受容体;

を含む組成物。

【請求項 2】

光重合性組成物がゲル化または硬化するまで、光重合性組成物に化学線を照射することを含む光重合方法であって、前記光重合性組成物が：

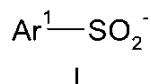
エチレン性不飽和モノマー；

範囲 250 ~ 1000 ナノメートルの波長の化学線を吸収することができる増感化合物；

銀 / 硝酸銀参照電極に対して 0 . 0 ~ + 0 . 4 ボルトの N , N - ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有する電子供与体であって、式 I

【化 2】

10



( 式中、 $\text{Ar}^1$  は、置換フェニル、非置換もしくは置換  $\text{C}_{7-30}$  アリール、または非置換もしくは置換  $\text{C}_{3-30}$  ヘテロアリールであり、前記置換  $\text{Ar}^1$  が、電子吸引基であるか、または電子供与基と組み合わされた電子吸引基である置換基を有する) のアニオンを有し、かつ少なくとも 1 つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを含むカチオンを有するアリールスルフィン酸塩を含む電子供与体；および

20

銀 / 硝酸銀参照電極に対して + 0 . 4 ~ - 1 . 0 ボルトの N , N - ジメチルホルムアミド中における還元電位を有する電子受容体であって、アルコールまたはエチレン性不飽和モノマーに溶解した場合に無色であり、ヨードニウム塩、ヘキサアリールビスイミジゾール又はそれらの組み合わせである電子受容体；を含む、光重合方法。

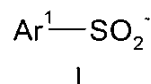
【請求項 3】

エチレン性不飽和モノマー；

銀 / 硝酸銀参照電極に対して 0 . 0 ~ + 0 . 4 ボルトの N , N - ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有する電子供与体であって、式 I

30

【化 3】



( 式中、 $\text{Ar}^1$  は、置換フェニル、非置換もしくは置換  $\text{C}_{7-30}$  アリール、または非置換もしくは置換  $\text{C}_{3-30}$  ヘテロアリールであり、前記置換  $\text{Ar}^1$  が、電子吸引基であるか、または電子供与基と組み合わされた電子吸引基である置換基を有する) のアニオンを有し、かつ少なくとも 1 つの炭素原子および正に荷電したリン原子を有するかまたは正に荷電した窒素原子を有する 4 ~ 12 員複素環式基を有するカチオンを有するアリールスルフィン酸塩を含む電子供与体；

40

銀 / 硝酸銀参照電極に対して + 0 . 4 ~ - 1 . 0 ボルトの N , N - ジメチルホルムアミド中における還元電位を有する電子受容体；

を含む重合性組成物を形成する工程と、

熱によって開始されるラジカル重合反応を用いて、その重合性組成物を反応させる工程と、

を含む重合方法。

【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

ラジカル重合反応のための開始剤系における電子供与体として使用することができるアリールスルフィン酸塩が提供される。

## 【背景技術】

## 【0002】

ラジカル重合反応は一般に、開始剤系を有する。開始剤系は種々の化学的手法に基づく。電子受容体、電子供与体、および増感化合物を含む3成分光開始剤系を使用して、開始することができる。代替方法としては、増感化合物と組み合わせた電子供与体を光開始剤系として使用することができる。ラジカル重合反応は、電子受容体および電子供与体を含む2成分熱開始剤系を使用して開始することもできる。

10

## 【0003】

熱によって開始されるラジカル重合反応において、電子供与体は通常、電子受容体と直接反応して、電子受容体を還元する。還元された電子受容体は、重合反応に対して開始ラジカルとして機能することができるラジカルであることができる。電子供与体と電子受容体との反応は室温または高温で起こる。電子受容体および電子供与体は、重合が望まれるまで別々の容器内に保存される場合が多い（つまり、互いに混合されない）。

## 【0004】

熱開始系とは異なり、光開始剤系の成分は通常、使用前に互いに混合することができる。電子供与体、電子受容体および増感化合物を含有する3成分光開始剤系では、一般に、電子供与体と電子受容体との直接的な反応はない。むしろ、増感化合物が通常、化学線を吸収し、その結果、励起した増感化合物が形成される。電子供与体は、励起した増感化合物に電子を供与することができる。つまり、増感化合物は還元され、電子供与体は酸化される。還元された増感化合物は、電子受容体に電子を供与して、重合反応の開始ラジカルを生成することができるラジカルアニオンである。開始ラジカルは、還元された電子受容体である。3成分光開始剤系の一部の例において、酸化された電子供与体は、開始ラジカルとして機能することもできるラジカル種である。

20

## 【0005】

他の光開始剤系は、増感化合物および電子供与体を含有するが、電子受容体を含有しない。増感化合物は、化学線を吸収して、励起した増感化合物を形成することができる。電子供与体は、励起した増感化合物に電子を供与し、その結果、電子供与体が酸化される。酸化された電子供与体は、重合反応に開始ラジカルとして機能するラジカル種である。

30

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

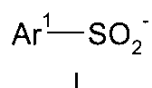
電子供与体および電子受容体を含有する組成物を提供する。さらに具体的には、電子供与体はアリールスルフィン酸塩である。ラジカル重合反応を用いて、ポリマー材料を製造するために使用することができる重合方法を提供する。重合反応は、光開始剤系、熱開始剤系、またはその組み合わせで開始される。

40

## 【0007】

本発明の一態様は、電子供与体および電子受容体を含有する組成物を提供する。その電子供与体は、銀/硝酸銀参照電極に対して、0.0 ~ +0.4ボルトのN, N - ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有し、かつ式I

## 【化1】



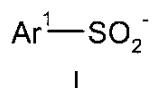
50

のアニオンを有し、少なくとも1つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを含有するカチオンを有するアリールスルフィン酸塩を含む。式Iにおける $Ar^1$ 基は、置換フェニル、非置換もしくは置換 $C_{7-30}$ アリール、または非置換もしくは置換 $C_{3-30}$ ヘテロアリールである。置換 $Ar^1$ 基は、電子吸引基であるか、または電子供与基と組み合わされた電子吸引基である置換基を有することができる。電子受容体は、銀/硝酸銀参照電極に対して、+0.4 ~ -1.0ボルトのN,N-ジメチルホルムアミド中における還元電位を有する。その組成物はさらに、増感化合物、エチレン性不飽和モノマー、ヒドロキシ含有材料、またはその組み合わせを含むことができる。

【0008】

本発明の第2の態様は、光重合性組成物がゲル化または硬化するまで、光重合性組成物に化学線を照射することを含む光重合法を提供する。この光重合性組成物は、エチレン性不飽和モノマー、増感化合物、電子供与体、および電子受容体を含む。増感化合物は、範囲250 ~ 1000ナノメートルの波長の化学線を吸収することができる。電子受容体は、銀/硝酸銀参照電極に対して、+0.4 ~ -1.0ボルトのN,N-ジメチルホルムアミドにおける還元電位を有し、かつアルコールまたはエチレン性不飽和モノマーに溶解すると無色の溶液を形成する。電子供与体は、銀/硝酸銀参照電極に対して、0.0 ~ +0.4ボルトのN,N-ジメチルホルムアミドにおける酸化電位を有し、かつアリールスルフィン酸塩を含む。アリールスルフィン酸塩は、式I

【化2】

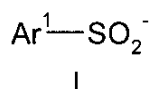


のアニオンを有し、かつ少なくとも1つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを含有するカチオンを有する。式Iにおける $Ar^1$ 基は、置換フェニル、非置換もしくは置換 $C_{7-30}$ アリール、または非置換もしくは置換 $C_{3-30}$ ヘテロアリールである。置換 $Ar^1$ 基は、電子吸引基であるか、または電子供与基と組み合わされた電子吸引基である置換基を有することができる。

【0009】

本発明の第3の態様は、重合性組成物を形成すること、重合性組成物を反応させること、を含む重合方法を提供する。重合性組成物は、エチレン性不飽和モノマーと、銀/硝酸銀参照電極に対して、0.0 ~ +0.4ボルトのN,N-ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有する電子供与体と、銀/硝酸銀参照電極に対して+0.4 ~ -1.0ボルトのN,N-ジメチルホルムアミド中における還元電位を有する電子受容体と、を含む。電子供与体は、式I

【化3】



のアニオンを有し、かつ少なくとも1つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを含有するカチオンを有するアリールスルフィン酸塩である。式Iにおける $Ar^1$ 基は、置換フェニル、非置換もしくは置換 $C_{7-30}$ アリール、または非置換もしくは置換 $C_{3-30}$ ヘテロアリールである。置換 $Ar^1$ 基は、電子吸引基であるか、または電子供与基と組み合わされた電子吸引基である置換基を有することができる。

【0010】

上記の概要は、開示される本発明のそれぞれの実施形態または本発明のすべての実施を説明するものではない。以下の詳細な説明のセクションではさらに詳しく、これらの実施形態を例証する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

電子供与体および電子受容体を含む組成物を提供する。さらに具体的には、電子供与体はアリールスルフィン酸塩である。重合性組成物からポリマー材料を製造するために使用することができる重合方法もまた提供する。この重合性組成物は、電子供与体としてアリールスルフィン酸塩を有する開始剤系を含む。その開始剤系は、熱開始剤系、光開始剤系、またはその組み合わせであることができる。

10

【0012】

定義

本明細書において使用される、単数形（「a」、「an」、および「the」）の用語は、記載の要素のうち1つまたは複数を指すために、「少なくとも1つの（1種類の）」と同義で使用される。

【0013】

本明細書において使用される、「化学線」という用語は、光化学活性を生成することができる電磁放射を意味する。

【0014】

本明細書において使用される、「アシル」という用語は、式 - (CO)R<sup>a</sup>（R<sup>a</sup>は、アルキルまたはアリール基である）の一価の基を意味する。

20

【0015】

本明細書において使用される、「アルケニル」という用語は、アルケン（つまり、アルケンは、少なくとも1つの炭素間二重結合を有する脂肪族化合物である）の一価ラジカルを意味する。

【0016】

本明細書において使用される、「アルコキシ」という用語は、式 - OR（Rは、アルキル基である）の基を意味する。例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等が挙げられる。

【0017】

本明細書において使用される、「アルコキシカルボニル」という用語は、式 - (CO)OR（Rは、アルキル基である）の一価の基を意味する。一例としてはエトキシカルボニルが挙げられる。

30

【0018】

本明細書において使用される、「アルコキシスルホニル」という用語は、式 - SO<sub>3</sub>R（Rは、アルキル基である）を有する一価の基を意味する。

【0019】

本明細書において使用される、「アルキル」という用語は、アルカンの一価ラジカルを意味する。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状、またはその組み合わせであり、一般に炭素原子1～30個を含有する。一部の実施形態において、アルキル基は、炭素原子1～20、1～14、1～10、4～10、4～8、または1～4個を含有する。アルキル基の例としては、限定されないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-オクチル、n-ヘプチル、およびエチルヘキシルが挙げられる。

40

【0020】

本明細書において使用される、「アルキルスルホニル」という用語は、式 - SO<sub>2</sub>R（Rは、アルキル基である）の一価の基を意味する。

【0021】

本明細書において使用される、「アルキニル」という用語は、アルキン（つまり、アルキンは、少なくとも1つの炭素間三重結合を有する脂肪族化合物である）の一価ラジカル

50

を意味する。

【 0 0 2 2 】

本明細書において使用される、「アミノ」という用語は、式 -  $\text{NR}^b_2$  ( $\text{R}^b$ がそれぞれ独立して、水素、アルキル、またはアリール基である) の一価の基を意味する。第一級アミノ基において、各  $\text{R}^b$  基は水素である。第二級アミノ基において、 $\text{R}^b$  基のうちの 1 つは、水素であり、他の  $\text{R}^b$  基は、アルキルまたはアリールのいずれかである。第三級アミノ基では、 $\text{R}^b$  基のどちらも、アルキルまたはアリールである。

【 0 0 2 3 】

本明細書において使用される、「アミノカルボニル」という用語は、式 -  $(\text{CO})\text{NR}^b_2$  ( $\text{R}^b$ がそれぞれ独立して、水素、アルキル、またはアリールである) の一価の基を意味する。

10

【 0 0 2 4 】

本明細書において使用される、「芳香族」という用語は、炭素環式芳香族化合物または炭素環式芳香族基およびヘテロ芳香族化合物またはヘテロ芳香族基のどちらも意味する。炭素環式芳香族化合物は、芳香族環構造において炭素原子のみを含有する化合物である。ヘテロ芳香族化合物は、芳香族環構造において、S、O、N、またはその組み合わせから選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する化合物である。

【 0 0 2 5 】

本明細書において使用される、「アリール」という用語は、一価芳香族炭素環式基を意味する。アリールは、1 つの芳香族環を有するか、あるいは、芳香族環に連結された、または縮合された 5 個までの炭素環構造を含む。他の環構造は、芳香族、非芳香族、またはその組み合わせであることができる。アリール基の例としては、限定されないが、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニル、フェナントリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル (perylene)、およびフルオレニルが挙げられる。

20

【 0 0 2 6 】

本明細書において使用される、「アリールオキシ」という用語は、式 -  $\text{OAr}$  ( $\text{Ar}$  は、アリール基である) の一価の基を意味する。

【 0 0 2 7 】

本明細書において使用される、「アリールオキシカルボニル」という用語は、式 -  $(\text{CO})\text{OAr}$  ( $\text{Ar}$  は、アリール基である) の一価の基を意味する。

30

【 0 0 2 8 】

本明細書において使用される、「アリールオキシスルホニル」という用語は、式 -  $\text{SO}_3\text{Ar}$  ( $\text{Ar}$  は、アリール基である) の一価の基を意味する。

【 0 0 2 9 】

本明細書において使用される、「アゾ」という用語は、式 -  $\text{N}=\text{N}-$  の二価の基を意味する。

【 0 0 3 0 】

本明細書において使用される、「カルボニル」という用語は、式 -  $(\text{CO})-$  (炭素原子が、二重結合によって酸素原子に結合する) の二価の基を意味する。

40

【 0 0 3 1 】

本明細書において使用される、「カルボキシ」という用語は、式 -  $(\text{CO})\text{OH}$  の一価の基を意味する。

【 0 0 3 2 】

本明細書において使用される、「共役」という用語は、少なくとも 2 つの炭素間二重もしくは三重結合を有し、炭素間単結合と炭素間二重もしくは三重結合とが交互にある不飽和化合物を意味する。

【 0 0 3 3 】

本明細書において使用される、「シアノ」という用語は、式 -  $\text{CN}$  の基を意味する。

【 0 0 3 4 】

50

本明細書において使用される、「ジアルキルホスホナト」という用語は、式 - ( P O ) ( O R )<sub>2</sub> ( R は、アルキルである ) の基を意味する。本明細書で使用される、式「 ( P O ) 」は、リン原子が、二重結合で酸素原子に結合していることを示す。

【 0 0 3 5 】

本明細書において使用される、「ジアリールホスホナト」という用語は、式 - ( P O ) ( O A r )<sub>2</sub> ( A r は、アリールである ) の基を意味する。

【 0 0 3 6 】

本明細書において使用される、「電子供与 ( 性 ) 」という用語は、電子を供与することができる置換基を意味する。適切な例としては、限定されないが、第一級アミノ、第二級アミノ、第三級アミノ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはその組み合わせが挙げられる。

10

【 0 0 3 7 】

本明細書において使用される、「電子吸引 ( 性 ) 」という用語は、電子を吸引することができる置換基を意味する。適切な例としては、限定されないが、ハロ、シアノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル、ホルミル、カルボニル、スルホ、アルコキシスルホニル、アリールオキシスルホニル、パーフルオロアルキルスルホニル、アルキルスルホニル、アゾ、アルケニル、アルキニル、ジアルキルホスホナト、ジアリールホスホナト、アミノカルボニル、またはその組み合わせが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

20

本明細書において使用される、「フルオロアルキル」という用語は、フッ素原子で置換された少なくとも 1 つの水素原子を有するアルキル基を意味する。

【 0 0 3 9 】

本明細書において使用される、「ホルミル」という用語は、式 - ( C O ) H ( 炭素原子が、二重結合で酸素原子に結合する ) の一価の基を意味する。

【 0 0 4 0 】

本明細書において使用される、「ハロ」という用語は、ハロゲン基 ( つまり、F、Cl、Br、または I ) を意味する。一部の実施形態では、ハロ基は F または Cl である。

【 0 0 4 1 】

本明細書において使用される、「ハロカルボニル」という用語は、式 - ( C O ) X ( X が、ハロゲン基 ( つまり、F、Cl、Br、または I である ) の一価の基を意味する。

30

【 0 0 4 2 】

本明細書において使用される、「ヘテロアリール」という用語は、環において、S、O、N、またはその組み合わせから独立して選択される 1 つまたは複数のヘテロ原子を含む 5 ~ 7 員芳香族環の一価基を意味する。かかるヘテロアリール環は、芳香族、脂肪族、またはその組み合わせである、5 つまでの環構造に連結または縮合することができる。ヘテロアリール基の例としては、限定されないが、キノリニル、イソキノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、シンノリニル ( c i n n o l i n y l )、ベンゾフラニル、ベンゾメルカプトフェニル、ベンズオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、インドリル、フタラジニル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾトリアジニル、フェナジニル、フェナントリジニル ( p h e n a n t h r i d i n y l )、アクリジニル、およびインダゾリル等が挙げられる。ヘテロアリールは、複素環式基のサブセットである。

40

【 0 0 4 3 】

本明細書において使用される、「複素環式」という用語は、飽和または不飽和であり、かつ環において S、O、N、またはその組み合わせから独立して選択される 1 つまたは複数のヘテロ原子を含む環構造を有する一価基である。複素環式基は、単一環、二環式であるか、または他の環式基もしくは二環式基に縮合することができる。縮合された環式基または二環式基は、飽和または不飽和であり、かつ炭素環式であるか、またはヘテロ原子を含有する。

【 0 0 4 4 】

50

本明細書において使用される、「ヒドロキシ」という用語は、式 - O H の基を意味する。

【 0 0 4 5 】

本明細書において使用される、「メルカプト」という用語は、式 - S H の基を意味する。

【 0 0 4 6 】

本明細書において使用される、「パーフルオロアルキル」という用語は、そのすべての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を意味する。パーフルオロアルキルは、フルオロアルキルのサブセットである。

【 0 0 4 7 】

本明細書において使用される、「パーフルオロアルキルスルホニル」という用語は、式 - S O<sub>2</sub> R<sub>f</sub> ( R<sub>f</sub> は、パーフルオロアルキルである ) の一価の基を意味する。

【 0 0 4 8 】

本明細書において使用される、「重合」という用語は、モノマーまたはオリゴマーから、高分子量の材料を形成することを意味する。重合反応は、架橋反応も含み得る。

【 0 0 4 9 】

開始剤系および重合性材料を含有する組成物に言及する場合に、本明細書で使用される「貯蔵安定性」という用語は、室温 (つまり、20 ~ 25 ) にて目に見えるゲルの形成が生じることなく、組成物を少なくとも1日間保存することができることを意味する。

【 0 0 5 0 】

化合物に言及する場合に、本明細書で使用される「酸化安定度」という用語は、K . A . Connors , Chemical Kinetics : The Study of Reaction Rates in Solution , Chapter 2 , VCH , New York , 1990 に記載のように、擬一次速度式を用いて計算することができる、室温 (つまり、20 ~ 25 ) で化合物の50重量%を酸化するのに必要な時間の長さ ( t<sub>1/2</sub> ) を意味する。

【 0 0 5 1 】

本明細書で使用される、「スルホ」という用語は、式 - S O<sub>3</sub> H を有する基を意味する。

【 0 0 5 2 】

組成物

重合反応のための開始剤系において電子供与体として使用される様々な材料が知られている。しかしながら、これらの材料の一部は、エチレン性不飽和モノマーにおける溶解度に制限がある。さらに、これらの材料の一部は、酸化安定性、貯蔵安定性、またはその組み合わせの制限がある。

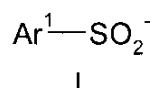
【 0 0 5 3 】

本発明の一態様は、電子供与体および電子受容体を含有する組成物を提供する。さらに具体的には、電子供与体はアリールスルフィン酸塩を含む。この組成物は、ラジカル重合反応のための開始剤系として使用することができる。この開始剤系は、光重合法、熱重合法またはその組み合わせに使用することができる。

【 0 0 5 4 】

電子供与体は、銀 / 硝酸銀参照電極に対して 0 . 0 ~ + 0 . 4 ボルトの N , N - ジメチルホルムアミドにおける酸化電位を有し、式 I

【 化 4 】



10

20

30

40

50



のアニオンを有し、かつ少なくとも1つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを含有するカチオンを有するアリールスルフィン酸塩である。式Iにおける $Ar^1$ 基は、置換フェニル、非置換もしくは置換 $C_{7-30}$ アリール、または非置換もしくは置換 $C_{3-30}$ ヘテロアリールである。置換 $Ar^1$ 基は、電子吸引基であるか、または電子供与基と結合した状態の電子吸引基である置換基を有することができる。電子受容体は、銀/硝酸銀参照電極に対して、+0.4 ~ -1.0ボルトのN,N-ジメチルホルムアミドにおける還元電位を有する。

#### 【0055】

電子供与体は、規定の範囲の酸化電位を有するように選択され、電子受容体は、規定の範囲の還元電位を有するように選択される。酸化および還元電位は、サイクリックボルタンメトリーを使用して決定することができる。本明細書で記載されるように、酸化および還元電位は、支持電解質（つまり、0.1モル/リットルのヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム）を含有する非水性溶媒（つまり、N,N-ジメチルホルムアミド）に対象の化合物を溶解することによって測定される。得られた溶液は、アルゴンなどの不活性ガスでパージされる。作用電極（つまり、ガラス状炭素電極）、参照電極（つまり、アセトニトリルに溶解された硝酸銀の0.01モル/リットル溶液中の銀線）、および対電極（つまり、白金線）を含む3電極構造が使用される。酸化または還元電位は、酸化または還元反応の極大電流に相当する電圧である。

#### 【0056】

組成物の1つの成分は、電子供与体である。電子供与体はアリールスルフィン酸塩である。アリールスルフィン酸塩は一般に、ラジカル重合反応を受けることができるモノマーおよび様々な非極性および極性溶媒に溶解性である。本明細書で使用される、「可溶性」という用語は、溶媒またはモノマーなどの所定の材料に少なくとも0.05モル/リットル、少なくとも0.07モル/リットル、少なくとも0.08モル/リットル、少なくとも0.09モル/リットル、または少なくとも0.1モル/リットルに等しい量で溶解することができる化合物を意味する。

#### 【0057】

一部のアリールスルフィン酸塩において、 $Ar^1$ 基は、置換フェニル、または炭素環式芳香族環を有する非置換もしくは置換 $C_{7-30}$ アリール基である。アリール基は、単一の炭素環式芳香族環を有するか、または炭素環式芳香族環に縮合または連結した更なる炭素環式環を有する。縮合または連結した環は、飽和または不飽和であることができる。アリールは、5個までの環、4個までの環、3個までの環、2個までの環、または1個の環を含有する場合が多い。アリール基は通常、30個までの炭素原子、24個までの炭素原子、18個までの炭素原子、12個までの炭素原子、または6個の炭素原子を有する。単一環または複数の縮合環を有するアリール基の例としては、限定されないが、フェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、フェナントレニル、ペリレニル、およびアントラセニルが挙げられる。単結合、メチレン基（つまり、 $-C(R^b)_2-$ （ $R^b$ がそれぞれ独立して、水素、アルキル、またはアリールである））、カルボニル基（つまり、 $-(CO)-$ ）、またはその組み合わせは、複数の環を連結することができる。複数の連結された環を有するアリール基の例としては、限定されないが、アントラキノニル、アントロニル、ビフェニル、テルフェニル、9,10-ジヒドロアントラセニル、およびフルオレニルが挙げられる。

#### 【0058】

他のアリールスルフィン酸塩において、式Iの $Ar^1$ 基は、環においてS、O、N、またはその組み合わせから独立して選択される1つまたは複数のヘテロ原子を含有する5~7員芳香族環を有する非置換もしくは置換ヘテロアリールであることができる。ヘテロアリールは、単一環を有するか、共に連結または縮合された複数の環を有する。その他の連結環または縮合環は、炭素環式であるか、またはヘテロ原子を含有することができ、飽和もしくは不飽和であることができる。ヘテロアリール基は、5個までの環、4個までの環、3個までの環、2個までの環、または1個の環を含有する場合が多い。ヘテロアリール

10

20

30

40

50

は一般に、30個までの炭素原子を含有する。一部の実施形態において、ヘテロアリールは、20個までの炭素原子、10個までの炭素原子、または5個までの炭素原子を含有する。ヘテロアリール基の例としては、限定されないが、キノリニル、イソキノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、シンノリニル、ベンゾフラニル、ベンゾメルカプトフェニル、ベンズオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、インドリル、フタラジニル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾトリアジニル、フェナジニル、フェナントリジニル、アクリジニル、アザフェナントレニル、およびインダゾリルが挙げられる。

#### 【0059】

一部の実施形態において、アリールスルフィン酸塩が銀/硝酸銀参照電極に対して0.0 ~ +0.4ボルトのN,N-ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有するという条件で、式IにおけるAr<sup>1</sup>基は、電子吸引基または電子供与基と結合した状態の電子吸引基で置換することができる。電子供与基は、例えば、第一級アミノ、第二級アミノ、第三級アミノ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、またはその組み合わせから選択することができる。電子吸引基は、例えば、ハロ、シアノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、ハロカルボニル、ホルミル、カルボニル、スルホ、アルコキシスルホニル、アリーロキシスルホニル、パーフルオロアルキルスルホニル、アルキルスルホニル、アゾ、アルケニル、アルキニル、ジアルキルホスホナト、ジアリールホスホナト、アミノカルボニル、またはその組み合わせから選択することができる。

#### 【0060】

一部の実施形態において、Ar<sup>1</sup>基は、スルフィナート基に共役する電子吸引基を含む。例えば、Ar<sup>1</sup>基は、ハロ、シアノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、ハロカルボニル、ホルミル、カルボニル、スルホ、アルコキシスルホニル、アリーロキシスルホニル、パーフルオロアルキルスルホニル、アルキルスルホニル、アゾ、アルケニル、アルキニル、ジアルキルホスホナト、ジアリールホスホナト、アミノカルボニル、またはその組み合わせから選択される電子吸引基で置換されたフェニルであることができる。

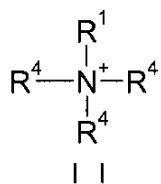
#### 【0061】

式Iのアリールスルフィン酸アニオンの具体的な例としては、限定されないが、4-クロロベンゼンスルフィナート、4-シアノベンゼンスルフィナート、4-エトキシカルボニルベンゼンスルフィナート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルフィナート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルフィナート、1-ナフタレンスルフィナート、2-ナフタレンスルフィナート、および1-アントラキノンスルフィナートが挙げられる。

#### 【0062】

アリールスルフィン酸塩は、少なくとも1つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを有するカチオンを有する。一実施形態において、アリールスルフィナートのカチオンは、式II

#### 【化5】



(式中、R<sup>1</sup>は、アルキルまたはアリールであり、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して、水素、アルキル、またはアリールである)のカチオンである。R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>基は、非置換であるか、または置換することができる。アルキル基は、ヒドロキシで置換することができる。アリー

ルは、アルキル、ヒドロキシ、またはその組み合わせで置換することができる。

【0063】

式ⅠⅠのいくつかの例において、 $R^1$ および各 $R^4$ 基は独立して、非置換であるか、またはヒドロキシで置換される $C_{2-30}$ アルキルである。例えば、 $R^1$ および各 $R^4$ は独立して、炭素原子を20個まで、10個まで、8個まで、6個まで、または4個まで有するアルキル基であることができる。アルキル基は、少なくとも2個、少なくとも3個、少なくとも4個、少なくとも6個、または少なくとも8個の炭素原子を有する場合が多い。アルキル基は、いくつかの化合物において、炭素原子4~30、8~30、3~10、4~10、4~8、または4~6個を有することができる。具体的な例において、アリールスルフィン酸塩のカチオンは、テトラブチルアンモニウムイオンである。

10

【0064】

式ⅠⅠの他の実施例において、 $R^1$ および2つの $R^4$ 基はそれぞれ独立して、非置換であるか、またはヒドロキシで置換することができる $C_{2-30}$ アルキルである。残りの $R^4$ 基は水素である。さらに他の例において、 $R^1$ および1つの $R^4$ 基はそれぞれ独立して、非置換であるか、またはヒドロキシで置換することができる $C_{4-30}$ アルキルであり；残りの2つの $R^4$ 基は水素である。さらに他の例において、 $R^1$ は、非置換であるか、またはヒドロキシで置換される $C_{8-30}$ アルキルであり； $R^4$ 基は水素である。

【0065】

式ⅠⅠにおける $R^1$ およびそれぞれの $R^4$ 基は独立して、非置換であるか、またはアルキル、ヒドロキシ、またはその組み合わせで置換されたアリール基であることができる。例示的なカチオンはテトラフェニルアンモニウムイオンである。他の例において、 $R^1$ および1つの $R^4$ は独立して、非置換であるか、またはアルキル、ヒドロキシ、またはその組み合わせで置換されたアリール基であり；残りの2つの $R^4$ 基は水素である。例示的なカチオンはジフェニルアンモニウムイオンである。

20

【0066】

他の実施形態において、アリールスルフィン酸塩のカチオンは、正に荷電した窒素原子を有する、4~12員複素環式基を含む環構造である。複素環式基は、飽和または不飽和であり、窒素、酸素、硫黄またはその組み合わせから選択される3個までのヘテロ原子を含有することができる（つまり1つの正に荷電した窒素原子、および窒素、酸素、硫黄またはその組み合わせから選択される2個までの他のヘテロ原子が存在する）。その環構造は非置換であるか、またはアルキル、アリール、アシル、アルコキシ、アリールオキシ、ハロ、メルカプト、アミノ、ヒドロキシ、アゾ、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル、またはその組み合わせから選択される置換基を有することができる。

30

【0067】

カチオン環構造における複素環式基は、単一環、二環式であることができ、あるいは他の環式基または二環式基に縮合することができる。縮合された環式または二環式基は、飽和または不飽和であり、ヘテロ原子0~3個を有することができる。環構造は、30個までの炭素原子、24個までの炭素原子、18個までの炭素原子、12個までの炭素原子、6個までの炭素原子、または4個までの炭素原子、および6個までのヘテロ原子、4個までのヘテロ原子、2個までのヘテロ原子、または1個のヘテロ原子を含有することができる。一部の実施形態において、その環構造は、ヘテロ原子0~3個を有する芳香族環に縮合する、4~12員複素環式基である。

40

【0068】

正に荷電した窒素原子を含有する5員複素環式基の適切な例としては、限定されないが、ピロリウムイオン、ピラゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、トリアゾリウムイオン、イソキサゾリウムイオン、オキサゾリウムイオン、チアゾリウムイオン、イソチアゾリウムイオン、オキサジアゾリウムイオン、オキサトリアゾリウムイオン、ジオキサゾリウムイオン、およびオキサチアゾリウムイオンが挙げられる。これらのイオンは、非置換であるか、またはアルキル、アリール、アシル、アルコキシ、ア

50

リールオキシ、ハロ、メルカプト、アミノ、ヒドロキシ、アゾ、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル基、またはその組み合わせで置換することができる。一部の用途では、そのカチオンは、非置換であるか、または置換されたイミダゾリウムまたはオキサゾリウムイオンである。

【 0 0 6 9 】

5 員複素環式基は、他の環式基に縮合することができる。一部の例示的な環構造において、5 員複素環式基は、芳香族基に縮合される。例示的な環構造としては、限定されないが、インドールイオン、インダゾリウムイオン、ベンゾピロリジニウムイオン、ベンズイミダゾリウムイオン、ベンゾトリアゾリウムイオン、ベンズイソオキサゾリウムイオン、ベンゾオキサゾリウムイオン、ベンゾチアゾリウムイオン、ベンズイソチアゾリウムイオン、ベンズオキサジアゾリウムイオン、ベンズオキサトリアゾリウムイオン、ベンゾジオキサゾリウムイオン、ベンズオキサチアゾリウムイオン、カルボゾリウムイオン、およびプリニウムイオンが挙げられる。これらのイオンは、非置換であるか、またはアルキル、アリール、アシル、アルコキシ、アリールオキシ、ハロ、メルカプト、アミノ、ヒドロキシ、アゾ、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル基、またはその組み合わせで置換することができる。一部の用途において、そのカチオンは、非置換であるか、または置換されたベンゾオキサゾリウムイオンまたはベンゾチアゾリウムイオンである。

【 0 0 7 0 】

正に荷電した窒素原子を含有する 6 員複素環式基の適切な例としては、限定されないが、ピリジニウムイオン、ピリダジニウムイオン、ピリミジニウムイオン、ピラジニウムイオン、ピペラジニウムイオン、トリアジニウムイオン、オキサジニウムイオン、ピペリジニウムイオン、オキサチアジニウムイオン、オキサジアジニウムイオン、およびモルホリニウムイオンが挙げられる。これらのイオンは、非置換であるか、またはアルキル、アリール、アシル、アルコキシ、アリールオキシ、ハロ、メルカプト、アミノ、ヒドロキシ、アゾ、シアノ、またはカルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル基、またはその組み合わせで置換することができる。一部の用途において、そのカチオンは、非置換であるか、または置換されたピリジニウムイオンまたはモルホリニウムイオンである。

【 0 0 7 1 】

6 員複素環式基は、他の環式基に縮合することができる。一部の例示的な環構造において、6 員複素環式基は、芳香族基に縮合される。例示的な環構造としては、限定されないが、イソキノリニウムイオン、キノリニウムイオン、シノリニウム (cinno lin i u m) イオン、キナゾリニウムイオン、ベンゾピラジニウムイオン、ベンゾピペラジニウムイオン、ベンゾトリアジニウムイオン、ベンズオキサジニウムイオン、ベンゾピペリジニウムイオン、ベンズオキサチアジニウムイオン、ベンズオキサジジニウムイオン、ベンゾモルホリニウムイオン、ナフチリジニウムイオン、およびアクリジニウムイオンが挙げられる。これらのイオンは、非置換であるか、またはアルキル、アリール、アシル、アルコキシ、アリールオキシ、ハロ、メルカプト、アミノ、ヒドロキシ、アゾ、シアノ、またはカルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル基、またはその組み合わせで置換することができる。

【 0 0 7 2 】

正に荷電した窒素原子を含有する 7 員複素環式基の適切な例としては、例えば、アゼピニウムイオンおよびジアゼピニウムイオンが挙げられる。これらのイオンは、非置換であるか、またはアルキル、アリール、アシル、アルコキシ、アリールオキシ、ハロ、メルカプト、アミノ、ヒドロキシ、アゾ、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル基、またはその組み合わせで置換することができる。

【 0 0 7 3 】

二環式である複素環式基の例としては、限定されないが、非置換であるか、またはアル

10

20

30

40

50

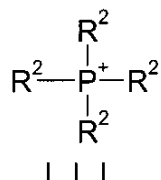
キル、アリール、アシル、アルコキシ、アリールオキシ、ハロ、メルカプト、アミノ、ヒドロキシ、アゾ、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル基、またはその組み合わせで置換された、N - アルキル化またはN - プロトン化 1, 4 - ジアザピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンおよびN - アルキル化またはN - プロトン化 1 - アザピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

他の実施形態において、アリールスルフィン酸塩のカチオンは、式 I I I

【 化 6 】

10



( 式中、 $\text{R}^2$  がそれぞれ独立して、非置換であるか、または置換されたアルキルまたはアリールである ) の正に荷電したリン原子を含有する。アルキル基は、ヒドロキシで置換することができる。アリールは、アルキル、ヒドロキシ、またはその組み合わせで置換することができる。

20

【 0 0 7 5 】

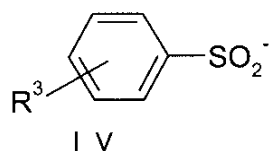
式 I I I の一部の例において、 $\text{R}^2$  基のすべてがアリール基である。例えば、カチオンは、テトラフェニルホスホニウムイオンであり得る。他の例では、 $\text{R}^2$  基のうち 1 つ、2 つ、または 3 つがアリールであり、残りの  $\text{R}^2$  基 ( 1 つまたは複数 ) は、 $\text{C}_{2-30}$  アルキルである。

【 0 0 7 6 】

アリールスルフィン酸塩の一部は、式 I V

【 化 7 】

30



のアニオンと、正に荷電した窒素原子を含有するカチオンとを有する。式 I V において、 $\text{R}^3$  は、ベンゼン環のオルト位、パラ位、またはメタ位にあり、かつハロ、シアノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル、ホルミル、カルボニル、スルホ、アルコキシスルホニル、アリールオキシスルホニル、パーフルオロアルキルスルホニル、アルキルスルホニル、アゾ、アルケニル、アルキニル、ジアルキルホスホナト、ジアリールホスホナト、またはアミノカルボニルから選択される電子吸引基である。一部の化合物では、 $\text{R}^3$  は、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ハロカルボニル、ホルミル、カルボニル、スルホ、アルコキシスルホニル、アリールオキシスルホニル、パーフルオロアルキルスルホニル、またはアルキルスルホニルから選択される。他の化合物では、 $\text{R}^3$  は、ハロ、シアノ、またはアルコキシカルボニル基である。

40

【 0 0 7 7 】

式 I V ( 式中、 $\text{R}^3$  は、フェニル環のパラ位に位置する ) の具体的な例としては、4 -

50

シアノベンゼンスルフィナート、4 - クロロベンゼンスルフィナート、4 - エトキシカルボニルベンゼンスルフィナート、および4 - トリフルオロメチルベンゼンスルフィナートが挙げられる。式中、 $R^3$ がフェニル環のメタ位に位置する、具体的な例としては、3 - トリフルオロメチルベンゼンスルフィナートが挙げられる。

#### 【0078】

一部の用途では、アリアルスルフィン酸塩は、式IVのアニオンと、テトラアルキルアンモニウム(tetraalkyl ammonium)イオンであるカチオンと、を含む。テトラアルキルアンモニウムイオンのアルキル基は、同一または異なり、一般に炭素原子2 ~ 30個を含有する。例えば、そのアルキル基は、炭素原子4 ~ 30個、炭素原子8 ~ 30個、炭素原子3 ~ 10個、炭素原子4 ~ 10個、炭素原子4 ~ 8個、または炭素原子4 ~ 6個を含有することができる。アリアルスルフィン酸塩の具体的な例としては、限定されないが、テトラブチルアンモニウム4 - クロロベンゼンスルフィナート、テトラブチルアンモニウム4 - シアノベンゼンスルフィナート、テトラブチルアンモニウム4 - エトキシカルボニルベンゼンスルフィナート、テトラブチルアンモニウム4 - トリフルオロメチルベンゼンスルフィナート、およびテトラブチルアンモニウム3 - トリフルオロメチルベンゼンスルフィナートが挙げられる。

#### 【0079】

電子供与体の他の具体的な例としては、限定されないが、テトラブチルアンモニウム1 - ナフタレンスルフィナート、テトラブチルアンモニウム2 - ナフタレンスルフィナート、およびテトラブチルアンモニウム1 - アントラキノンスルフィナート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム4 - シアノベンゼンスルフィナート、N, N - ジメチルモルホリニウム4 - シアノベンゼンスルフィナート、3 - エチル - 2 - メチルベンゾオキサゾリウム(methylbenzoxazolium)4 - シアノベンゼンスルフィナート、1 - メチル - 4 - アザ - 1 - アゾニアビシクロ[2.2.2]オクタン4 - シアノベンゼンスルフィナート、およびN - ヘキサデシルピリジニウム4 - シアノベンゼンスルフィナートが挙げられる。

#### 【0080】

一部の実施形態において、アリアルスルフィナートは、酸化的分解を受けることなく、室温でそのままの化合物として保存することができる。例えば、アリアルスルフィナートの一部は、1日を超える、2日を超える、1週間を超える、2週間を超える、または1ヶ月を超える期間、保存することができる。室温(つまり、20 ~ 25)で化合物の50%を酸化するのに必要な時間( $t_{1/2}$ )を用いて、種々のアリアルスルフィナートの酸化的分解の相対的な容易さを比較することができる。 $t_{1/2}$ は、K. A. Connors, Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, chapter 2, VCH, New York, 1990に記載のように擬一次速度式に基づいて計算される。

#### 【0081】

アリアルスルフィン酸塩は、銀/硝酸銀参照電極に対して+0.4 ~ 0.0ボルトのN, N - ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有する。一部の実施形態において、電子供与体は、銀/硝酸銀参照電極に対して+0.08 ~ 0.3ボルトまたは+0.08 ~ +0.2ボルトのN, N - ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有する。

#### 【0082】

組成物のもう1つの成分は、銀/硝酸銀参照電極に対して+0.4 ~ -1.0ボルトのN, N - ジメチルホルムアミド中における還元電位を有する電子受容体である。一部の実施形態において、電子受容体は、銀/硝酸銀参照電極に対して+0.1 ~ -1.0ボルト、0.0 ~ -1.0ボルト、-0.1 ~ -1.0ボルト、または-0.5 ~ -1.0ボルトのN, N - ジメチルホルムアミド中における還元電位を有する。

#### 【0083】

適切な電子受容体としては、限定されないが、酸化状態の金属イオン、過硫酸塩、過酸化物、ヨードニウム塩、ヘキサアリアルビスイミジゾール、またはその組み合わせが挙げ

10

20

30

40

50

られる。一部の用途では、電子受容体は、ラジカル重合反応を受けることができるモノマーに可溶性であるように選択される。

#### 【0084】

電子受容体が、酸化状態の金属イオン、過硫酸塩、過酸化物、またはその組み合わせである場合には、電子受容体は通常、開始剤系で使用される前に電子供与体と混合されない。これらの電子受容体は、比較的短い時間（1時間未満、30分未満、10分未満、または5分未満）内で、室温（つまり、20 ~ 25）または高温（例えば、150 まで）で電子供与体と反応することができる場合が多い。酸化状態の金属イオン、過酸化物、または過硫酸塩を含有する開始剤系は一般に、開始剤系を活性化するのに増感化合物を必要としない。かかる開始剤系は、化学線によって活性化することなく開始することができる（つまり、かかる開始剤系は熱的な系である）。

10

#### 【0085】

適切な電子受容体金属イオンとしては、例えば第ⅠⅠⅠ族金属、遷移金属、およびランタニド金属のイオンが挙げられる。具体的な金属イオンとしては、限定されないが、Fe(ⅠⅠⅠ)、Co(ⅠⅠⅠ)、Ag(Ⅰ)、Ag(ⅠⅠ)、Cu(ⅠⅠ)、Ce(ⅠⅠⅠ)、Al(ⅠⅠⅠ)、Mo(VⅠ)、およびZn(ⅠⅠ)が挙げられる。適切な電子受容体過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等が挙げられる。適切な電子受容体過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸テトラアルキルアンモニウム（例えば、過硫酸テトラブチルアンモニウム）等が挙げられる。

#### 【0086】

20

一部の実施形態において、電子受容体は、酸化状態の金属イオン、過酸化物、または過硫酸塩を含まない。例えば、開始剤系が光重合法において使用される場合（つまり、その開始剤が光開始剤系である場合）、電子受容体は一般に、室温で電子供与体と直接反応しないように選択される。電子受容体および電子供与体は一般に、増感化合物の励起によって光開始剤系を活性化する前に、少なくとも1日間、一緒に保存することができる。光重合反応に適した電子受容体としては、限定されないが、ヨードニウム塩、ヘキサアリアルビスイミダゾール、またはその組み合わせが挙げられる。一部の光開始剤系において、貯蔵安定性を高めるために、ヒドロキシ含有材料が添加される。

#### 【0087】

一部の用途、特に光開始剤系を使用する用途では、電子供与体は、銀/硝酸銀参照電極に対して、+0.1 ~ -1.0ボルト、0.0 ~ -1.0ボルト、-0.1 ~ -1.0ボルト、または-0.5 ~ -1.0ボルトのN,N-ジメチルホルムアミドにおける還元電位を有する。かかる還元電位を有する電子受容体は、ヨードニウム塩を含む。ヨードニウム塩はジアリアルヨードニウム塩である場合が多い。ジアリアルヨードニウム塩を、アリアルスルフィン酸塩および重合性材料と合わせて、安定な組成物を形成することができる。

30

#### 【0088】

適切なヨードニウム塩は、米国特許第3,729,313号明細書；同第3,741,769号明細書；同第3,808,006号明細書；同第4,250,053号明細書；同第4,394,403号明細書；同第5,545,676号明細書；および同第5,998,495号明細書にさらに詳細に記述されている。ヨードニウム塩は、単塩、金属錯塩、またはその組み合わせであることができる。単塩の例としては、ハロゲン化物塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、またはその組み合わせなどのアニオンを有する塩が挙げられる。金属錯塩の例としては、ヘキサフルオロリン酸塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、ペンタフルオロヒドロキシアンチモン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩、またはその組み合わせなどの、アニオンを有する塩が挙げられる。

40

#### 【0089】

ヨードニウム金属錯塩は、Beringerら, J. Am. Chem. Soc., 81, 342 (1959)の教示に従って、相当するヨードニウム単塩（例えば、ジフェニル

50

ヨードニウムクロリドまたは亜硫酸水素ジフェニルヨードニウムなど)の複分解によって製造することができる。具体的な例では、金属錯塩ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレートは、フルオロホウ酸銀、フルオロホウ酸、および亜リン酸を含有する水溶液をジフェニルヨードニウムクロリドの水溶液に添加することによって製造することができる。沈殿する銀ハロゲン化物を濾過により除去し、濾液を濃縮して、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレートが得られ、それを再結晶化によって精製する。

#### 【0090】

ジアリールヨードニウム単塩は、上記の B e r i n g e r らに従って、硫酸中の硫酸ヨージルと2つの芳香族化合物とのカップリング；酢酸 - 無水酢酸中のヨウ素酸塩と2つの芳香族化合物とのカップリング；ヨウ素アクリレートと2つの芳香族化合物との酸存在下でのカップリング；またはヨードソ化合物（例えば、ヨードソジアセテート）またはヨードキシ化合物と他の芳香族化合物との酸存在下での縮合；を含む、種々の方法によって製造することができる。

#### 【0091】

例示的なジアリールヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、フェニル-4-メチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-ヘプチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、フェニル-4-ヘプチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(ナフチル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、ジ(4-フェノキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、フェニル-2-チエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、3,5-ジメチルピラゾリル-4-フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,2'-ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(2,4-ジクロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-プロモフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(3-カルボキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(3-メトキシ(m e t h o d y)カルボニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(3-メトキシスルホニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-アセトアミドフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(2-ベンゾチエニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、およびジフェニルヨードニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

#### 【0092】

一部の用途において、電子受容体は、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはその組み合わせである。これらの電子受容体は、反応をより速く促進する傾向があり、かつ他のいくつかのヨードニウム塩と比較して不活性有機溶媒への可溶性が高い傾向がある。

#### 【0093】

開始剤系は、電子受容体としてヘキサアリールビスイミダゾール化合物を含有することができる。かかる化合物は、J . O r g . C h e m . , 36, 2762 (1971)に記載のように合成することができる。ヘキサアリールビスイミダゾールは、英国、ウェストヨークシャー(W e s t Y o r k s h i r e , E n g l a n d)のL a m b s o n 社から商品名S P E E D C U R E B C I Mとして市販されている。



## 【0094】

光開始剤系である組成物については、電子受容体をアルコールなどの適切な溶媒に、またはエチレン性不飽和モノマーに溶解した場合に、見た目には無色の溶液が形成されることが多い。アルコール中の電子受容体の溶液は一般に、電磁スペクトルの可視領域で吸収しない。つまり、電子受容体のモル吸光係数は、 $350\text{ nm}$ にて $100$ 未満または $50$ 未満 $1/\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。

## 【0095】

電子供与体の酸化電位は、電子受容体の還元電位以上または以下である。一部の実施形態において、アリールスルフィン酸塩の酸化電位は、電子受容体の還元電位よりもプラスである。かかる組成物は、室温でまたは化学線の非存在下で、ラジカル重合を受けることができるモノマーの存在下で、低い反応性を有する傾向がある。他の実施形態において、電子受容体の還元電位は、アリールスルフィン酸塩の酸化電位よりもプラスである。かかる組成物は、ラジカル重合を受けることができるモノマーの存在下で混合すると、反応性になる傾向がある。その反応性は、アリールスルフィン酸塩および電子受容体の濃度、温度、および硬化性組成物中の他の成分の性質など、他の因子によっても影響を受ける（例えば、ヒドロキシ含有化合物が存在すると、組成物の反応性が低下する）。

## 【0096】

この組成物はさらに、増感化合物を含有することができる。増感化合物を添加することによって、光重合法の開始剤系として組成物を使用することができる。化学線を使用して、励起した増感化合物を形成することができる。電子供与体は、励起した増感化合物に電子を供与して、ラジカルアニオンである還元増感化合物が形成される。このラジカルアニオンは、電子受容体に電子を供与し、開始ラジカルが生成される。増感化合物は、染料、顔料、またはその組み合わせであることができる。

## 【0097】

染料である適切な増感化合物としては、限定されないが、ケトン（例えば、モノケトンおよびジケトン）、クマリン染料（例えば、クマリン153などのケトクマリン）、キサントン染料（例えば、ローズベンガルおよびローダミン6G）、アクリジン染料、チアゾール染料、チアジン染料（例えば、メチレンブルーおよびメチレンバイオレット）、オキサジン染料（例えば、ベーシックブルー（Basic Blue）3およびナイルブルー（Nile Blue）クロリド）、アジン染料（例えば、メチルオレンジ）、アミノケトン染料、ポルフィリン（例えば、ポルフィラジン）、芳香族多環式炭化水素、p-置換アミノスチリルケトン化合物、アミノトリアリールメタン、シアニン染料（例えば、Biochemistry, 12, 3315 (1974)に記載のシアニン染料）、スクアリリウム染料、ピリジニウム染料、ベンゾピリリウム染料、およびトリアリールメタン（例えば、マラカイトグリーン）が挙げられる。一部の用途では、増感化合物としては、キサントン、モノケトン、ジケトン、またはその組み合わせが挙げられる。他の適切な増感染料は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社（Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI）のF. J., Green, The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes, and Indicators (1990)に記載されている。

## 【0098】

一部の実施形態において、増感化合物は、フルオロセイン、ローダミン、エオシン、およびピロニンなどのキサントン染料である。

## 【0099】

例示的なモノケトンとしては、2,2-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ジ-2-ピリジルケトン、ジ-2-フラニルケトン、ジ-2-メルカプトフェニルケトン、ベンゾイン、フルオレノン、カルコン、ミヒラーケトン、2-フルオロ-9-フルオレノン、2-クロロメルカプトキサントン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、1-または2-アセトナフトン、9-アセチルアントラセン、2-、3-、または9-アセチルフェナントレン、4-アセチ

ルビフェニル、プロピオフェノン、*n*-ブチロフェノン、バレロフェノン、2-、3-、または4-アセチルピリジン、3-アセチルクマリン等が挙げられる。

#### 【0100】

例示的なジケトンとしては、アラルキルジケトン、例えばアントラキノ、フェナントレンキノ、*o*-、*m*-、および*p*-ジアセチルベンゼン、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、および1,8-ジアセチルナフタレン、1,5-、1,8-、および9,10-ジアセチルアントラセン等が挙げられる。例示的な -ジケトンとしては、2,3-ブタンジオン、2,3-ペンタンジオン、2,3-ヘキサンジオン、3,4-ヘキサンジオン、2,3-ヘプタンジオン、3,4-ヘプタンジオン、2,3-オクタンジオン、4,5-オクタンジオン、ベンジル、2,2'-、3,3'-、および4,4'-ジヒドロキシベンジル、フリル、ジ-3,3'-インドリルエタンジオン、2,3-ボルナンジオン(カンファーキノ)、ピアセチル、1,2-シクロヘキサンジオン、1,2-ナフタキノ、アセナフタキノ等が挙げられる。

#### 【0101】

染料は、約150,000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>までのモル吸光係数を有することができる。一部の用途において、染料は、85,000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>まで、70,000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>まで、50,000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>まで、30,000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>まで、10,000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>まで、または5,000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>までのモル吸光係数を有する。

#### 【0102】

深い硬化が必要な用途(例えば歯科用複合材などの高充填複合材の硬化または厚い試料の硬化)の場合には、一般に1000 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>未満の吸光係数を有する増感化合物が選択される。一部の例において、光重合に使用される化学線の波長での吸光係数は、500 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>未満または100 l/mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>未満である。例えば、 -ジケトンは、かかる用途に使用することができる増感化合物である。

#### 【0103】

増感化合物は、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第4,959,297号明細書および米国特許第4,257,915号明細書に記載の顔料であることもできる。適切な無機顔料としては、限定されないが、二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、テルル化カドミウム、またはその組み合わせが挙げられる。適切な有機顔料としては、限定されないが、フタロシアニンブルー(ピグメントブルー15)、銅ポリクロロフタロシアニングリーン(ピグメントグリーン7)、銅ポリプロクロロフタロシアニン(ピグメントグリーン36)、ペリレンスカーレット(バットレッド29)、ペリレンパーミリオン(ピグメントレッド23)、ペリレンマルーン、ペリレンボルドー、ペリレン二無水物(ペリレンレッド)、ならびにKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third ed., Volume 17, pp. 788-817, John Wiley and Sons, New York, 1982における「顔料-無機(Pigments-Inorganic)」および「顔料-有機(Pigments-Organic)」に記載の顔料が挙げられる。有機顔料は、Y.M. Paushkinら, Organic Polymeric Semiconductors, John Wiley & Sons, New York, 1974およびJ.M. Pearson, Pure and Appl. Chem., 49, 463-477(1977)に記載されている半導体ポリマーであることもできる。

#### 【0104】

この組成物はさらに、ラジカル重合反応を用いて重合することができるモノマーを含み得る。このモノマーは一般に、少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を含有する。モノマーは例えば、モノアクリレート、ジアクリレート、ポリアクリレート、モノメタクリレート、ジメタクリレート、ポリメタクリレート、またはその組み合わせである。モノ

10

20

30

40

50

マーは、非置換であるか、またはヒドロキシで置換される。例示的なモノマーとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ペンタエリトリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリロキシ)]-*p*-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシ)]-*p*-プロポキシフェニルジメチルメタン、およびトリス-ヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメチルアクリレートが挙げられる。このモノマーは、分子量( $M_n$ )200~500を有するポリエチレングリコールのビス-アクリレートおよびビス-メタクリレート；米国特許第4,652,274号明細書に記載のモノマーなどのアクリル化モノマーの共重合性混合物；米国特許第4,642,126号明細書に記載のモノマーなどのアクリル化モノマー；メチレンビス-アリアルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス-アクリルアミド、および-メタクリルアミノエチルメタクリレートなどの不飽和アミド；スチレン、フタル酸ジアリル、コハク酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、およびジビニルフタレートなどのビニルモノマーであることもできる。所望の場合には、2種類以上のモノマーの混合物を使用することができる。

#### 【0105】

光重合反応を受けることができる組成物など、一部の組成物は、ヒドロキシ含有材料を含有し得る。ヒドロキシ含有材料は、一部の組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。ヒドロキシ含有材料は例えば、アルコール、ヒドロキシ含有モノマー、またはその組み合わせである。

#### 【0106】

適切なアルコールとしては、限定されないが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、ネオペンチルアルコール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-フェノキシエタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメタノール、3-シクロヘキシル-1-プロパノール、2-ノルボルナンメタノール、およびテトラヒドロフルフリルアルコールが挙げられる。

#### 【0107】

アルコールは、ジオールまたはポリオールであることができる。適切なジオールとしては、エチレングリコールからポリエチレングリコールのサイズ範囲の材料が挙げられる。例示的なジオールまたはポリオールとしては、限定されないが、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、キニトール(*quinitol*)、マンニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、および1,4-ベンゼン-メタノールが挙げられる。他の有用なポリオールは、米国特許

第4, 503, 211号明細書に開示されている。

【0108】

より高い分子量のポリオールとしては、分子量 ( $M_n$ ) 範囲 200 ~ 20,000 のポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドポリマー、例えば商品名カーボワックスとしてダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co., Midland MI) から市販されているポリエチレンオキシド材料；商品名TONEでダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co., Midland MI) から市販されているポリオール材料など、分子量 ( $M_n$ ) 範囲 200 ~ 5,000 のカプロラクトンポリオール；商品名TERATHANEでデラウェア州ウィルミントンのデュポン社 (DuPont, Wilmington, DE) から市販されている材料および商品名POLYTHF250でニュージャージー州マウントオリブ (Mount Olive, NJ) のBASF社から市販されている材料など、分子量 ( $M_n$ ) 範囲 200 ~ 4,000 のポリテトラメチレンエーテルグリコール；商品名PEG200でダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co., Midland MI) から市販されている材料などのポリエチレングリコール；商品名POLYBDでペンシルバニア州フィラデルフィアのアトフィナ社 (Atofina, Philadelphia, PA) から市販されている材料などのヒドロキシ末端ポリブタジエン樹脂；サウスカロライナ州ロックヒルのフェノキシ・アソシエート社 (Phenoxxy Associates, Rock Hill, S.C.) から市販されている樹脂などのフェノキシ樹脂；他の製造元により供給されている同様の材料；が挙げられる。

10

20

【0109】

適切なヒドロキシ含有モノマーとしては、アクリル酸のヒドロキシ置換エステルまたはメタクリル酸のヒドロキシ置換エステルが挙げられる。例示的なヒドロキシ含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールメタクリレート、グリセロールジメタクリレート等が挙げられる。一部の用途では、モノマーのすべてがヒドロキシ含有材料である。

【0110】

開始剤系の成分は、エチレン性不飽和モノマーのラジカル重合を可能にするのに有効な量で存在する。電子供与体および電子受容体の量は、重合反応の速度論および組成物の貯蔵寿命に影響を及ぼす。反応の速度は一般に、電子受容体および電子供与体の濃度が高くなるにしたがって増加する。貯蔵寿命は一般に、電子受容体および電子供与体のレベルが高くなるにしたがって、短くなる。

30

【0111】

一部の用途において、電子供与体および電子受容体はそれぞれ、モノマーの重量を基準にして4重量%までの量で存在する。電子供与体および電子受容体の量は、同一または異なる。一部の実施形態において、電子供与体および電子受容体はそれぞれ、モノマーの重量を基準にして3重量%まで、2重量%まで、1重量%まで、または0.5重量%までの量で存在する。例えば、電子供与体および電子受容体はそれぞれ、モノマーの重量を基準にして0.1 ~ 4重量%、0.1 ~ 3重量%、0.1 ~ 2重量%、または0.5 ~ 1重量%の量で存在する。

40

【0112】

存在する場合、増感化合物は、モノマーの重量を基準にして4重量%までの量で 사용되는場合が多い。一部の用途において、増感化合物は、モノマーの重量を基準にして3重量%まで、2重量%まで、1重量%まで、または0.5重量%までの量で存在する。例えば、増感化合物は、モノマーの重量を基準にして5 ppm ~ 4重量%、10 ppm ~ 2重量%、15 ppm ~ 1重量%、または20 ppm ~ 0.5重量%の量で存在することができる。

【0113】

50

この組成物は、重合材料の所望の用途に応じて、多種多様な添加剤を含有することができる。適切な添加剤としては、溶媒、希釈剤、樹脂、バインダー、可塑剤、無機および有機強化充填剤または増量充填剤、チキソトロップ剤、紫外線吸収剤、薬物等が挙げられる。

#### 【0114】

一部の実施形態において、組成物の成分は、硬化速度、硬化度 (cure depth) および貯蔵寿命の有用な組み合わせが得られるように選択される。一部の組成物は、多量の充填剤が添加された場合でさえ、十分に硬化することができる。この組成物を用いて、発泡体、成形物品、接着剤、充填材入りまたは強化複合材、研磨材、コーキングおよびシーリング配合物、注型用および成形用配合物、注封用および封入用配合物、含浸用およびコーティング用配合物等を形成することができる。

10

#### 【0115】

組成物の適切な用途としては、限定されないが、グラフィックアートイメージング (例えば、カラープルーフシステム、硬化性インク、および銀を含まないイメージング)、印刷版 (例えば、投影板およびレーザー板用)、フォトレジスト、プリント回路基板用のはんだマスク、塗布研磨材、磁気媒体、光硬化性接着剤 (例えば、歯科矯正および一般的な接着用途の)、および光硬化性複合材 (例えば、車体修理および歯の修復用)、保護コーティング、および耐摩耗性コーティングが挙げられる。この組成物は、高強度/ショートパルスレーザーが、適切な染料および共反応物 (co-reactant) と併せて使用され、イメージング、微細複製およびステレオリソグラフ用途に有用な重合性組成物が生成される、多光子過程での使用にも適している。この組成物は、当業者に公知の他の用途で使用することができる。

20

#### 【0116】

重合法

本発明は、ラジカル重合反応を用いて、エチレン性不飽和モノマーを重合する方法も提供する。その方法は、光重合法、熱重合法、またはその組み合わせである。

#### 【0117】

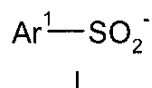
光重合法は、光重合性組成物がゲル化または硬化するまで、光重合性組成物に化学線を照射することを含む。光重合性組成物は、光開始剤系と、ラジカル重合反応を受けることができるモノマー (つまり、エチレン性不飽和モノマー) と、を含む。3つの成分：電子供与体、電子受容体、および増感化合物が一般に光開始剤系において使用される。光重合法の一部の実施形態において、光重合性組成物は、互いに混合され、使用前に少なくとも1日保存することができる。

30

#### 【0118】

光開始剤系における電子供与体は、銀/硝酸銀参照電極に対して、0.0 ~ +0.4 ボルトの N, N - ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有し、かつ式 I

【化8】



40

のアニオンを有し、かつ少なくとも1つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを含有するカチオンを有するアリールスルフィン酸塩を含む。式 I における Ar<sup>1</sup> 基は、置換フェニル、非置換もしくは置換 C<sub>7-30</sub> アリール、または非置換もしくは置換 C<sub>3-30</sub> ヘテロアリールである。置換 Ar<sup>1</sup> 基は、電子吸引基であるか、または電子供与基と結合した状態の電子吸引基である置換基を有することができる。

#### 【0119】

N, N - ジメチルホルムアミド中における電子受容体は通常、銀/硝酸銀参照電極に対

50

して、範囲 + 0.4 ~ - 1.0 ボルトの還元電位を有する。一部の実施形態において、電子受容体は、銀 / 硝酸銀参照電極に対して、+ 0.1 ~ - 1.0 ボルト、0.0 ~ - 1.0 ボルト、- 0.1 ~ - 1.0 ボルト、または - 0.5 ~ - 1.0 ボルトの N, N - ジメチルホルムアミドにおける還元電位を有する。光重合法に適した電子受容体は、少なくとも室温にてアリアルスルフィナート電子供与体と直接反応しないように選択される場合が多い。アルコールなどの適切な溶媒に、またはエチレン性不飽和モノマーに溶解した電子受容体の溶液は一般に、見た目には無色である。例示的な電子受容体としては、ヘキサアリアルビスイミダゾールおよびジアリアルヨードニウム塩が挙げられる。

#### 【0120】

光重合性組成物は、多種多様な異なる種類の増感化合物、例えば染料、有機顔料、無機顔料、またはその組み合わせを含み得る。一部の実施形態において、増感化合物は変色し、それによって、ポリマー材料が硬化したことが示される。変色は、増感化合物の化学変化に起因する。

#### 【0121】

光開始剤系は、範囲 250 ~ 1000 ナノメートルの波長を有する化学線に増感化合物を暴露することによって活性化することができる。一部の用途において、化学線は、範囲 300 ~ 1000 ナノメートル、350 ~ 1000 ナノメートル、250 ~ 850 ナノメートル、250 ~ 800 ナノメートル、400 ~ 800 ナノメートル、425 ~ 800 ナノメートル、または 450 ~ 800 ナノメートルの波長を有する。電子供与体は、励起した増感化合物に電子を供与することができる。増感化合物は還元され、電子供与体は酸化される。還元された増感化合物は、電子受容体に電子を供与して、重合反応の開始ラジカルを生成することができるラジカルアニオンである。つまり、開始ラジカルは、還元された電子受容体である。一部の例において、酸化された電子供与体は、重合反応に開始ラジカルとして機能することもできるラジカル種である。

#### 【0122】

光重合法に適したモノマーは一般に、モノアクリレート、モノメタクリレート、ジアクリレート、ジメタクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、またはその組み合わせなどのエチレン性不飽和モノマーを含む。一部の用途において、モノマーのうち少なくともいくつかは、アクリル酸のヒドロキシ置換エステルまたはメタクリル酸のヒドロキシ置換エステルなどのヒドロキシ含有モノマーである。

#### 【0123】

光開始剤系を有する光重合性組成物は一般に、ヒドロキシ含有材料を含有する。適切なヒドロキシ含有材料としては、例えば、アルコール、ヒドロキシ含有モノマー、またはその組み合わせが挙げられる。ヒドロキシ含有材料の量によって、使用前に重合性組成物を保存することができる時間の長さが変化する。貯蔵安定性は、光重合性組成物におけるヒドロキシ含有材料の量が増加するにしたがって高くなる場合が多い。一部の用途において、光重合性組成物は、光重合性組成物の重量を基準にして、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、または40重量%以上のヒドロキシ含有材料を含有する。

#### 【0124】

一部の実施形態において、可視光を使用して、増感化合物を励起し、光重合性組成物を活性化することができる。これは、比較的安価な光源を使用することができることから有利である。電磁スペクトルの可視領域において発する光源は、例えば紫外領域において発する光源よりも費用がかからない傾向がある。紫外線または紫外線と可視光線との組み合わせを含む他の光源も使用することができる。一般的な光源としては、限定されないが、水銀蒸気放電ランプ、炭素アーク、タングステンランプ、キセノンランプ、太陽光、レーザー、発光ダイオード等が挙げられる。

#### 【0125】

本発明は、重合性組成物を形成することと、重合性組成物を反応させることとを含む、重合方法も提供する。重合性組成物は、エチレン性不飽和モノマーと、銀 / 硝酸銀参照電

10

20

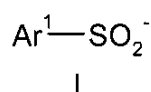
30

40

50

極に対して 0 . 0 ~ + 0 . 4 ボルトの N , N - ジメチルホルムアミド中における酸化電位を有する電子供与体と、銀 / 硝酸銀参照電極に対して + 0 . 4 ~ - 1 . 0 ボルトの N , N - ジメチルホルムアミド中における還元電位を有する電子受容体と、を含有する。電子供与体は、式 I

【化 9】



10

のアニオンを有し、かつ少なくとも 1 つの炭素原子および正に荷電した窒素原子または正に荷電したリン原子のいずれかを含有するカチオンを有するアリアルスルフィン酸塩を含む。式 I における  $\text{Ar}^1$  基は、置換フェニル、非置換もしくは置換  $\text{C}_{7-30}$  アリール、または非置換もしくは置換  $\text{C}_{3-30}$  ヘテロアリールである。置換  $\text{Ar}^1$  基は、電子吸引基であるか、または電子供与基と結合した状態の電子吸引基である置換基を有することができる。

【 0 1 2 6】

熱によって開始されるラジカル重合反応において、電子受容体は、電子供与体と直接反応し、その結果、還元された電子受容体が形成されるように選択される場合が多い。還元電子受容体は、重合反応に開始ラジカルとして機能するラジカルであることができる。電子供与体と電子受容体との反応は、室温（つまり、20 ~ 25）および高温（例えば、150 までの温度）で起こる。電子受容体および電子供与体は一般に、重合が望まれるまで別々の容器内に保存される場合が多い（つまり、互いに混合されない）。

20

【 0 1 2 7】

適切な電子受容体としては、酸化状態の金属イオン、過酸化物、および過硫酸塩が挙げられる。通常、開始剤系を活性化するのに、増感化合物は必要ない。しかしながら、所望であれば、化学線の下にて反応性を促進するために、増感化合物を添加することもできる。

【 0 1 2 8】

いずれかのエチレン性不飽和モノマーを使用することができる。そのモノマーは一般に、モノアクリレート、モノメタクリレート、ジアクリレート、ジメタクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、またはその組み合わせである。モノマーは、非置換であるか、またはヒドロキシ基で置換される。

30

【実施例】

【 0 1 2 9】

別段の指定がない限り、本明細書で使用される：

溶媒および試薬は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社（Aldrich Chemical Co. , Milwaukee , WI）から入手した、または入手することができ、または公知の方法によって合成することもでき；

サイクリックボルタンメトリーの電気化学測定器は、テネシー州オークリッジのプリンストン・アプライド・リサーチ社（Princeton Applied Research , Oak Ridge , TN）から入手し；

40

N , N - ジメチルホルムアミドは、ニュージャージー州ギブスタウンの EMサイエンス社（EM Science , Gibbstown , NJ）から入手し；

4 - （トリフルオロメチル）ベンゼンスルホニルクロリドは、マサチューセッツ州ワードヒルのアルファ・エイサー社（Alfa Aesar , Ward Hill , MA）から入手し；

「emim」という用語は、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオンを意味し；

「4 - HBA」という用語は、4 - ヒドロキシブチルアクリレートを意味し；

50

「H E A」という用語は、2 - ヒドロキシエチルアクリレートを意味し；

「K L 6 8 染料」という用語は、染料ビス - [ 4 - (ジフェニルアミノ) スチリル ] - 1 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ ) , 4 - (メトキシ) ベンゼンを意味し；

「シアニン 1」という用語は、3 - メチル - 2 - [ 5 - ( 3 - メチル - 2 - ベンゾチアゾリニルイデン ) - 1 , 3 - ペンタジエニル ] ベンゾチアゾリウムヨージドを意味し、B i o c h e m i s t r y , 1 3 ( 4 2 ) , 3 3 1 5 - 3 3 3 0 ( 1 9 7 4 ) に開示される一般方法に従って製造され；

本明細書において使用される、「S R 3 3 9」という用語は、2 - フェノキシエチルアクリレートを意味し、ペンシルバニア州エクストンのサートマー社 ( S a r t o m e r C o . , I n c . , E x t o n , P A ) から入手し；

本明細書において使用される、「S R 2 3 8」という用語は、1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレートを意味し、ペンシルバニア州エクストンのサートマー社 ( S a r t o m e r C o . , I n c . , E x t o n , P A ) から入手し；

本明細書において使用される、「S R 3 9 9」という用語は、ペンタエリトリールペンタアクリレートを意味し、ペンシルバニア州エクストンのサートマー社 ( S a r t o m e r C o . , I n c . , E x t o n , P A ) から入手し；

本明細書において使用される、「S R 3 5 1」という用語は、トリメチロールプロパントリアクリレートを意味し、ペンシルバニア州エクストンのサートマー社 ( S a r t o m e r C o . , I n c . , E x t o n , P A ) から入手し；

「I R 1 4 0」という用語は、5 , 5 ' - ジクロロ - 1 1 - ジフェニルアミノ - 3 , 3 ' - ジエチル - 1 0 , 1 2 - エチレンチアトリカルボシアニンパークロレート

を意味し；  
「I R 7 8 0 ヨウ化物」という用語は、2 - [ 2 - [ 2 - クロロ - 3 - [ ( 1 , 3 - ジヒドロ - 3 , 3 - ジメチル - 1 - プロピル - 2 H - インドール - 2 - イリデン ) エチリデン ] - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル ] エテニル ] - 3 , 3 - ジメチル - 1 - プロピルインドリウムヨージドを意味する。

【 0 1 3 0 】

方法

酸化電位の測定

プリンストン・アプライド・リサーチ ( P r i n c e t o n A p p l i e d R e s e a r c h ) モデル 1 7 9 デジタル電量計およびモデル 1 7 8 電位計を備えた、プリンストン・アプライド・リサーチ ( P r i n c e t o n A p p l i e d R e s e a r c h ) モデル 1 7 3 ポテンシオスタット / ガルバノスタットに接続された E G & G P A R C モデル 1 7 5 ユニバーサルプログラマー ( U n i v e r s a l P r o g r a m m e r ) を使用して、例示的なアリアルスルフィナートの電気化学測定を行った。モデル D I - 1 5 1 R 5 W a v e f o r m 記録システム ( オハイオ州アクロンの D A T A Q インスツルメンツ社 ( D A T A Q I n s t r u m e n t s , I n c . , A k r o n , O H ) から市販されている ) を使用して、信号をデジタル化し、次いでそれを保存し、デル社のオプティプレックス ( D e l l O p t i P l e x ) X M 5 9 0 パーソナルコンピュータで解析した。スキャン速度 1 0 0 m V / 秒でスキャンを行った。

【 0 1 3 1 】

電気化学測定は、3 電極構造：参照電極、作用電極、および対電極を使用して行った。参照電極は、アセトニトリル中の 0 . 0 1 M A g N O <sub>3</sub> で充填され、かつ直径 1 mm、長さ約 1 9 c m の銀線を備えたガラス ( f r i t t e d ) 電極 ( イリノイ州バッファローグローヴのサージェント・ウェルチ社 ( S a r g e n t W e l c h , B u f f a l o G r o v e , I L ) から入手 ) であった。対電極は、コイル直径約 1 0 m m、コイル長さ約 7 . 5 c m を有するコイルに形成された、直径 1 . 0 m m、長さ ( 全長 ) 1 6 c m の白金線であった。作用電極は、直径約 3 . 5 m m のガラス状炭素電極 ( インディアナ州ウェストラフィエットの B A S 社 ( B A S , I n c . , W e s t L a f a y e t t e , I n d i a n a ) から入手 ) であった。最初に 3 . 0 ミクロンの酸化アルミニウム粉末 / 脱イオン水スラリーを使用し、次いで アルミナ粉末 / 脱イオン水スラリーを使用して、ガラ



ス状炭素電極を研磨した。研磨用粉末は、イリノイ州エバンストンのビューラーLTD社 (Buehler LTD, Evanston, IL) から入手した。

【0132】

セルは、50 mL 4つ口丸底フラスコであった。適切なサイズのゴム製セプタムを使用してフラスコ内に各電極を封入した。第4の入口を使用して、アルゴンパージを導入し、酸素を除去し、セルに大気水分が入らないようにした。

【0133】

支持電解質は、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート (TBA PF<sub>6</sub>) (テキサス州オースチンのサウスウェスタン・アナリティカル・ケミカルズ社 (Southwestern Analytical Chemicals, Inc., Austin, TX) から入手) であった。それぞれの実験前に、TBA PF<sub>6</sub>を80~90

にて真空オーブン内で一晩乾燥させた。溶媒はN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) であり、さらに精製することなく、それをそのまま使用した。大気水分の取り込みを極力抑えるために、アルゴン雰囲気下にてシリンジによって、溶媒を電気化学セルに移した。

【0134】

最初に、DMF中のTBA PF<sub>6</sub>の0.1モル溶液を調製することによって、電気化学測定を行った。アルゴンがセルを通して流れる際に、小さな磁気攪拌子を含むセルに、その溶液を加えた。参照電極および対電極を測定器に接続した後に、作用電極を上述のように研磨し、次いでセル内に挿入した。例示的な化合物をセルに添加する前に、バックグラウンドスキャンを行った。次いで、化合物約10 mgをセルに添加し、それが溶解した後に、測定を行って酸化電位を記録した。最初のスキャンにおいて酸化または還元反応に対してピーク電流にて、電位を決定した。この構造において、同一の電解質溶液におけるフェロセンの酸化電位は、参照電極に対して+0.1ボルトで現れた。

【0135】

酸化安定度の測定

プロトン核磁気共鳴分光学によって、例示的な置換アリールスルフィナートの酸化安定度を決定した。アセトニトリル-d<sub>3</sub>中の化合物の溶液のスペクトルを一定の間隔で記録した。カチオンにおけるアルキル基の共鳴を内標準として使用し、アニオンの酸化を評価した。

【0136】

調製例1

4-シアノベンゼンスルホニルクロリドの調製

再密封可能なプラスチック製バッグ内で固体を合わせ、バッグを手でこね、振り混ぜることによって、4-カルボキシベンゼンスルホンアミド (188 g) とPCl<sub>5</sub> (430 g) との均質な混合物を製造した。磁気攪拌子と窒素ガス源に接続されたホースアダプターとを備えた丸底フラスコに、混合物を移した。油浴中でフラスコをゆっくりと60 に加熱し、混合物を攪拌しながら、60 で5時間維持した。次いで、ドライアイスで冷却されたトラップを介して、ホースアダプターを水流吸引器に接続し、油浴の温度を110

に上げ、フラスコを真空にし、トラップ内に液体を蒸留した。蒸留速度が遅くなった場合には、ホースアダプターを再度、窒素源に接続し、油浴の温度を155 に上げた。さらに13時間後、ホースアダプターを再度、トラップを介して水流吸引器に接続し、さらに液体を蒸留した。次いで、反応フラスコを室温に冷却し、その間に茶色の生成物が固化した。クーゲルロール蒸留 (ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) から入手可能) を使用して、温度150、圧力0.07 mmHgにて、氷浴中で冷却された捕集バルブ内に粗生成物を真空蒸留した。捕集バルブからの黄色の固体留出物をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で洗浄し、その溶液を回転蒸発器で濃縮して乾燥状態にし、生成物167.4 gを得た。

【0137】

## 調製例 2

## カリウム 4 - エトキシカルボニルベンゼンスルホネートの調製

脱イオン水 ( 1 2 0 0 m L ) 中のナトリウム 4 - カルボキシベンゼンスルホネート ( 7 5 g ) の混合物を、固体が溶解するまで 6 0 に加熱した。脱イオン水、濃 H C l および脱イオン水で順次洗浄することによって酸性化された強酸性イオン交換樹脂のカラム ( ペンシルバニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース社 ( R o h m a n d H a a s C o . , P h i l a d e l p h i a , P A ) から商標名アンバーライト ( A M B E R L I T E ) I R - 1 2 0 ( P L U S ) で市販されている ) に、溶出液の p H が約 5 . 5 になるまで、この溶液を通した。次いで、ナトリウム 4 - カルボキシベンゼンスルホネートの溶液をカラムに装入し、次いで、合計 2 L の溶出液を回収するまで、カラムを脱イオン水で洗浄した。脱イオン水を回転蒸発器で除去し、得られた中間体を真空オーブン内で 5 0 にて一晩乾燥させた。

【 0 1 3 8 】

次いで、磁気攪拌子、凝縮器、および窒素ガス源に取り付けられたホースアダプターを備えた丸底フラスコ内で、中間体を無水エタノール ( 1 L ) に溶解した。この溶液を攪拌し、1 0 0 の油浴で一晩加熱した。さらにエタノール 5 0 0 m l をフラスコに添加し、加熱および攪拌をさらに 4 時間続けた。溶液を室温に冷却し、アルコール系 K O H でプロモチモールブルー終点まで中和した。生成物が溶液から沈殿し、その生成物を真空濾過により単離し、無水エタノールで洗浄し、室温で一晩乾燥させて、生成物 7 5 . 1 g を得た。

【 0 1 3 9 】

## 調製例 3

## 4 - エトキシカルボニルベンゼンスルホニルクロリドの調製

磁気攪拌子と窒素ガス源に取り付けられたホースアダプターとを備えた丸底フラスコに、アセトニトリル ( 3 0 0 m L ) とスルホラン ( 1 0 0 m L ) との 3 : 1 ( v / v ) 混合物に溶解されたカリウム 4 - エトキシカルボニルベンゼンスルホネート ( 7 5 . 1 g ) の溶液を装入した。溶液を攪拌しながら、P O C l <sub>3</sub> ( 5 5 m L ) をゆっくりと添加し、攪拌混合物を窒素雰囲気下にて 7 5 で 3 時間加熱した。不均一な反応混合物を室温に冷却し、次いで回転蒸発器を使用して濃縮した。次いで、フラスコを氷浴中で冷却し、フラスコ内の混合物に氷を加えた。生成物が白色の固体として結晶化し、それを濾過し、冷たい脱イオン水で洗浄した。室温および 3 m m H g にて真空下で生成物を 2 時間乾燥させ、白色の固体 7 6 g を得た。

【 0 1 4 0 】

## 調製例 4

## 1 - クロロスルホニルアントラキノンの調製

ナトリウムアントラキノン - 1 - スルホネート ( 5 0 . 0 g ) を P O C l <sub>3</sub> ( 3 1 m L ) 、およびスルホラン ( 1 0 0 m L ) とアセトニトリル ( 2 0 0 m L ) との 1 : 2 ( v / v ) 混合物と合わせた。混合物を窒素雰囲気下で攪拌し、1 1 0 に 4 4 時間加熱した。混合物を室温に冷却し、次いで冷蔵庫内でさらに冷却した。混合物を濾過し、濾液をビーカー内の氷上に注ぎ、この混合物を 1 時間攪拌した。茶色の沈殿物を濾過し、脱イオン水で洗浄し、空气中で乾燥させ、次いで、さらに真空オーブン内で 4 5 および圧力 1 m m H g 未満にて一晩乾燥させ、茶色の固体として生成物 1 2 . 0 8 g を得た。

【 0 1 4 1 】

## 調製例 5 ~ 8

## 置換アルカリ金属ベンゼンスルフィナートの調製

市販されている、または調製例 1 および 3 に記載のように調製された置換ベンゼンスルホニルクロリドを加水分解することによって、置換アルカリ金属ベンゼンスルフィナートを調製した。丸底フラスコにおいて、脱イオン水 1 ミリリットル当たり置換ベンゼンスルホニルクロリド 0 . 2 g の濃度で、N a <sub>2</sub> S O <sub>3</sub> 2 . 5 当量および N a H C O <sub>3</sub> 2 . 5 当量で、脱イオン水中で 7 5 にて、各置換ベンゼンスルホニルクロリドを 3 時間攪拌した。

次いで、各反応混合物を室温に冷却し、次いで冷蔵庫内で10℃に冷却した。pHが1未満になるまで、各冷溶液を濃硫酸で酸性化した。

【0142】

各沈殿固体を酢酸エチル中に抽出し、次いで回転蒸発器を使用して、有機相を乾燥状態まで蒸発させ、無色の固体として置換ベンゼンスルフィン酸を得た。固体の置換ベンゼンスルフィン酸のそれぞれをメタノールに溶解し、約10重量%の溶液を得た。次いで、沈殿物が形成するまで、脱イオン水を各溶液に一滴ずつ添加した。次いで、固体すべてが溶解するまで、十分なメタノールを溶液に添加した。表1に示すように、各メタノール水溶液をアルカリ金属水酸化物(MOH)の1M水溶液で中和し、置換アルカリ金属置換ベンゼンスルフィン酸塩を得た。回転蒸発器を用いて溶媒を除去することによって、その塩を単離した。

【0143】

【表1】

表1：調製例5～8

調製例	ベンゼンスルホンクロリド	ベンゼンスルホンクロリドの重量	MOH	ベンゼンスルフィナートの重量
5	4-シアノ	11.68g	NaOH	9.30g
6	4-エトキシカルボニル	6.46g	LiOH	3.17g
7	4-クロロ	5.11g	LiOH	3.06g
8	4-トリフルオロメチル	6.20g	NaOH	4.15g

【0144】

調製例9

1-メトキシ-4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゼンの調製

4-メトキシフェノール(100.0g)と、乾燥炭酸カリウム(166.7g)と、アセトニトリル(800mL)と、2-エチルヘキシルブロミド(173.8g)との混合物を磁気攪拌し、還流で4日間加熱した。次いで、混合物を室温に冷却し、脱イオン水1.5Lで希釈し、その後に有機相を分離した。水相をヘキサンで抽出し、合わせた有機層をNaOHの1.0モル/リットル水溶液で2回洗浄し、次いでMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。減圧下にて溶媒を除去し、オレンジ色のオイルを得た。粗生成物を減圧下で蒸留し、透明なオイル(0.4mmHgでの沸点135～138℃)152gを得た。

【0145】

調製例10

2,5-ビス(プロモメチル)-1-メトキシ-4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゼンの調製

調製例9(50.0g)からの生成物と、パラホルムアルデヒド(30.0g)と、酢酸(100mL)と、HBr(酢酸中で30%、100mL)との混合物を攪拌しながら70℃に加熱した。反応は自発的に80℃に温まり、パラホルムアルデヒドを完全に溶解させて、オレンジ色の溶液が得られた。混合物を70℃で4時間、加熱および攪拌し、その後に、反応を室温に冷却した。混合物を塩化メチレン(500mL)で希釈し、有機層を分離し、脱イオン水で3回、飽和NaHCO<sub>3</sub>で1回洗浄し、次いでMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。減圧下で溶媒を除去することによって、淡黄色の固体が形成し、それをヘキサンか

ら再結晶化して、淡黄色の粉末 71.6 g を得た。

【0146】

調製例 11

2 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ ) - 5 - メトキシ - 1 , 4 - ビス ( ベンジル ) ホスホネートの調製

調製例 10 ( 28.26 g ) からの生成物と亜リン酸トリエチル ( 37.4 g ) との混合物を攪拌し、加熱して、6 時間還流した。冷却後、生成物を高真空下で加熱して、残りの亜リン酸トリエチルを除去した。濃いオイルが得られ、そのオイルは数日後にゆっくりと結晶化し、さらに精製することなく使用された。

【0147】

調製例 12

ビス - [ 4 - ( ジフェニルアミノ ) スチリル ] - 1 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ ) - 4 - ( メトキシ ) ベンゼン ( KL 68 染料 )

調製例 11 からの生成物 ( 11.60 g ) と、4 - ジフェニルアミノベンズアルデヒド ( 12.34 g ) と、無水テトラヒドロフラン ( 400 mL ) との混合物に、混合物を攪拌しながら、テトラヒドロフラン ( 44 mL ) 中のカリウム t - ブトキシドの 1.0 M 溶液を一滴ずつ添加した。この混合物を室温で 3 時間攪拌し、次いで溶媒を真空下で除去した。脱イオン水 ( 100 mL ) を残渣に添加し、その混合物を塩化メチレンで数回抽出した。合わせた有機層を飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させ、次いで溶媒を真空下で除去した。移動相として 30 / 70 ( v / v ) 塩化メチレン / ヘキサンを使用して、シリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって、粗生成物を精製した。回転蒸発器を使用して溶媒を除去することによって、鮮やかな緑色の固体の生成物 14.44 g を得た。

【0148】

調製例 13

N , N - ジメチルモルホリニウムヒドロキシドの調製

室温の 1 , 2 - ジクロロエタン ( 125 mL ) 中の N - メチルモルホリン ( 10.0 g ) の攪拌溶液に、ヨウ化メチル ( 14.1 g ) を添加した。形成した無色の沈殿物を濾過し、次いで 1 , 2 - ジクロロエタンおよび石油エーテルで順次洗浄した。固体を空气中で室温にて乾燥させ、生成物 21.3 g を得た。この生成物 ( 1.0 g ) の試料を脱イオン水 ( 2 mL ) に溶解し、NaOH の 10 % 水溶液 10 g および脱イオン水 200 mL で順次洗浄しておいた、強塩基性イオン交換樹脂のカラム ( ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカル社 ( Dow Chemical Co. , Midland MI ) から商品名 DOWEX 1 X2 - 100 で市販されている ) に通した。カラムからの試料を脱イオン水 25 mL で洗浄した。溶出された溶液を、回転蒸発器を使用して乾燥状態まで濃縮し、さらに真空オーブンを使用して 50 ° で一晩乾燥させて、無色の固体として生成物を得た。

【0149】

調製例 14

1 - メチル - 4 - アザ - 1 - アゾニアビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンヒドロキシドの調製

室温の 1 , 2 - ジクロロエタン ( 100 mL ) 中の 1 , 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン ( 10.0 g ) の攪拌溶液に、ヨウ化メチル ( 12.7 g ) を添加した。形成した無色の沈殿物を 1 , 2 - ジクロロエタンおよび石油エーテルで順次洗浄した。固体を空气中で室温にて乾燥させ、生成物 21.3 g を得た。次いで、この生成物のすべてを脱イオン水 ( 200 mL ) に溶解し、室温で攪拌し、アンモニウムヘキサフルオロホスフェート ( 13.7 g ) をその溶液にゆっくりと添加した。形成した無色の沈殿物を真空濾過し、少量の脱イオン水で洗浄した。その固体を空气中で室温にて一晩乾させ、60 ° で真空オーブンを使用してさらに一晩乾燥させて、生成物 7.1 g を得た。この生成物の試料 ( 1.0 g ) を脱イオン水 ( 2 mL ) に溶解し、NaOH の 10 % 水溶液 10 g および脱イオン水 200 mL で順次洗浄しておいた、強塩基性イオン交換樹脂のカラム ( ミシガ

10

20

30

40

50

ン州ミッドランドのダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co., Midland MI) から商品名 DOWEX 1X2-100 で市販されている) に通した。カラムからの試料を脱イオン水 25 mL で洗浄した。溶出された溶液を、回転蒸発器を使用して乾燥状態まで濃縮し、さらに真空オーブンを使用して 50 で一晩乾燥させて、無色の固体として生成物を得た。

【0150】

#### 調製例 15

##### 3-エチル-2-メチルベンゾオキサゾリウムクロリドの調製

脱イオン水 (20 mL) 中の 3-エチル-2-メチルベンゾオキサゾリウムヨージド (1.0 g) の溶液を、脱イオン水 (200 mL)、飽和 NaCl 水溶液 (50 mL)、脱イオン水 (200 mL) で順次洗浄しておいた、イオン交換樹脂のカラム (ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co., Midland MI) から商品名 DOWEX 1X2-100 で市販されている) に通した。脱イオン水約 50 mL でカラムからの生成物を洗浄し、回転蒸発器を使用して乾燥状態まで濃縮し、生成物 0.73 g を得た。

【0151】

#### 調製例 16 ~ 19

##### 置換テトラブチルアンモニウムベンゼンスルフィナートの調製

相当するアルカリ金属スルフィン酸塩から、テトラブチルアンモニウムベンゼンスルフィナートを調製した。各アルカリ金属スルフィン酸塩を脱イオン水に溶解し、0.1 M 溶液を生成し、それを濃硫酸で酸性化して、無色の沈殿物としてスルフィン酸を得た。各混合物を酢酸エチルで抽出し、回転蒸発器を使用して、有機相を乾燥状態まで蒸発させた。得られた各固体を 50% (v/v) メタノール水溶液に溶解し、この溶液を水酸化テトラブチルアンモニウムの水溶液で滴定した。回転蒸発器を使用して、各混合物を乾燥状態まで蒸発させ、黄色いオイルとして生成物を得た。各化合物の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、指定の構造と一致した。これらの製造および酸化および安定度のデータの詳細を表 2 に示す。

【0152】

【表 2】

表 2 : 調製例 16 ~ 19

	調製例			
	16	17	18	19
アルカリ金属ベンゼン スルフィン酸塩	4-クロロ	4-エトキシ カルボニル	4-トリフルオ ロメチル	4-シアノ
アルカリ金属ベンゼン スルフィン酸塩の重量	0.50g	0.58g	1.72g	2.00g
テトラブチルアンモニ ウムベンゼンスルフィ ナートの重量	0.98g	1.27g	3.51g	4.18g
E <sub>酸化</sub>	0.09V	0.11V	0.18V	0.15V
t <sub>1/2</sub> (日数)	138	174	88	>300

【0153】

## 調製例 2 0

## emim4 - メチルベンゼンスルフィナートの調製

磁気攪拌子を備えた丸底フラスコ中のナトリウム 4 - メチルベンゼンスルフィナート ( 3 . 1 g ) と、無水エタノール ( 8 0 m L ) との混合物を攪拌しながら約 7 5 に加熱した。混合物を約 4 0 に冷却し、次いで無水エタノール ( 2 0 m L ) 中の 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド ( 2 . 0 g ) の溶液をフラスコに添加した。その混合物を 2 時間攪拌し、その後にそれを濾過した。回転蒸発器を使用して、濾液を乾燥状態まで濃縮し、不均一な黄色いオイルを得た。それを  $\text{CHCl}_3$  に吸収させた。この混合物を濾過し、回転蒸発器を使用して、濾液を乾燥状態まで濃縮して、黄色いオイルとして生成物 3 . 1 2 g を得た。

【 0 1 5 4 】

## 調製例 2 1

## テトラフェニルホスホニウム 4 - シアノベンゼンスルフィナートの調製

電磁攪拌しながらホットプレート上で溶液を加熱して沸騰させることによって、無水エタノール ( 1 0 0 m L ) 中のナトリウム 4 - シアノベンゼンスルフィナート ( 1 . 0 g ) の溶液を 2 5 0 m L エルレンマイヤーフラスコ中で調製した。その沸騰溶液に、絶えず攪拌しながら、無水エタノール ( 5 0 m L ) 中のテトラフェニルホスホニウムクロリド ( 1 . 9 8 g ) の熱い溶液を添加した。攪拌溶液を 3 0 分間冷却し、その後に無色の沈殿物が形成した。次いで、攪拌しながら、フラスコを氷浴中でさらに 3 0 分間冷却した。混合物を真空濾過し、回転蒸発器を使用して、濾液を乾燥させて、固形物質をいくらか含有する濃い黄色のオイルを得た。この残渣をクロロホルム ( 5 0 m L ) に溶解し、混合物を 2 0 分間攪拌し、それを真空濾過した。回転蒸発器を使用して、濃い黄色の溶液を乾燥状態まで濃縮し、透明な黄色のオイルが生成し、それをさらに真空下にて 3 m m H g で 1 時間乾燥させ、明るい黄色のワックスとして生成物 2 . 2 0 g を得た。

【 0 1 5 5 】

## 調製例 2 2

## テトラブチルアンモニウムアントラキノ - 1 - スルフィナートの調製

丸底フラスコ中で、1 - クロロスルホニルアントラキノ ( 1 2 . 0 5 g ) の溶液を脱イオン水 ( 2 0 0 m L )、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( 1 8 . 3 4 g ) および  $\text{NaHCO}_3$  ( 1 2 . 2 2 g ) と合わせた。混合物を 6 5 にて窒素雰囲気下で 2 時間攪拌し、加熱した。次いで、溶液を室温に冷却し、次いでさらに冷蔵庫内で冷却した。形成した沈殿固体を濾過によって単離し、空気中で乾燥させた。メタノールと脱イオン水との 2 : 1 ( v / v ) 混合物 2 0 0 m L を添加したフラスコに、その固体を移した。濃い赤色が持続するまで、溶液を 4 0 % 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液で滴定した。回転蒸発器で溶媒を除去し、濃い赤色のオイルを高真空下で 4 5 にて 2 日間乾燥させ、生成物 1 6 . 9 8 g を得た。

【 0 1 5 6 】

## 調製例 2 3

## テトラブチルアンモニウムナフタレン - 1 - スルフィナートの調製

1 - ナフタレンスルホニルクロリド ( 2 0 . 0 g )、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( 3 3 . 3 6 g )、 $\text{NaHCO}_3$  ( 2 2 . 2 4 g ) および脱イオン水 ( 3 5 0 m L ) を丸底フラスコに装入した。混合物を攪拌し、窒素雰囲気下で 6 5 に 2 時間加熱し、その後、混合物を室温に冷却し、次いで冷蔵庫内でさらに冷却した。冷たい混合物を濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で酸性化し、その結果、沈殿物が形成した。その混合物を酢酸エチル 1 0 0 m L で 3 回抽出した。有機抽出物を合わせ、溶媒を回転蒸発器で除去し、無色の固体が得られ、次いでそれをビーカー中で 1 : 1 ( v / v ) メタノール - 脱イオン水 2 4 0 m L に溶解した。溶液の pH が 7 . 2 になるまで、4 0 % 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液で、その溶液を滴定した。溶媒を回転蒸発器で除去し、生成物を真空オープン内で室温にてさらに乾燥させ、蠟質の黄色の固体 3 6 . 4 g を得た。

【 0 1 5 7 】

## 調製例 2 4

## テトラブチルアンモニウムナフタレン - 2 - スルフィナートの調製

2 - ナフタレンスルホニルクロリド ( 24 . 73 g )、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( 41 . 25 g )、 $\text{NaHCO}_3$  ( 41 . 25 g ) および脱イオン水 350 mL を丸底フラスコに装入した。混合物を攪拌し、窒素雰囲気下で 65 に 2 時間加熱し、その後、混合物を室温に冷却し、次いで冷蔵庫内でさらに冷却した。冷たい混合物を濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で酸性化し、その結果、沈殿物が形成した。

## 【 0 1 5 8 】

その混合物を酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。有機抽出物を合わせ、溶媒を回転蒸発器で除去し、無色の固体が得られ、次いでそれをビーカー中で 1 : 1 ( v / v ) メタノール - 脱イオン水 240 mL に溶解した。溶液の pH が 7 . 2 になるまで、40 % 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液で、その溶液を滴定した。溶媒を回転蒸発器で除去し、生成物を真空オーブン内で室温でさらに乾燥させ、蠟質の黄色の固体 46 . 9 g を得た。

10

## 【 0 1 5 9 】

## 調製例 2 5

## N , N - ジメチルモルホリニウム 4 - シアノベンゼンスルフィナートの調製

脱イオン水 ( 10 mL ) 中のナトリウム 4 - シアノベンゼンスルフィナート ( 0 . 15 g ) の溶液に、濃硫酸をゆっくりと添加した。沈殿物が形成し、沈殿物がもはや形成していないと思われるまで、硫酸を一滴ずつ添加した。その混合物を酢酸エチル ( 20 mL ) で 2 回抽出し、合わせた有機相を回転蒸発器を使用して、乾燥状態まで濃縮した。得られた固体を 50 重量 % メタノール水溶液に溶解し、脱イオン水 ( 5 mL ) 中の N , N - ジメチルモルホリニウムヒドロキシド ( 0 . 85 g ) の溶液で、この溶液を滴定した。回転蒸発器を使用して、溶液を乾燥状態まで濃縮し、さらに真空オーブンを使用して室温で一晩乾燥させた。次いで、得られた固体を脱イオン水に溶解し、この溶液を酢酸エチル ( 20 mL ) で 2 回抽出した。回転蒸発器を使用して、合わせた有機相を乾燥状態まで濃縮した。得られた固体をさらに、真空オーブンを使用して室温で一晩乾燥させ、黄色のオイルとして生成物 0 . 24 g を得た。

20

## 【 0 1 6 0 】

## 調製例 2 6

## 1 - メチル - 4 - アザ - 1 - アゾニアビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン 4 - シアノベンゼンスルフィナートの調製

脱イオン水 ( 10 mL ) 中のナトリウム 4 - シアノベンゼンスルフィナート ( 0 . 25 g ) の溶液に、濃硫酸をゆっくりと添加した。沈殿物が形成し、沈殿物がもはや形成していないと思われるまで、硫酸を一滴ずつ添加した。その混合物を酢酸エチル ( 20 mL ) で 2 回抽出し、合わせた有機相を回転蒸発器を使用して、乾燥状態まで濃縮した。得られた固体を 50 重量 % メタノール水溶液に溶解し、脱イオン水 ( 5 mL ) 中の調製例 1 4 の生成物 ( 0 . 27 g ) の溶液で pH 約 7 . 2 まで、この溶液を滴定した。回転蒸発器を使用して、溶液を乾燥状態まで濃縮し、さらに真空オーブンを使用して室温で一晩乾燥させ、蠟質の黄色の固体 0 . 45 g を得た。

30

## 【 0 1 6 1 】

## 調製例 2 7

## N - ヘキサデシルピリジニウム 4 - シアノベンゼンスルフィナートの調製

無水エタノール ( 200 mL ) 中のナトリウム 4 - シアノベンゼンスルフィナート ( 1 . 0 g ) の磁気攪拌された沸騰溶液を含有するエルレンマイヤーフラスコに、エタノール ( 20 mL ) 中の N - ヘキサデシルピリジニウムクロリド ( 1 . 6 g ) の溶液を添加した。混合物を室温に冷却し、次いで氷浴中でさらに冷却した。混合物を濾過し、回転蒸発器を使用して、濾液を乾燥状態まで濃縮した。残渣をクロロホルム ( 100 mL ) に溶解し、濾過し、回転蒸発器を使用して乾燥状態まで濃縮し、生成物 2 . 4 g を得た。

40

## 【 0 1 6 2 】

## 調製例 2 8

50

3 - エチル - 2 - メチルベンゾオキサゾリウム 4 - シアノベンゼンスルフィナートの調製  
無水エタノール ( 2 0 m L ) 中のナトリウム 4 - シアノベンゼンスルフィナート ( 0 .  
1 g ) の磁気攪拌された沸騰溶液を含有するエルレンマイヤーフラスコに、エタノール ( 2 0 m L ) 中の 3 - エチル - 2 - メチルベンゾオキサゾリウムクロリド ( 0 . 7 3 g ) の  
溶液を添加した。混合物を室温に冷却し、次いで氷浴中でさらに冷却した。混合物を濾過  
し、回転蒸発器を使用して、濾液を乾燥状態まで濃縮した。残渣を脱イオン水と混合し、  
この混合物を酢酸エチル ( 2 × 2 0 m L ) で抽出した。回転蒸発器を使用して、合わせた  
有機抽出物を乾燥状態まで濃縮した。次いで、得られた固体を塩化メチレンに溶解し、濾  
過し、回転蒸発器を使用して乾燥状態まで濃縮し、生成物 0 . 0 8 g を得た。

【 0 1 6 3 】

10

実施例 1 ~ 3

アリールスルフィン酸塩、メチレンブルーおよびジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ  
ホスフェートを使用した、4 - H B A の光硬化

4 - H B A にメチレンブルーを溶解して、薄い色の溶液を生成することによって、4 -  
H B A とメチレンブルーとのストック溶液を調製した。十分なジフェニルヨードニウムヘ  
キサフルオロホスフェートを添加して、ヨードニウム塩 1 重量 % を含む溶液を生成した。  
この溶液約 1 g をねじ蓋バイアルに装入した。各バイアルに一定量のアリールスルフィン  
酸塩を添加し、塩濃度 1 重量 % を得た。各溶液を窒素ガスで 4 5 秒間パージし、その後  
にバイアルを密閉した。光源の約 2 c m 前にバイアルを保持し、ゆっくりと攪拌すること  
によって、1 0 0 W 石英 - タングステン - ハロゲン ( Q T H ) 光源 ( フロリダ州ジャクソン  
ビルのキューバ・ファイバーオプティクス社 ( C u d a F i b e r o p t i c s , J  
a c k s o n v i l l e , F L ) から市販のモデル I - 1 0 0 ) を各溶液に照射した。光  
源シャッターは完全に開いていた。硬化時間は、バイアルを攪拌するにしたがって、溶液  
の粘度が増加し、その結果液体がバイアル内でもはや流動しなくなる時間であるとみなし  
た。その結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 6 4 】

【表 3】

表 3 : 実施例 1 ~ 3 の硬化

30

実施例	アリールスルフィン酸塩	硬化時間 (秒)
1	テトラブチルアンモニウムアントラキノ-1-スルフィナート	6
2	テトラブチルアンモニウムナフタレン-1-スルフィナート	<2
3	テトラブチルアンモニウムナフタレン-2-スルフィナート	<2

【 0 1 6 5 】

40

実施例 4 ~ 1 5

テトラブチルアンモニウム 4 - シアノベンゼンスルフィナートをジフェニルヨードニウ  
ムヘキサフルオロホスフェートと共に使用した、H E A の光硬化

H E A と、1 重量 % テトラブチルアンモニウム 4 - シアノベンゼンスルフィナートとの  
ストック溶液に、十分なジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを添加し、  
ヨードニウム塩 1 重量 % を含有する溶液を得た。ねじ蓋バイアルに、この溶液約 1 g を装  
入した。一定量の染料を各バイアルに添加し、薄い色の溶液を得るのに十分な染料濃度  
にした ( 染料に応じて一般に 5 0 ~ 1 0 0 0 p p m ) 。各溶液を窒素ガスで 3 0 秒間パージ  
し、その後バイアルを密閉した。実施例 1 ~ 3 に記載のように、各溶液に照射した。そ  
の結果を表 4 に示す。

50



【 0 1 6 6 】

【 表 4 】

表 4 : 実施例 4 ~ 1 5 の硬化

実施例	染料	硬化時間 (秒)	未硬化の色	硬化した色
4	メチレングリーン	2	緑色	無色
5	フルオレセイン	4	黄緑色	緑色
6	メチレンブルー	4	青色	薄黄色
7	ローズベンガル	4	赤色	薄い赤色
8	アクリジンオレンジ	6	オレンジ色	オレンジ色
9	メチレンバイオレット	7	紫色	赤紫色
10	ローダミン 6G	7	桃色	桃色
11	シアニン 1	9	青緑色	青紫色
12	ベーシックブルー 3	10	青色	青色
13	クマリン	153	黄色	黄色
14	ナイルブルークロリド	10	青色	青色
15	メチルオレンジ	70	オレンジ色	オレンジ色

【 0 1 6 7 】

実施例 1 6 ~ 2 0

4 - シアノベンゼンスルフィナートをジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートおよびメチレンブルーと共に使用した、4 - H B A の光硬化

ねじ蓋バイアル中の 4 - H B A と、調製例 2 1、2 5、2 6、2 7、および 2 8 の 4 - シアノベンゼンスルフィン酸塩 1 重量 % との溶液各約 1 g に、ヨードニウム塩 1 重量 % を含有する溶液を得るのに十分なジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを添加した。一定量のメチレンブルーを各バイアルに添加し、薄い色の溶液を得るのに十分な染料濃度にした。各溶液を窒素ガスで 1 分間パージし、その後にバイアルを密閉した。実施例 1 ~ 3 に記載のように、各溶液に照射した。その結果を表 5 に示す。

【 0 1 6 8 】

10

20

30

【表 5】

表 5. 実施例 16～20 の硬化

実施例	4-シアノベンゼンスルフィン酸塩	硬化時間 (秒)
16	テトラフェニルホスホニウム	<4
17	N,N-ジメチルモルホリニウム	<4
18	1-メチル-4-アザ-1-アゾニアビスクロ [2.2.2]オクタン	<4
19	N-ヘキサデシルピリジニウム	<4
20	3-エチル-2-メチルベンゾオキサゾリウム	<3

【0169】

実施例 21～24

置換ベンゼンスルフィナートおよびベーシックブルー 3 を使用した、4-HBA の光硬化  
4-HBA (0.5 g) と、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 1 重  
量%、ベーシックブルー 3 20 ppm、調製例 16～19 の置換テトラブチルアンモニ  
ウムベンゼンスルフィナート 27 マイクロモル/グラムとの混合物を調製した。放射照度  
20 mW/cm<sup>2</sup> で 300 nm よりもエネルギーが低い化学線を使用して、DSC 292  
0 モデル熱量計 (デラウェア州ニューキャッスルの T A インスツルメンツ社 (T A I n  
s t r u m e n t s , N e w C a s t l e , D E ) から市販されている) を使用した光  
示差走査熱量測定 (光-DSC) によって、各試料を硬化速度および硬化度について評価  
した。その結果を表 6 に示す。

【0170】

【表 6】

表 6 : 実施例 21～24 の硬化

実施例	置換テトラブチルアンモニウム ベンゼンスルフィナート	初期勾配 (W/g-分)	ピーク最大値 までの時間 (分)	総発生熱 (J/g)
21	4-クロロ	94.1	0.25	438.7
22	4-エトキシカルボニル	115.1	0.24	509.2
23	4-トリフルオロメチル	86.9	0.27	501.1
24	4-シアノ	121.4	0.24	509.8

【0171】

実施例 25～28

置換アリールスルフィナートおよび KL 68 染料を使用した、4-HBA の光硬化  
4-HBA (0.5 g) と、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 1 重  
量%、KL 68 染料 71 ppm、調製例 16～19 の置換テトラブチルアンモニウムベン  
ゼンスルフィナートのそれぞれ 1 重量%との混合物を調製した。実施例 21～24 に記載

のように、光示差走査熱量測定によって、各試料を硬化速度および硬化度について評価した。その結果を表 7 に示す。

【 0 1 7 2 】

【表 7】

表 7 : 実施例 2 5 ~ 2 8 の硬化

実施例	置換テトラブチルアンモニウム ベンゼンスルフィナート	初期勾配 (W/g-分)	ピーク最大値 までの時間 (分)	総発生熱 (J/g)
25	4-クロロ	94.4	0.26	487.0
26	4-エトキシカルボニル	125.7	0.24	522.3
27	4-トリフルオロメチル	116.6	0.24	516.1
28	4-シアノ	152.3	0.21	518.1

10

【 0 1 7 3 】

20

実施例 2 9 ~ 3 2

置換ベンゼンスルフィナートおよび近赤外線染料を使用した、4-HBA の光硬化

4-HBA (5.0 g) と、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 1 重量%、調製例 1 7 の生成物 1 重量%、近赤外線染料 IR 1 4 0 または近赤外線染料 IR 7 8 0 ヨウ化物のいずれか約 0.1 重量%との混合物をねじ蓋バイアル中で調製した。溶液を窒素ガスでパージし、実施例 1 ~ 3 に記載のように QTH 光源を各試料に照射した。混合物の試料を別々に、窒素ガスでパージし、次いで RG 7 1 5 ロングパスフィルター (ニュージャージー州オークリッジのエスコ・プロダクツ社 (Esco Products, Oak Ridge, NJ) から市販されている) を備えた QTH 光源からの化学線を試料に照射した。その結果を表 8 に示す。

30

【 0 1 7 4 】

【表 8】

表 8 : 実施例 2 9 ~ 3 2

実施例	近赤外染料	RG715 フィルター	硬化時間 (秒)
29	IR140	なし	15
30	IR140	あり	>60
31	IR780 ヨウ化物	なし	8
32	IR780 ヨウ化物	あり	30

40

【 0 1 7 5 】

実施例 3 3 ~ 3 5

アクリレートモノマーの熱重合

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 1 重量%および調製例 1 9 の生成物 1 重量%それぞれと、SR 2 3 8、SR 3 3 9、または SR 3 9 9 との組成物をねじ蓋バイアル中で調製した。バイアルを密閉し、室温で暗所で静置しておいた。その混合物を

50

一定間隔をあけて調べ、バイアルを手で傾けて液体の流れを観察することによって粘度を評価した。重合時間は、混合物がバイアル内でもはや流動しなくなる時間であるとみなした。その結果を表 9 に示す。

【 0 1 7 6 】

【表 9】

表 9 : 実施例 3 3 ~ 3 5

実施例	モノマー	重合時間
33	SR238	<5 分
34	SR339	<5 分
35	SR399	<5 分

10

【 0 1 7 7 】

実施例 3 6

トリメチロールプロパントリアクリレートの熱重合

SR351 と、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 1 重量 % と、調製例 1 9 の生成物 1 重量 % との混合物をねじ蓋バイアル中で調製した。バイアルを密閉し、室温で暗所で静置しておいた。その混合物を一定間隔をあけて調べ、バイアルを手で傾けて混合物の流れを観察することによって粘度を評価した。混合物がバイアル内でもはや流動しなくなる時間であるとみなされる重合時間は、3 分未満であることが分かった。

20

【 0 1 7 8 】

実施例 3 7

トリメチロールプロパントリアクリレートの熱重合

SR351 と、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 0 . 5 重量 % と、調製例 1 8 の生成物 0 . 5 重量 % との混合物をねじ蓋バイアル中で調製した。バイアルを密閉し、室温で暗所で静置しておいた。その混合物を一定間隔をあけて調べ、バイアルを手で傾けて混合物の流れを観察することによって粘度を評価した。混合物がバイアル内でもはや流動しなくなる時間であるとみなされる重合時間は、5 分未満であることが分かった。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 カルガットカル, ラジディーブ エス.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 パラツォット, マイケル シー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平09-268204(JP, A)  
特開昭63-273602(JP, A)  
特表2004-518154(JP, A)  
特開2002-341519(JP, A)  
特開平03-045602(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00- 2/60  
C08F 20/00-20/70  
C08F 4/00- 4/82  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)