(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年12月30日(30.12.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/261498 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/66 (2006.01) *C08G 75/04* (2016.01)
C07D 453/02 (2006.01) *C08G 75/045* (2016.01)
C08G 65/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/023678

(22) 国際出願日： 2021年6月22日(22.06.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-110959 2020年6月26日(26.06.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

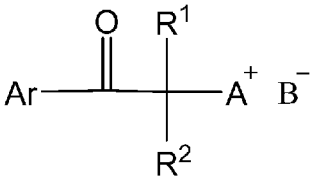
(72) 発明者: 井上 尭大 (**INOUE, Takahiro**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 友田 和貴 (**TOMOTA, Kazuki**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 大野 泰延 (**OHNO, Yasunobu**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 松本 拓也 (**MATSUMOTO, Takuya**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人翔和国際特許事務所 (**SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目５番７号ＮＩＫＫＥＮ赤坂ビル７階 Tokyo (JP).

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

(54) **Title:** COMPOSITION, CURED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT

(54) 発明の名称： 組成物、硬化物及び硬化物の製造方法



(1)

(57) **Abstract:** A composition which contains a cyclic ether component, a thiol component, and a compound represented by general formula (1). It is preferable that the content of the cyclic ether component is from 20 parts by mass to 80 parts by mass in a total of 100 parts by mass of the cyclic ether component and the thiol component. It is also preferable that the content of the compound represented by general formula (1) is from 3 parts by mass to 15 parts by mass in a total of 100 parts by mass of the cyclic ether component, the thiol component and the compound represented by general formula (1). (In the formula, the symbols are as defined in the description.)

(57) 要約：環状エーテル成分と、チオール成分と、下記一般式（１）で表される化合物と、を有する組成物。前記環状エーテル成分の含有量が、前記環状エーテル成分及び前記チオール成分の合計１００質量部中に、２０質量部以上８０質量部以下であることが好ましい。前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、前記環状エーテル成分、前記チオール成分及び前記一般式（１）で表される化合物の合計１００質量部中に、３質量部以上１５質量部以下であることも好ましい。（式中の符号の定義は明細書を参照。）

WO 2021/261498 A1

［続葉有］

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

規則4.17に規定する申立て:
一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て(規則4.17(ii))

添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 組成物、硬化物及び硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、その硬化物及び硬化物の製造方法に関する。

背景技術

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

[0003] 光重合開始剤は、エネルギー線（光）照射により発生する活性種の違いで、光ラジカル発生剤、光酸発生剤、光塩基発生剤に分けられる。光ラジカル発生剤は、硬化速度が速く、硬化後に活性種が残存しない等の長所がある一方、酸素による硬化阻害が起こるため薄膜の硬化においては酸素を遮断する層等を設けなければならないという短所がある。光酸発生剤は、酸素による阻害を受けないという長所がある一方、活性種の酸が残存することで金属基板を腐食させたり、硬化後の樹脂を変性させたりする等の短所がある。光塩基発生剤は、上記の酸素による硬化阻害及び残存活性種による腐食といった問題を生じにくいため注目されている。光塩基発生剤としては、イオン型（特許文献１）、非イオン型（特許文献２及び３）のものがそれぞれ知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO98／38195A1

特許文献2：US20110233048A1

特許文献3：ＷＯ２０１０／０６４６３２号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、イオン型光塩基発生剤を含有する樹脂組成物は保存安定性が低いとの不具合がある。また、従来の光塩基発生剤を含有する樹脂組成物は、露光後の硬化に高温加熱が必要となる等、接着条件の自由度が低いといった不具合がある。

[0006] 本開示は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、保存安定性及び低温接着性に優れた硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、鋭意検討を行い、特定の塩基発生剤と、チオール成分と、環状エーテル成分とを組み合わせることで、保存安定性及び低温接着性を両立できることを見出し、本開示を完成させるに至った。

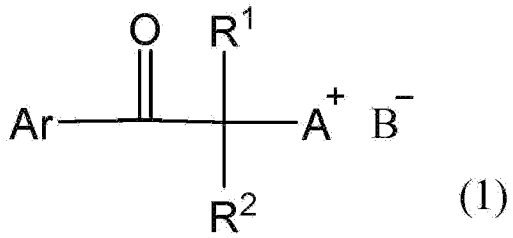
[0008] すなわち、本開示は、環状エーテル成分と、

チオール成分と、

下記一般式（１）で表される化合物と、

を有する組成物を提供する。

[化1]



(1)

（式中、Ａｒは、芳香族環基であり、

Ａは、キヌクリジン骨格を有する基であり、

B^-は、１価のアニオンであり、

R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基

若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

上記置換基を有している脂肪族炭化水素基、上記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基及び上記置換基を有している複素環含有基中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－１から選ばれる原子又は基である。

群Ｉ－１：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－１：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

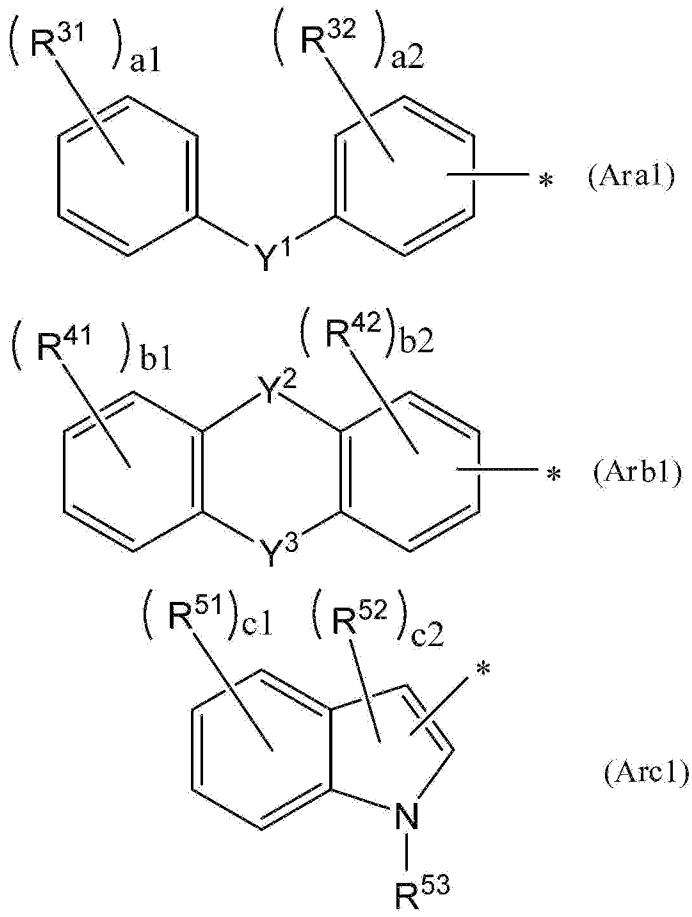
Ｒ’及びＲ”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ’又はＲ”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[0009] 本開示の組成物によれば、保存安定性及び低温接着性のバランスに優れたものとなる。

[0010] 本開示においては、上記芳香族環基Ａｒが、下記一般式（Ａｒａ１）、（Ａｒｂ１）又は（Ａｒｃ１）で表される芳香族環基であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0011]

[化2]



(Ara1)

(Arb1)

(Arc1)

（式中、Y^1は、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{101}_2、PR^{102}又はNR^{102}であり、

Y^2は、単結合、酸素原子、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{102}_2、PR^{102}又はNR^{101}であり、

Y^3は、酸素原子、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{102}_2、PR^{102}又はNR^{101}であり、

R^{101}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

R^{102}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、若しくは、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

R^{31}、R^{32}、R^{41}、R^{42}、R^{51}、R^{52}及びR^{53}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、－OR^{121}、－COR^{121}、－$OCOR^{121}$、－$COOR^{121}$、－SR^{121}、－SOR^{121}、－SO_2R^{121}、－$NR^{122}R^{123}$、－$NR^{122}COR^{123}$、－$CONR^{122}R^{123}$、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

ただし、複数のR^{41}が互いに結合して環を形成していてもよく、該環は無置換であるか又は置換基を有しており、

R^{121}、R^{122}及びR^{123}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、若しくは、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、R^{121}、R^{122}又はR^{123}がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよく、

上記置換基を有している脂肪族炭化水素基、前記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、上記置換基を有している複素環含有基、及び複数のR^{4}

[1]が互いに結合して形成された環中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－２から選ばれる原子又は基であり、

ａ１は０～５の整数であり、

ａ２は０～４の整数であり、

ｂ１は０～４の整数であり、

ｂ２は０～３の整数であり、

ｃ１は０～４の整数であり、

ｃ２は０～１の整数であり、

＊は、結合箇所を表す。

群Ｉ－２：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－２：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

Ｒ’及びＲ”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ’又はＲ”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[0012] 本開示においては、上記環状エーテル成分の含有量が、上記環状エーテル成分及び上記チオール成分の合計１００質量部中に、２０質量部以上８０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0013] 本開示においては、上記一般式（１）で表される化合物の含有量が、上記環状エーテル成分、上記チオール成分及び上記一般式（１）で表される化合物の合計１００質量部中に、３質量部以上１５質量部以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0014] 本開示においては、上記一般式（１）で表される化合物の含有量が、上記

チオール成分及び上記一般式（１）で表される化合物の合計１００質量部中に、５質量部以上３０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0015] 本開示においては、上記環状エーテル成分が、エポキシ化合物を含むことが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0016] 本開示においては、上記エポキシ化合物が、芳香族エポキシ化合物を含むことが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0017] 本開示においては、上記チオール成分が、１級チオール基を２以上有する化合物であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0018] 本開示においては、上記組成物が、ラジカル重合性成分を含むことが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れた場合があり、接着条件の自由度を高めることができるからである。

[0019] 本開示は、上記組成物の硬化物を提供する。

本開示によれば、上述の組成物を用いて形成されたものであるため、所望の場所で、周辺部材の劣化を引き起こすことなく、十分に接着したものとなる。

[0020] 本開示は、組成物を硬化させる硬化工程を有する硬化物の製造方法を提供する。

本開示によれば、上述の組成物を用いて形成されたものであるため、所望の場所で、周辺部材の劣化を引き起こすことなく、十分に接着した硬化物を得ることができる。

発明の効果

[0021] 本開示は、保存安定性及び低温接着性のバランスに優れた組成物及びその硬化物並びにそれを用いた硬化物の製造方法を提供する。

発明を実施するための形態

[0022] 本開示は、組成物、それを用いた硬化物及び硬化物の製造方法に関するものである。

[0023] Ａ．組成物

まず、本開示の組成物について説明する。

本開示の組成物は、環状エーテル成分、チオール成分及び上記一般式（１）で表される化合物を含むものである。

[0024] 本開示によれば、一般式（１）で表される化合物（以下、化合物１と称する場合がある。）と、チオール成分及び環状エーテル成分を含有することで保存安定性及び低温接着性に優れる組成物が得られる。

なお、「保存安定性」とは、露光前におけるチオール成分及び環状エーテル成分の反応進行が抑制されていることを指すものである。保存安定性については、例えば、化合物１、チオール成分及び環状エーテル成分を混合して組成物を形成し、所定時間経過前後の粘度上昇の程度から確認できる。

ここで、上記所定の構成を有することで、上述の効果を奏する理由については、以下のように推察される。

[0025] 一般式（１）で表される化合物におけるＡｒで表される芳香族環基は、可視光以下の領域の光の吸収性に優れると共に、キヌクリジン骨格を有する基の脱離が容易となる。

また、キヌクリジン骨格は、窒素原子に結合した３つのアルキル鎖がそれぞれ環構造を形成し、環骨格形成原子として窒素原子を１つ含む複素環式３級アミン構造を有する。このような構造を有することで、キヌクリジン骨格を有する基は、芳香族環基Ａｒ結合時には、例えば、組成物としてエポキシ化合物等の環状エーテル成分、チオール成分等と共に併用された際に、環状エーテル成分、チオール成分との反応が抑制され、優れた保存安定性を発揮する。また、キヌクリジン骨格を有する基は、芳香族環基Ａｒから脱離した際に、窒素原子上の非共有電子対周辺の立体障害が小さい塩基となり、優れた求核性を発揮する。また、キヌクリジン骨格構造により、例えば、塩基による触媒作用等を効率的に発揮できる等、重合触媒能に優れたものとなる。

このようなことから、化合物１と環状エーテル成分及びチオール成分とを併用した際には、環状エーテル成分およびチオール成分の硬化反応を所望のタイミングで開始し、効率的に硬化反応を進行させることができ、低温接着性を発揮できる。

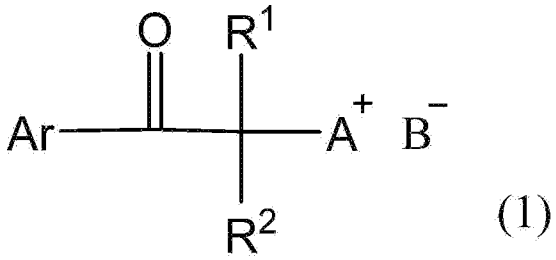
また、上記組成物は、５０℃以上１００℃以下といった低温でも硬化反応を素早く進行させて高い接着力を発揮させること、更に、０℃以上５０℃以下のような室温付近の温度域とすることで、硬化反応を緩やかに進行させて高い接着力を発揮させることが可能になる等、接着条件の自由度に優れたものとなる。更に、本開示の組成物は、化合物１とチオール成分及び環状エーテル成分とを組み合わせることで接着性が良好なものとなる。これらの理由から本開示の組成物は保存安定性及び低温接着性に優れたものとなるのである。更に、接着条件の自由度に優れたものとなる。

[0026] 以下、本開示の組成物の各成分について詳細に説明する。

[0027] １．化合物１

本開示に用いられる化合物１は、下記一般式（１）で表されるものである。

[0028] [化3]



(1)

[0029] （式中、Ａｒは、芳香族環基であり、

Ａは、キヌクリジン骨格を有する基であり、

B^-は、１価のアニオンであり、

R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭

化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

上記置換基を有している脂肪族炭化水素基、上記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基及び上記置換基を有している複素環含有基中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－１から選ばれる原子又は基である。

群Ｉ－１：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－１：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

Ｒ’及びＲ”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ’又はＲ”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[0030] 上記R^1、R^2で表されるハロゲン原子及び群ＩＩ－１中のハロゲン原子（以下、「R^1等に用いられるハロゲン原子」ともいう。）としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0031] 一般式（１）中のR^1、R^2で表される炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基（以下、まとめて「R^1等に用いられる脂肪族炭化水素基」ともいう）としては、芳香族炭化水素環又は複素環を含まないものであればよく、例えば、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数３～２０のシクロアルキル基、炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基及びこれらの基の水素原子の１つ又は２つ以上が後述する置換基により置換された基等が挙げられる。

[0032] 上記R^1等に用いられる炭素原子数１～２０のアルキル基としては、メチル

、エチル、プロピル、ｉｓｏ－プロピル、ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｉｓｏ－ブチル、アミル、ｉｓｏ－ペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、２－ヘキシル、３－ヘキシル、シクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル、ヘプチル、２－ヘプチル、３－ヘプチル、ｉｓｏ－ヘプチル、ｔｅｒｔ－ヘプチル、１－オクチル、ｉｓｏ－オクチル、ｔｅｒｔ－オクチル、アダマンチル等が挙げられる。

[0033] 上記Ｒ[1]等に用いられる炭素原子数２～２０のアルケニル基としては、例えば、ビニル、エチレン、２－プロペニル、３－ブテニル、２－ブテニル、４－ペンテニル、３－ペンテニル、２－ヘキセニル、３－ヘキセニル、５－ヘキセニル、２－ヘプテニル、３－ヘプテニル、４－ヘプテニル、３－オクテニル、３－ノネニル、４－デセニル、３－ウンデセニル、４－ドデセニル及び４，８，１２－テトラデカトリエニルアリル、シクロペンタジニエル等が挙げられる。

[0034] 上記Ｒ[1]等に用いられる炭素原子数３～２０のシクロアルキル基とは、３～２０の炭素原子を有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味する。上記炭素原子数３～２０のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、アダマンチル、デカハイドロナフチル、オクタヒドロペンタレン及びビシクロ［１．１．１］ペンタニル等が挙げられる。

[0035] 上記Ｒ[1]等に用いられる炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の水素原子が、シクロアルキル基で置換された炭素原子数４～２０の基を意味する。上記炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基としては、例えば、シクロプロピルメチル、２－シクロブチルエチル、３－シクロペンチルプロピル、４－シクロヘキシルブチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、２－シクロノニルエチル、２－シクロデシルエチル、３－３－アダマンチルプロピル及びデカハイドロナフチルプロピル等が挙げられる。

[0036] 本開示において、基の炭素原子数は、基中の水素原子が置換基で置換されている場合、その置換後の基の炭素原子数を規定する。例えば、上記炭素原子数１～２０のアルキル基の水素原子が置換基に置換されている場合、炭素原子数１～２０とは、水素原子が置換基に置換された後の炭素原子数を指し、水素原子が置換される前の炭素原子数を指すのではない。

また、本開示において所定の炭素原子数の基中のメチレン基が二価の基で置き換えられた基に係る炭素原子数の規定は、その置換前の基の炭素原子数の規定は、その置換前の基の炭素原子数の規定と同じものとする。例えば、本明細書中、炭素原子数１～２０のアルキル基中のメチレン基が二価の基で置き換えられた基の炭素原子数は、１～２０とする。

[0037] また、本開示において一般式中、同符号の基が一分子中に複数存在する場合がありうるが（例えばR’等）、その場合には、同符号の複数の基が同一である場合も異なる場合も本開示に含まれるものとする。

[0038] 一般式（１）中のR^1、R^2で表される炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基（以下、まとめて「R^1等で表される芳香族炭化水素環含有基」ともいう）としては、芳香族炭化水素環を含み、複素環を含まないものであればよく、例えば、炭素原子数６～２０のアリール基、炭素原子数７～２０のアリールアルキル基、不飽和脂肪族炭化水素基がアリール基で置換された炭素原子数６～２０の基並びにこれらの基の水素原子の１つ又は２つ以上が後述する置換基により置換された基等が挙げられる。なお、本明細書において「炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素環含有基」とは、「芳香族炭化水素環」ではなく「芳香族炭化水素環含有基」の炭素原子数を規定する。他の炭素原子数の場合も同様である。

[0039] 上記R^1等に用いられる炭素原子数６～２０のアリール基としては、芳香族性を有する基であり、フェニル等の単環の芳香族環から水素原子を１つ除いた基（以下、単環芳香族環基と称する場合がある。）及びナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、フルオレニル等の単環の芳香族環の縮合環から水素原子を１つ除いた基（以下、縮合芳香族炭化水素基と称する

場合がある。）や、ビフェニル、ベンゾフェノン等の２以上の単環の芳香族環及びその縮合環が、単結合、カルボニル基（－ＣＯ－）またはスルフィド基（－Ｓ－）等の連結基を介して結合した化合物から水素原子を１以上除いた基（以下、連結芳香族炭化水素基と称する場合がある。）が挙げられるほか、トリル基等のように、これら芳香族環中の水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された基が挙げられる。アリール基の芳香族環中の水素原子を置換する脂肪族炭化水素基としては、上記のＲ[1]等で表される脂肪族炭化水素基として例示したものと同様の基が挙げられる。

[0040] 上記Ｒ[1]等に用いられる炭素原子数７～２０のアリールアルキル基としては、上述のアルキル基中の水素原子の１つ又は２つ以上が上述したアリール基で置換された基等を挙げることができ、例えば、ベンジル、フルオレニル、インデニル、９－フルオレニルメチル、α－メチルベンジル、α，α－ジメチルベンジル、フェニルエチル及びナフチルプロピルやこれらの環中の水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された基等が挙げられる。アリールアルキル基におけるアルキル基及びアリールアルキル基の水素原子を置換する脂肪族炭化水素基としては、上記のＲ[1]等で表される炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基として例示したものと同様の基が挙げられる。

上記不飽和脂肪族炭化水素基がアリール基で置換された炭素原子数６～２０の基としては、上記アルケニル基の水素原子の１つ又は２つ以上が上記アリール基で置換された基等が挙げられる。

[0041] 一般式（１）中のＲ[1]、Ｒ[2]で表される炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基（以下、まとめて「Ｒ[1]等で表される複素環含有基」ともいう）としては、テトラヒドロフラン基、ジオキソラニル基、テトラヒドロピラニル基、モルホリルフラン基、チオフェン基、メチルチオフェン基、ヘキシルチオフェン基、ベンゾチオフェン基、ピロール基、ピロリジン基、イミダゾール基、イミダゾリジン基、イミダゾリン基、ピラゾール基、ピラゾリジン基、ピペリジン基及びピペラジン基等の複素環や複素環の水素原子の１つ又は２つ以上が脂肪族炭化水素基に置換された基、並びに

脂肪族炭化水素基の水素原子の１つ又は２つ以上が複素環で置換された基のほか、これらの基の水素原子の１つ又は２つ以上が後述する置換基により置換された基等が挙げられる。

また、インドール環、キノリン環、ベンゾフラン環、カルバゾール環、キサンテン環、チオキサントン環等の、複素環と芳香族炭化水素環との縮合環（以下、縮合複素環と称する場合がある。）も、複素環に含まれるものである。

当該脂肪族炭化水素基としては、上記のR^1等で表される脂肪族炭化水素基として例示したものが挙げられる。

なお、本明細書において、「炭素原子数２～２０の複素環含有基」における「２～２０」は、「複素環」ではなく「複素環含有基」の炭素原子数を規定する。他の炭素原子数の場合も同様である。

[0042] 上記脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素環含有基又は複素環含有基のメチレン基の２以上が上記群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基において、複数の当該二価の基は互いに同一であっても異なっていてもよいが、酸素原子同士、硫黄原子同士又は酸素原子と硫黄原子とが隣り合わないものとし、群Ｉ－１から選ばれるいずれの二価の基も隣り合わないようにしてもよい。なおこのことは、下記群Ｉ－２、群Ｉ－３並びに他の二価の基の群において同様である。

[0043] 一般式（１）で説明した脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素環含有基及び複素環含有基並びにこれらの基中のメチレン基の１つ又は２以上が上記群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基における水素原子を置換する置換基としては、群ＩＩ－１として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ及び－SO_3Hが挙げられる。

上記群ＩＩ－１及び群ＩＩ－１中のＲ’及びＲ”で用いられる無置換の脂肪族炭化水素基としては、上述のR^1等に用いられる脂肪族炭化水素基として挙げたもののうち、R^1等の炭素原子数を満たす炭素原子数のものを用いるこ

とができる。具体的には、Ｒ’及びＲ”で用いられる無置換の脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数１～１９の無置換の脂肪族炭化水素基を用いることができる。Ｒ’及びＲ”で用いられる炭素原子数１～１９の無置換の脂肪族炭化水素基としては、R^1等に用いられる脂肪族炭化水素基として上記で挙げたもののうち炭素原子数が１～１９のものを用いることができる。

[0044] 一般式（１）に用いられるR^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が上記群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基であることが好ましい。化合物１が保存安定性及び重合触媒能に一層優れることに起因して上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。中でも、一般式（１）に用いられるR^1及びR^2はいずれも水素原子であるか、或いはR^1が水素原子であり、R^2が水素原子以外の基であることがより好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

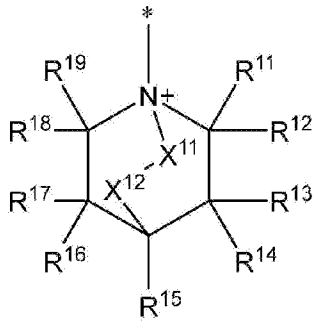
[0045] 中でもR^2は、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基若しくは上記芳香族炭化水素環含有基中のメチレン基の１つ以上が群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基であることが好ましく、水素原子、炭素原子数１～１０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～１０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、又は、該脂肪族炭化水素基若しくは該芳香族炭化水素環含有基中のメチレン基の１つ以上が群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基であることがより好ましく、中でも、水素原子、炭素原子数１～１０の無置換若

しくは置換基を有しているアルキル基、炭素原子数６～１０の無置換若しくは置換基を有しているアリール基、又は、該アルキル基若しくは該アリール基中のメチレン基の１つ以上が群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基であることが好ましく、特に、水素原子、炭素原子数１～５の無置換若しくは置換基を有しているアルキル基、炭素原子数６～１０の無置換若しくは置換基を有しているベンゼン環含有基、又は、該アルキル基若しくは該ベンゼン環含有基中のメチレン基の１つ以上が群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基であることが特に好ましく、水素原子、無置換若しくは置換基を有しているメチル基若しくはエチル基、又は無置換若しくは置換基を有しているフェニル基であることが更に一層好ましく、水素原子、無置換のメチル基若しくはエチル基又は無置換のフェニル基であることが最も好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0046] 一般式（１）のＡに用いられるキヌクリジン骨格を有する基におけるキヌクリジン骨格とは、環骨格形成ヘテロ原子として窒素原子を１つ含み、該窒素原子に結合した３つのアルキル鎖がそれぞれ環構造を形成する複素環式３級アミン構造である。Ａで表されるキヌクリジン骨格を有する基は、キヌクリジン環又はキヌクリジン環と他の環との縮合環を有する。Ａで表されるキヌクリジン骨格を有する基は、キヌクリジン環の窒素原子上の非共有電子対によって一般式（１）の－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－に結合していることが、化合物１の保存安定性及び重合触媒能のバランスの点で特に好ましい。とりわけ化合物１は、Ａで表されるキヌクリジン骨格を有する基が下記一般式（Ａ１）又は一般式（Ａ２）で表される基であることが好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0047]

[化4]



(A1)

（式中、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}及びR^{19}（以下、「R^{11}～R^{19}」とも記載する。）は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、－ＯＲ^{111}、－ＣＯＲ^{111}、－ＯＣＯＲ^{111}、－ＣＯＯＲ^{111}、－ＳＲ^{111}、－ＳＯＲ^{111}、－SO_2R^{111}、－ＮＲ^{112}Ｒ^{113}、－ＮＲ^{112}ＣＯＲ^{113}、－ＣＯＮＲ^{112}Ｒ^{113}、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－３から選ばれる二価の基で置き換えられた基であるか、

或いは、R^{11}～R^{19}から選択される２つの基が、互いに連結して環を形成し、

X^{11}及びX^{12}は、それぞれ独立に、－ＣＲ^{201}Ｒ^{202}－で表される二価の基であり、

R^{111}、R^{112}及びR^{113}並びにR^{201}及びR^{202}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、若しくは、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が上記群Ｉ－３から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、R^{111}、R^{112}、R^{113}、R^{201}及びR^{2}

^{02}がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよく、

上記置換基を有している脂肪族炭化水素基、上記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基及び上記置換基を有している複素環含有基中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－３から選ばれる原子又は基であり、

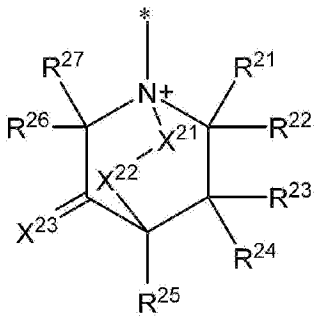
＊は、結合箇所を表す。

群Ｉ－３：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－３：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

Ｒ’及びＲ”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ’又はＲ”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[0048] [化5]



(A2)

（式中、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}及びR^{27}（以下、「R^{21}～R^{27}」とも記載する。）は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、－OR^{111}、－COR^{111}、－$OCOR^{111}$、－$COOR^{111}$、－SR^{111}、－SOR^{111}、－SO_2R^{111}、－$NR^{112}R^{113}$、－$NR^{112}COR^{113}$、－$CONR^{112}R^{113}$、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素

基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－４から選ばれる二価の基で置き換えられた基で基であるか、

或いは、

R^{21}～R^{27}から選択される２つの基が、互いに連結して環を形成し、

X^{21}及びX^{22}は、それぞれ独立に、－ＣＲ^{201}Ｒ^{202}－で表される二価の基であり、

R^{111}、R^{112}及びR^{113}並びにR^{201}及びR^{202}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－４から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、R^{111}、R^{112}、R^{113}、R^{201}及びR^{202}がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよく、

上記置換基を有している脂肪族炭化水素基、上記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基及び上記置換基を有している複素環含有基中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－４から選ばれる原子又は基であり、

X^{23}は、酸素原子、＝ＣＲ’Ｒ”又は＝Ｎ－ＯＲ”を表し、

Ｒ’Ｒ”は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～２０の無置換の脂肪族炭化水素基を表す。

＊は、結合箇所を表す。

群Ｉ－４：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ

－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－４：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

Ｒ’及びＲ”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ’又はＲ”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[0049] 一般式（Ａ１）又は（Ａ２）のR^{11}～R^{19}、R^{21}～R^{27}、R^{111}、R^{112}及びR^{113}並びにR^{201}及びR^{202}において用いられるハロゲン原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、若しくは、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基としては、R^1等に用いられるハロゲン原子、R^1等に用いられる脂肪族炭化水素基、R^1等に用いられる芳香族炭化水素環含有基、R^1等に用いられる複素環含有基として上記で挙げたものをそれぞれ用いることができる。

一般式（Ａ１）又は（Ａ２）の群Ｉ－３、Ｉ－４、ＩＩ－３、ＩＩ－４、X^{23}において用いられるＲ’又はＲ”については、群Ｉ－１、ＩＩ－１等において用いられるものと同様の基を用いることができる。

[0050] 一般式（Ａ１）において用いられる、R^{11}～R^{19}から選択される２つの基が、互いに連結して形成する環としては、脂肪族炭化水素環及び芳香族炭化水素環等が挙げられる。脂肪族炭化水素環としては、飽和脂肪族炭化水素環又は不飽和脂肪族炭化水素環が挙げられる。飽和脂肪族炭化水素環としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環が挙げられる。不飽和脂肪族炭化水素環としては、シクロヘキセン環、シクロペンタジエン環が挙げられる。芳香族炭化水素環としてはベンゼン環が挙げられる。

一般式（Ａ２）において用いられる、R^{21}～R^{27}から選択される２つの基が、互いに連結して形成する環としては、R^{11}等から選択される２つの基が、互いに連結して形成する環として上記で挙げたものが挙げられる。

[0051] Ａに用いられるキヌクリジン骨格を有する基は、式（Ａ１）で表される基

又は式（Ａ２）で表されＸ^{23}が酸素原子である基であることが特に好ましく、式（Ａ１）で表される基であることが最も好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0052] 一般式（Ａ１）における、Ｒ^{11}～Ｒ^{19}は水素原子又はそれ以外の基・原子であるが、化合物１の製造原料の入手容易性の高い基・原子としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、－ＯＲ^{111}、－ＣＯＲ^{111}、－ＯＣＯＲ^{111}、－ＣＯＯＲ^{111}、－ＳＲ^{111}、－ＳＯＲ^{111}、－SO_2Ｒ^{111}、－ＮＲ^{112}Ｒ^{113}、－ＮＲ^{112}ＣＯＲ^{113}、－ＣＯＮＲ^{112}Ｒ^{113}、炭素原子数１～１０の無置換のアルキル基、炭素原子数６～１０の無置換のアリール基であり、Ｒ^{111}、Ｒ^{112}及びＲ^{113}が、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～１０の無置換のアルキル基であるものが挙げられる。Ｒ^{11}～Ｒ^{19}は水素原子又は炭素原子数が６以下の基であるものが化合物１の製造容易性の点で好ましい。

[0053] 本開示においては、中でも一般式（Ａ１）におけるＲ^{11}～Ｒ^{19}が、いずれも水素原子であるか、或いはいずれか１～３つが水素原子以外の好ましい置換基として水酸基、シアノ基、－ＳＨ基又は水酸基、シアノ基若しくは－ＳＨ基で置換されているか若しくは無置換の炭素原子数１～３のアルキル基であることが好ましく、いずれも水素原子であるか、或いはいずれか１つ又は２つが水酸基、－ＳＨ基、シアノ基又は水酸基、シアノ基若しくは－ＳＨ基で置換されているか若しくは無置換の炭素原子数１～３のアルキル基であり、残りが水素原子であることがより好ましく、いずれも水素原子であるか、或いはいずれか１つ又は２つが水酸基、シアノ基又は－ＳＨ基であり、残りが水素原子であることが更に一層好ましく、いずれも水素原子であるか、或いはいずれか１つ又は２つが水酸基又はシアノ基であり、残りが水素原子であることが最も一層好ましい。上記化合物は、保存安定性及び重合触媒能のバランスにより優れた開始剤として用いることができるからである。

一般式（Ａ１）におけるＲ^{11}～Ｒ^{19}の少なくとも１つが、水素原子以外の置換基である場合には、とりわけＲ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{16}及びＲ^{17}の何れかが、上述した

水素原子以外の基・原子であることが好ましく、上述した水素以外の好ましい置換基であることが特に好ましい。それらの場合R^{11}～R^{19}の残りが水素原子であることが好ましい。上記化合物は、保存安定性及び重合触媒能のバランスにより優れた開始剤として用いることができるからである。

[0054] 一般式（Ａ１）における、X^{11}、X^{12}としては、R^{201}及びR^{202}が水素原子又は炭素原子数３以下の置換若しくは無置換のアルキル基が好ましく、R^{201}及びR^{202}が水素原子又は炭素原子数３以下の無置換のアルキル基であることがより好ましく、R^{201}及びR^{202}が水素原子又はメチル基であることが特に好ましく、R^{201}及びR^{202}が水素原子であることが最も好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0055] 一般式（Ａ２）における、R^{21}～R^{27}は水素原子又はそれ以外の基・原子であるが、化合物１の製造原料の入手容易性の高い基・原子としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、－OR^{111}、－COR^{111}、－$OCOR^{111}$、－$COOR^{111}$、－SR^{111}、－SOR^{111}、－SO_2R^{111}、－$NR^{112}R^{113}$、－$NR^{112}COR^{113}$、－$CONR^{112}R^{113}$、炭素原子数１～１０の無置換のアルキル基、炭素原子数６～１０の無置換のアリール基であり、R^{111}、R^{112}及びR^{113}が、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～１０の無置換のアルキル基であるものが挙げられる。R^{21}～R^{27}が水素原子又は炭素原子数が６以下の基であるものが化合物１の製造容易性の点で好ましい。また式（Ａ２）におけるR^{21}～R^{27}は、いずれが４つ以上が水素原子であることが製造容易性の点で好ましく、全て水素原子であってもよい。

[0056] 一般式（Ａ２）における、X^{21}、X^{22}としては、R^{201}及びR^{202}が水素原子又は炭素原子数３以下の置換若しくは無置換のアルキル基が好ましく、R^{201}及びR^{202}が水素原子又は炭素原子数３以下の無置換のアルキル基であることがより好ましく、R^{201}及びR^{202}が水素原子又はメチル基であることが特に好ましく、R^{201}及びR^{202}が水素原子であることが最も好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着

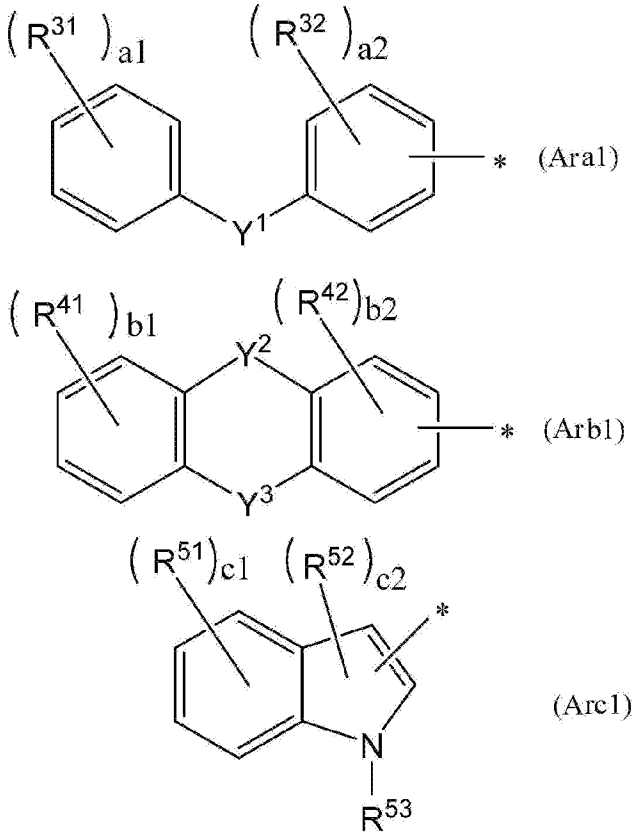
性により優れたものとなるからである。

[0057] 一般式（１）に用いられる芳香族環基Ａｒは、芳香族性を有する基である。

上記芳香族環基Ａｒとしては、R^1等に用いられる芳香族炭化水素環含有基として挙げた単環芳香族炭化水素基、縮合芳香族炭化水素基、連結芳香族炭化水素基、R^1等に用いられる複素環含有基として挙げた縮合複素環から水素原子を１つ除いた縮合複素環基等を用いることができる。

本開示においては、中でも、芳香族環基Ａｒが、２以上の環構造を有し、芳香族性を有する基であることが好ましく、特に、縮合芳香族炭化水素基、連結芳香族炭化水素基、縮合複素環基等であることが好ましく、中でも特に、下記一般式（Ａｒａ１）、（Ａｒｂ１）又は（Ａｒｃ１）で表される基を好ましく用いることが好ましい。上記化合物は、保存安定性及び重合触媒能のバランスにより優れた開始剤として用いることができるからである。

[0058] [化6]



[0059] （式中、Y^1は、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{101}_2、PR^{102}又はNR^{102}であり、

Y^2は、単結合、酸素原子、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{102}_2、PR^{102}又はNR^{101}であり、

Y^3は、酸素原子、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{102}_2、PR^{102}又はNR^{101}であり、

R^{101}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

R^{102}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、若しくは、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

R^{31}、R^{32}、R^{41}、R^{42}、R^{51}、R^{52}及びR^{53}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、－OR^{121}、－COR^{121}、－$OCOR^{121}$、－$COOR^{121}$、－SR^{121}、－SOR^{121}、－SO_2R^{121}、－$NR^{122}R^{123}$、－$NR^{122}COR^{123}$、－$CONR^{122}R^{123}$、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

ただし、複数のR^{41}が互いに結合して環を形成していてもよく、該環は無置換であるか又は置換基を有しており、

R^{121}、R^{122}及びR^{123}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基若しくは上記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、R^{121}、R^{122}又はR^{123}がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよく、

上記置換基を有している脂肪族炭化水素基、上記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、上記置換基を有している複素環含有基、及び複数のR^{41}が互いに結合して形成された環中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－２から選ばれる原子又は基であり、

ａ１は０～５の整数であり、

ａ２は０～４の整数であり、

ｂ１は０～４の整数であり、

ｂ２は０～３の整数であり、

ｃ１は０～４の整数であり、

ｃ２は０～１の整数であり、

＊は、結合箇所を表す。

群Ｉ－２：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－２：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

Ｒ’及びＲ”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素

基を表し、R’又はR”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

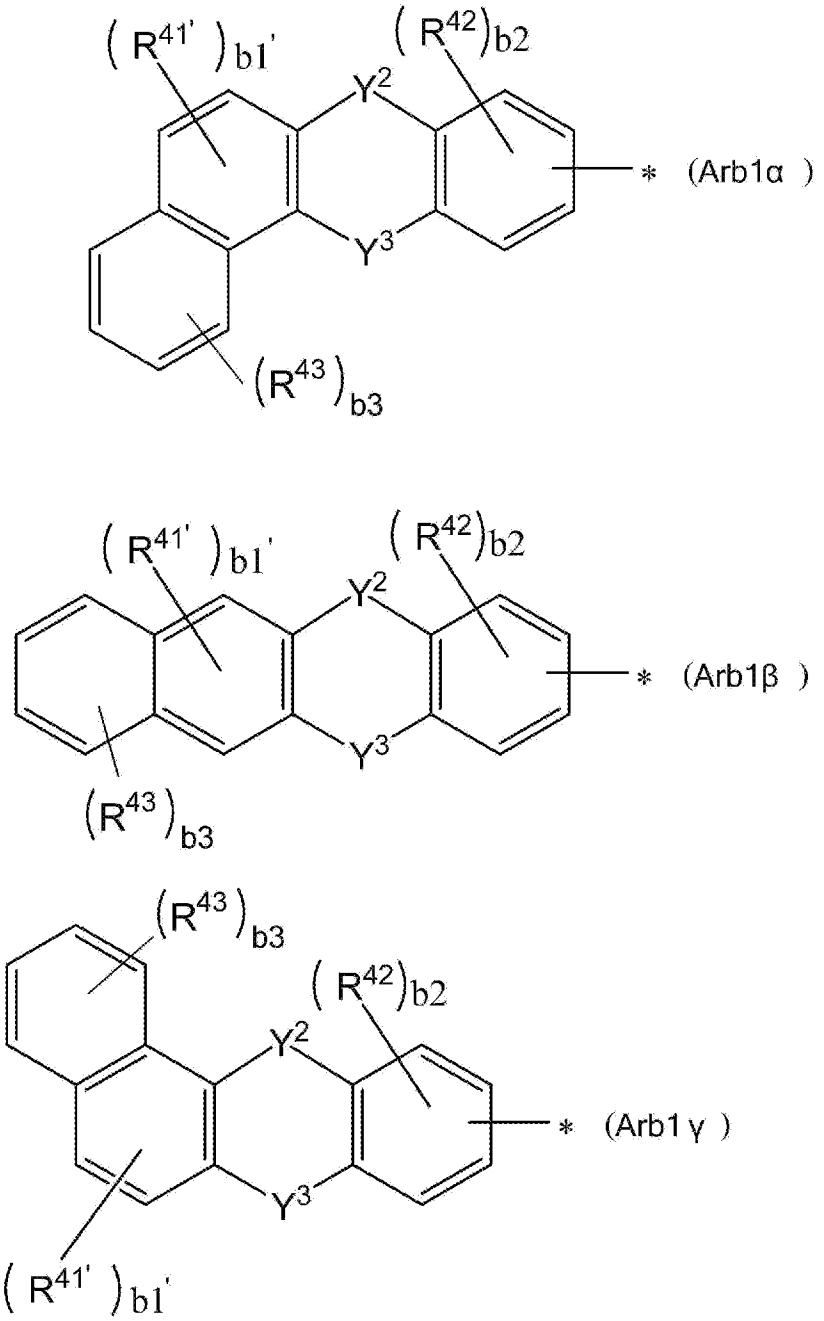
[0060] ここで、（Ａｒａ１）、（Ａｒｂ１）又は（Ａｒｃ１）のR^{101}、R^{102}、R^{31}、R^{32}、R^{41}、R^{42}、R^{51}、R^{52}、R^{53}、R^{121}、R^{122}及びR^{123}において用いられる、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、及び、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基としては、R^{1}等に用いられるハロゲン原子、R^{1}等に用いられる脂肪族炭化水素基、R^{1}等に用いられる芳香族炭化水素環含有基、R^{1}等に用いられる複素環含有基として上記で挙げたものを用いることができる。

一般式（Ａｒａ１）、（Ａｒｂ１）、（Ａｒｃ１）の群Ｉ－２、ＩＩ－２において用いられるR’又はR”については、群Ｉ－１、ＩＩ－１等において用いられるものと同様の基を用いることができる。

複数のR^{41}が互いに結合して形成された環としては、Ａｒｂ１中の左側に位置するベンゼン環に縮合するベンゼン環が挙げられ、環が形成された式Ａｒｂ１の構造としては下記式（Ａｒｂ１α）、（Ａｒｂ１β）又は（Ａｒｂ１γ）で表される構造が挙げられる。

[0061]

[化6A]



（（Ａｒｂ１α）～（Ａｒｂ１β）中、Ｒ^{43}は上記群ＩＩ－２から選ばれる原子又は基であり、ｂ３は０～４の数であり、ｂ１’は０～２の数である。Ｙ^{2}、Ｙ^{3}、Ｒ^{42}、ｂ２は、式（Ａｒｂ１）と同じである。Ｒ^{41}’は複数のＲ^{41}’が互いに結合して環を形成しない点以外、Ｒ^{41}と同じである。）

[0062] 本開示においては、芳香族環基Ａｒが、上記一般式（Ａｒａ１）又は式（Ａｒｂ１）で表される基であることが好ましく、式（Ａｒａ１）で表される基であることが特に好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0063] 一般式（Ａｒａ１）中のR^{31}及びR^{32}は、それぞれ独立に、ニトロ基、炭素原子数１～１０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数３～１０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又はこれらの脂肪族炭化水素基若しくは複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が上記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基であるか、或いは、－ＣＯR^{121}であり且つR^{121}が炭素原子数６～１０の無置換若しくは置換基を有しているアリール基又は炭素原子数３～１０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基であることが好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0064] 一般式（Ａｒａ１）中のａ１は、０～３の整数であることが好ましく、０～２の整数であることがより好ましく、０～１の整数であることが特に好ましく、０であることが最も好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

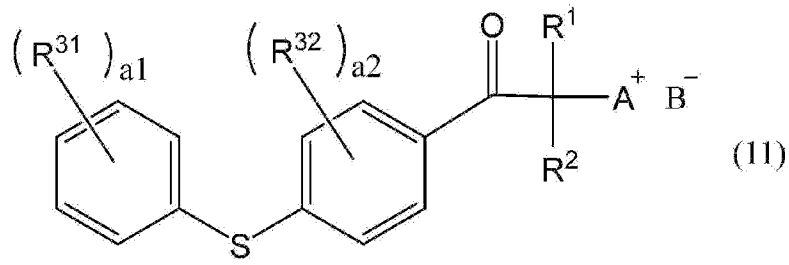
[0065] 一般式（Ａｒａ１）中のａ２は、０～２の整数であることが好ましく、０～１の整数であることがより好ましく、０であることが最も好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0066] 一般式（Ａｒａ１）中の結合箇所、すなわち、－ＣＯ－Ｃ$R^{1}R^{2}A^{+}B^{-}$との結合箇所の位置は、芳香族環中の結合可能な位置でもよいが、Y^{1}に対して、パラ位であることが好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたも

のとなるからである。従ってＹ[1]が硫黄原子である場合、上記化合物１が、下記一般式（１１）で表される化合物であることが好ましい。

[0067] 一般式（Ａｒａ１）中、Ｙ[1]は硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、ＮＲ[102]であることが好ましく、とりわけ硫黄原子であることが好ましい。上記化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。また、合成容易だからである。上記の理由から化合物１の中でも、下記式（１１）で表される化合物が好ましい。

[0068] [化7]



(11)

（式中、Ａ[+]、Ｂ[-]、Ｒ[1]及びＲ[2]は、上記一般式（１）と同様であり、

Ｒ[31]、Ｒ[32]、ａ１及びａ２は、上記一般式（Ａｒａ１）と同様である。）

[0069] 一般式（Ａｒｂ１）中のＲ[41]及びＲ[42]は、それぞれ独立に、ニトロ基、炭素原子数１～１０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数３～１０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又はこれらの脂肪族炭化水素基若しくは複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が上記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基であるか、或いは、－ＣＯＲ[121]であり且つＲ[121]が炭素原子数６～１０の無置換若しくは置換基を有しているアリール基又は炭素原子数３～１０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基であるか、或いはＲ[41]同士が結合して上記（Ａｒｂ１α）～（Ａｒｂ１γ）で表される基を有していることが好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0070] Ｒ[41]同士が結合して環を形成していない場合、一般式（Ａｒｂ１）中のｂ１

は、０～３の整数であることが好ましく、０～２の整数であることがより好ましく、０～１の整数であることが特に好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0071] R^{41}同士が結合して環を形成しており、式（Ａｒｂ１α）～（Ａｒｂ１β）の何れかで表される場合、ｂ１’は０が好ましく、ｂ３は０～１の整数が好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0072] 一般式（Ａｒｂ１）等のｂ２は、０～２の整数であることが好ましく、０～１の整数であることがより好ましく、０であることが最も好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0073] 一般式（Ａｒｂ１）等の結合箇所、すなわち、－ＣＯ－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}Ａ$^{+}$Ｂ$^{-}$との結合箇所の位置は、芳香族環中の結合可能な位置でもよいが、Ｙ^{3}に対して、メタ又はパラ位であることが好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0074] 一般式（Ａｒｂ１）中、Ｙ^{2}は単結合であることが好ましく、Ｙ^{3}はCR^{102}_{2}又はNR^{101}であることが好ましい。上記化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。また、合成容易だからである。

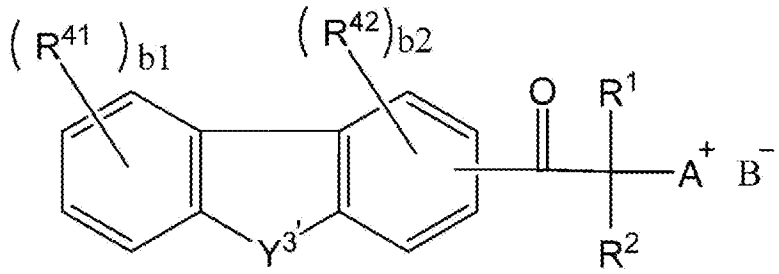
[0075] R^{101}は、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基若しくは該脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が上記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基であることが好ましく、炭素原子数１～１０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基であることが特に好ましい。

[0076] R^{102}は水素原子又は炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基若しくは該脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上

が上記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基であることが好ましく、水素原子又は炭素原子数１～８の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基であることが特に好ましい。上記化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0077] 芳香族環基が式（Ａｒｂ１）で表される化合物１の中で、下記式（１２）で表される化合物が特に好ましい。

[0078] [化7A]



(12)

（式中、Ｙ$^{3'}$はＣＲ$^{102}_{2}$又はＮＲ^{101}であり、Ａ$^{+}$、Ｂ$^{-}$、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、上記一般式（１）と同様であり、

Ｒ^{41}、Ｒ^{42}、ｂ１及びｂ２は、上記一般式（Ａｒｂ１）と同様である。）

[0079] 上記一般式（１）中のＢ$^{-}$で表される１価のアニオンとしては、例えばハロゲン化物イオン、無機ハロゲン化アニオン、スルホン酸アニオン、リン含有アニオン、イミドイオン、ボレートアニオン（「ホウ酸アニオン」と呼ばれることもある）、カルボン酸アニオン、ジチオカルバミド酸アニオン、有機スルホニルメチドイオンのほか、チオシアネートアニオン、ジチオカルバミン酸アニオンなどが挙げられる。

[0080] ハロゲン化物イオンとしては、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオンが挙げられる。

[0081] 無機ハロゲン化アニオンとしては、過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リン酸アニオン、六フッ化アンチモンアニオン、六フッ化ヒ素アニオン、四フッ化ホウ素アニオン等が挙げられる。

[0082] スルホン酸アニオンとしては、メタンスルホン酸イオン、フルオロスルホ

ン酸イオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、１－ナフチルスルホン酸アニオン、２－ナフチルスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸アニオン、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸アニオン、ペンタデカフルオロヘプタンスルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸イオン、パーフルオロ－４－エチルシクロヘキサンスルホン酸イオン、Ｎ－アルキル（又はアリール）ジフェニルアミン－４－スルホン酸アニオン、２－アミノ－４－メチル－５－クロロベンゼンスルホン酸アニオン、２－アミノ－５－ニトロベンゼンスルホン酸アニオン、特開２００４－５３７９９号公報に記載されたスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、フルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ジフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、トリフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、テトラフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン等が挙げられる。

[0083] リン含有アニオンとしては、リン酸若しくはホスホン酸等のアルキルエステル若しくはアリールエステル、ホスフィン酸（（ＨＯ）ＰＨ$_2$（＝Ｏ））におけるリン原子に結合した水素原子がアルキル基（例えば炭素原子数１～２０）やアリール基（例えば炭素原子数６～２０）又はこれらアルキル基やアリール基中のメチレン基が－ＣＯ－等の上記群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置換された基で置換された有機基置換ホスフィン酸アニオンが挙げられる。例えば、リン含有アニオンとしては、具体的に、オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン等のリン酸エステルアニオンや、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスホン酸アニオン等のホスホン酸エステルアニオン、フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネート、ジアルキルホスフィネート、ジフェニルホスフィネート等の有機基置換ホスフィン酸アニオン等が挙げられる。

[0084] イミドイオンとしては、ビス（トリフルオロメタンスルホン）イミドイオン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホン）イミドイオン、フタルイミドイオン、ｏ－スルホベンズイミド、ビス（ヘプタフルオロプロパンスルホン）イミドイオン、ビス（ノナフルオロブタンスルホン）イミドイオン、ビス（ウンデカフルオロペンタンスルホン）イミドイオン、ビス（ペンタデカフルオロヘプタンスルホン）イミドイオン、ビス（トリデカフルオロヘキサンスルホン）イミドイオン、ビス（ヘプタデカフルオロオクタンスルホンイミド）イオン、（トリフルオロメタンスルホン）（ノナフルオロブタンスルホン）イミドイオン、（メタンスルホン）（トリフルオロメタンスルホン）イミドイオン、シクロ－ヘキサフルオロプロパン－１，３－ビス（スルホニル）イミドアニオン等が挙げられる。

[0085] ボレートアニオンとしては、ホウ素原子の結合手のいずれかにアルキル基及び／又はアリール基が結合した有機アニオンが挙げられる。ボレートアニオンの具体例としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオン、テトラキス（４－フルオロフェニル）ボレートアニオン、テトラフェニルボレートアニオン、特開２００７－１１２８５４号公報に記載されたボレートアニオンなどのテトラアリールボレートアニオン、トリアリールアルキルボランアニオンが和えられる。また、特開平６－１８４１７０号公報に記載されたボレートアニオン、特表２００２－５２６３９１号公報に記載されたボレートアニオン等も挙げられる。

[0086] カルボン酸アニオンとしては、安息香酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、２－オキソ－２－フェニル酢酸アニオン等が挙げられる。

[0087] メチドイオンとしては、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド、トリス（メタンスルホニル）メチド等の有機スルホニルメチドイオンが挙げられる。

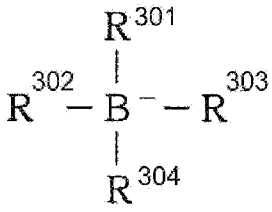
ジチオカルバミド酸アニオンとしては、Ｎ，Ｎ－ジエチルジチオカルバミド酸アニオン等が挙げられる。

[0088] その他、アルキルスルホン酸イオンやフルオロ置換アルキルスルホン酸イ

オン、アルキルスルホンイミド、フルオロ置換アルキルスルホンイミドが、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基で置換されたものや、ノルボルニル基、アダマンチル基等の脂肪族環状アルキル基で置換されたものが挙げられる。また励起状態にある活性分子を脱励起させる（クエンチングさせる）機能を有するクエンチャーアニオンやシクロペンタジエニル環にカルボキシ基やホスホン酸基、スルホン酸基等のアニオン性基を有するフェロセン、ルテオセン等のメタロセン化合物アニオン等も、必要に応じて用いることができる。

[0089] B^-で表される１価のアニオンの中でも、低温接着性、保存安定性、原料入手容易性等のバランス等の点から、ボレートアニオン、チオシアン酸アニオン、フタルイミドアニオン、ハロゲン化物アニオン、スルホベンズイミドアニオン、テトラフルオロホウ素アニオン、６フッ化リンアニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、リン含有アニオンがより好ましく、中でも、ボレートアニオン、リン含有アニオンが特に好ましく、とりわけボレートアニオンが好ましく、以下の一般式（Ｉ）で表されるボレートアニオンが最も好ましい。一般式（Ｉ）の中でも、R^{301}～R^{304}が炭素原子数６～１０の無置換若しくは置換基を有しているアリール基であるアニオンが好ましい。化合物１は保存安定性及び重合触媒能に一層優れ、その結果、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとなるからである。

[0090] [化8]



（Ｉ）

（R^{301}、R^{302}、R^{303}及びR^{304}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有しているアルキル基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有しているアリール基であり、上記置換基は下記群ＩＩ－５から選ばれる原子又は基である。

群ＩＩ－５：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

Ｒ’は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ’が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[0091] ここで、一般式（Ｉ）中のR^{301}、R^{302}、R^{303}及びR^{304}において用いられる、炭素原子数１～２０の無置換のアルキル基、炭素原子数６～２０の無置換のアリール基としては、R^1等に用いられるアルキル基、R^1等に用いられるアリール基として上記で挙げたものを用いることができる。

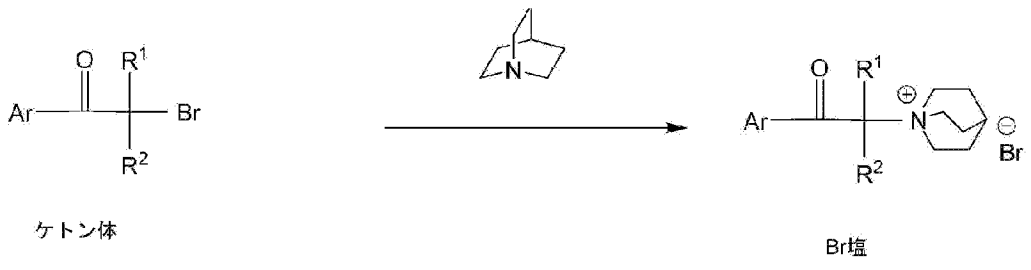
一般式（Ｉ）の群ＩＩ－５において用いられるＲ’については、群ＩＩ－１において用いられるものと同様の基を用いることができる。

[0092] 上記一般式（Ｉ）で表される化合物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、下記反応式１に従って、以下の方法により製造することができる。

即ち、カルボニル基のα位に臭素が結合したケトン体とキヌクリジン又はその誘導体とを反応させることにより、Ｂｒ塩である化合物１を得る。反応式１はＡが一般式（Ａ１）で表され、R^{11}～R^{19}が水素原子であり、X^{11}及びX^{12}が－CH_2－である場合であるが、他の化合物１も、用いるキヌクリジン誘導体を変更することで製造できる。

[0093] [化9]

（反応式１）



ケトン体　　Br塩

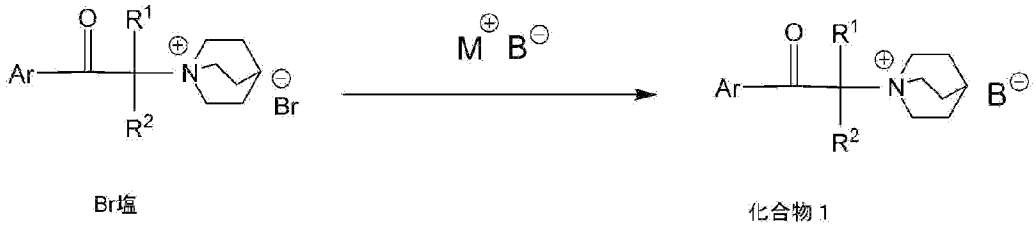
（式中、R^1及びR^2、Ａｒは一般式（１）と同様。）

[0094] Ｂｒ塩以外の化合物１は、目的とするアニオンB^-とアルカリ金属カチオン等のカチオンM^+との塩を反応させることで、得ることができる（下記反応式

２）。上記カチオンM^+としては、例えばナトリウムカチオン等が挙げられる。

[0095] [化10]

（反応式２）



Br塩　　化合物１

（式中、R^1及びR^2、Ａｒは一般式（１）と同様。）

[0096] 本開示によれば、化合物１の含有量が、上記環状エーテル成分、上記チオール成分及び化合物１の合計１００質量部中に、１質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、なかでも、３質量部以上１５質量部以下であることが好ましく、５質量部以上１０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0097] 本開示の組成物中、化合物１の含有量が、上記チオール成分及び化合物１の合計１００質量部に対して中に、５質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、７質量部以上２５質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以上２０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0098] 本開示の組成物中、上記化合物１の含有量としては、所望の保存安定性及び低温接着性が得られるものであればよいが、組成物の固形分１００質量部中に、０．２質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、中でも、０．５質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、２質量部以上１５質量部以下が特に好ましく、３質量部以上１０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。なお固形分とは、溶剤以外の全成分の合計質量を指す。

[0099] 本開示の組成物中、上記化合物１の含有量としては、所望の保存安定性及

び低温接着性が得られるものであればよいが、組成物１００質量部中０．２質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、中でも、０．５質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、２質量部以上１５質量部以下であることが特に好ましく、３質量部以上１０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0100] 上記化合物１の含有量としては、所望の保存安定性及び低温接着性が得られるものであればよいが、上記組成物が、硬化性成分として、環状エーテル成分、上記チオール成分に加えて、ラジカル重合性成分を含む場合には、環状エーテル成分、上記チオール成分及びラジカル重合性成分の合計１００質量部に対して、０．２質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、なかでも、０．５質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、特に、１質量部以上１５質量部以下であることが好ましく、中でも特に、３質量部以上１０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は保存安定性及び硬化性のバランスにより優れたものとなるためである。

[0101] ２．チオール成分

チオール成分は、チオール基を有する化合物（以下、チオール化合物と称する場合がある。）の１種又は２種以上である成分をいう。

チオール化合物は、上述の化合物１以外の成分として組成物中に含まれるものであり、チオール基及び環状エーテル基の両者を有する化合物も、チオール化合物に該当するものである。

[0102] チオール成分は、チオール化合物は１種のみ用いることもでき、２種以上を組み合わせてもよい。本開示では、上記化合物１にチオール成分を組み合わせることで特に硬化性に優れた組成物が得られる。

[0103] 上記チオール化合物中のチオール基の種類としては１級チオール基、２級チオール基、３級チオール基等を用いることができる。本開示の保存安定性及び低温接着性に優れるとの効果をより効果的に発揮する観点からは、上記チオール基の種類は１級チオール基または２級チオール基であることが好ま

しく、中でも、１級チオール基であることが好ましい。

[0104] チオール化合物としては保存安定性及び低温接着性に優れるとの効果を一層高める点から、一分子中に含有するチオール基の数が、２以上が好ましく、３以上が更に好ましい。またチオール基の数は保存安定性をより優れたものとする点から１０以下が好ましく、８以下がより好ましく、７以下が更に好ましく、６以下が好ましく、５以下が好ましく、４以下が好ましい。

特に上記の数のチオール基を有する１級チオール化合物であること、すなわち、チオール化合物が、１級チオール基を２以上有する化合物であることが好ましく、１級チオール基を２以上１０以下有する化合物であることが好ましく、中でも、１級チオール基を２以上８以下、特に２以上７以下、中でも特に２以上６以下、中でも特に３以上５以下、中でも特に３以上４以下有する化合物であることが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるためである。上記チオール化合物としては、チオール基の数が２以上１０以下である化合物の例として、下記式（Ａ）で表される化合物（以下、化合物Ａと称する場合がある。）ものを用いることが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるためである。また、入手しやすさや組成物の保存安定性及び硬化性のバランスの点で好ましい。

[0105] [化11]



（式中、X_1は、ｎ１と同数の価数を有する、炭素原子数１～４０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～４０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基又は炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基を表すか、或いは、該脂肪族炭化水素基、該芳香族炭化水素環含有基又は該複素環含有基中のメチレン基の１つ又は２つ以上が、下記群ＩＩＩから選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

ｎ１は２以上１０以下の整数を表す。

群ＩＩＩ：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｓ－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｓ－、－Ｓ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｓ－、－ＣＯ－ＮＨ－、－ＮＨ－ＣＯ－、－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－、－ＮＲ’’’－、－Ｓ－Ｓ－又は－$ＳＯ_2$－から選ばれた基である。

Ｒ’’’は水素原子又は炭素原子数１～８のアルキル基を表し、Ｒ’’’が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[0106] 上記$Ｘ_1$は、ｎ１個の－ＳＨ基を結合する連結基として用いられるものである。上記$Ｘ_1$で表される、ｎ１と同数の価数を有する炭素原子数１～４０の脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基及び炭素原子数２～２０の複素環含有基とは、それぞれ、一価の炭素原子数１～４０の脂肪族炭化水素基、一価の炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基及び一価の炭素原子数２～２０の複素環含有基から、（ｎ１－１）個の水素原子を除いた構造の基である。

上記$Ｘ_1$は、組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスから、ｎ１と同数の価数を有する炭素原子数１～４０の脂肪族炭化水素基は炭素原子数１～３０であることがより好ましく、１～２０であってもよい。上記の一価の炭素原子数１～４０の脂肪族炭化水素基、一価の炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基及び一価の炭素原子数２～２０の複素環含有基それぞれとしては、上記で説明した$Ｒ^1$等に用いられる炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基、$Ｒ^1$等に用いられる炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素環含有基及び$Ｒ^1$等に用いられる炭素原子数２～２０の複素環含有基とそれぞれ同様の基を用いることができる。

上記群ＩＩＩ中のＲ’’’に用いられる炭素原子数１～８のアルキル基としては、$Ｒ^1$等に用いられる炭素原子数１～２０のアルキル基のうち、所定の炭素原子数のものを用いることができる。当該アルキル基は無置換又は後述する置換基に置換されていてもよい。

上記脂肪族炭化水素基、上記芳香族炭化水素環含有基又は上記複素環含有基中のメチレン基の２つ以上が群ＩＩＩから選ばれた二価の基で置き換えられている場合、複数の当該二価の基は互いに隣り合わないものとする。当該複数の二価の基は互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0107] 上記X_1における脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素環含有基、複素環含有基やこれらが群ＩＩＩから選ばれる基で置き換えられた基等の水素原子の１つ又は２つ以上を置換する置換基及びR'''に用いられる炭素原子数１～８のアルキル基中の水素原子の１つ又は２つ以上を置換する置換基としては、上述した群ＩＩ－１から選ばれる基又は原子のうちチオール基以外とすることができる。具体的には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、水酸基、$-NH_2$、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は$-SO_3H$とすることができる。

[0108] 以下、組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスからX_1で表される好ましい基の例示を更に説明する。

上記X_1で表される二価の炭素原子数１～４０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブチルジイル等のアルキレン基やそのメチレン基が上記群ＩＩＩから選ばれた基で置き換えられた基及びこれらの基が上述の置換基により置換された基が好ましく挙げられる。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0109] 上記X_1で表される三価の炭素原子数１～４０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基としては、プロピリジン、１，１，３－ブチリジン等のアルキリジンやそのメチレン基の１つ以上が群ＩＩＩから選ばれた基で置き換えられた基及びこれらの基中の水素原子の１つ又は２つが上述の置換基により置換された基が好ましく挙げられる。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0110] 上記X_1で表される四価の炭素原子数１～４０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基又は当該脂肪族炭化水素基中のメチレン基が群Ｉ

ＩＩから選ばれた基で置き換えられた基の好ましい例としては、ポリオールの残基（例えば、後述する一般式（Ｘ３）で表される基）を含む基及びこれらの基が上述の置換基により置換された基が挙げられる。

[0111] 上記X_1で表される六価の炭素原子数１～４０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基又は当該脂肪族炭化水素基中のメチレン基が群ＩＩから選ばれた基で置き換えられた基の好ましい例としては、ポリオールの残基（例えば、後述する一般式（Ｘ４）で表される基）を含む基及びこれらの基が上述の置換基により置換された基が挙げられる。

[0112] 上記X_1で表される二価の炭素原子数６～４０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基又はそのメチレン基が群ＩＩＩから選ばれた基で置き換えられた基の好ましい例としては、例えば、フェニレン、ナフチレン等のアリーレン基、カテコール、ビスフェノール、それらのアルキレンオキサイド付加物等の二官能フェノールの残基；２，４，８，１０－テトラオキサスピロ[５，５]ウンデカン等及びこれらの基が上述の置換基により置換された基が挙げられる。

[0113] 上記X_1で表される三価の炭素原子数６～４０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基としては、例えば、フェニル－１，３，５－トリメチレン及びこれらの基が上述の置換基により置換された基が挙げられる。

[0114] 上記X_1で表される二価の炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、トリアジン環、フラン環、チオフェン環、インドール環等の複素環を有する基及びこれらの基の水素原子の１つ又は２つ以上が上述の置換基により置換された基が挙げられる。

上記X_1で表される三価の炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基としては、イソシアヌル環又はトリアジン環を有する基及びこれらの基の水素原子の１つ又は２つ以上が上述の置換基により置換された基が挙げられる。

[0115] 上記X_1で表される四価の炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基としては、グリコールウリル基を有する基及びこの基の水素原子が上述の置換基により置換された基が挙げられる。

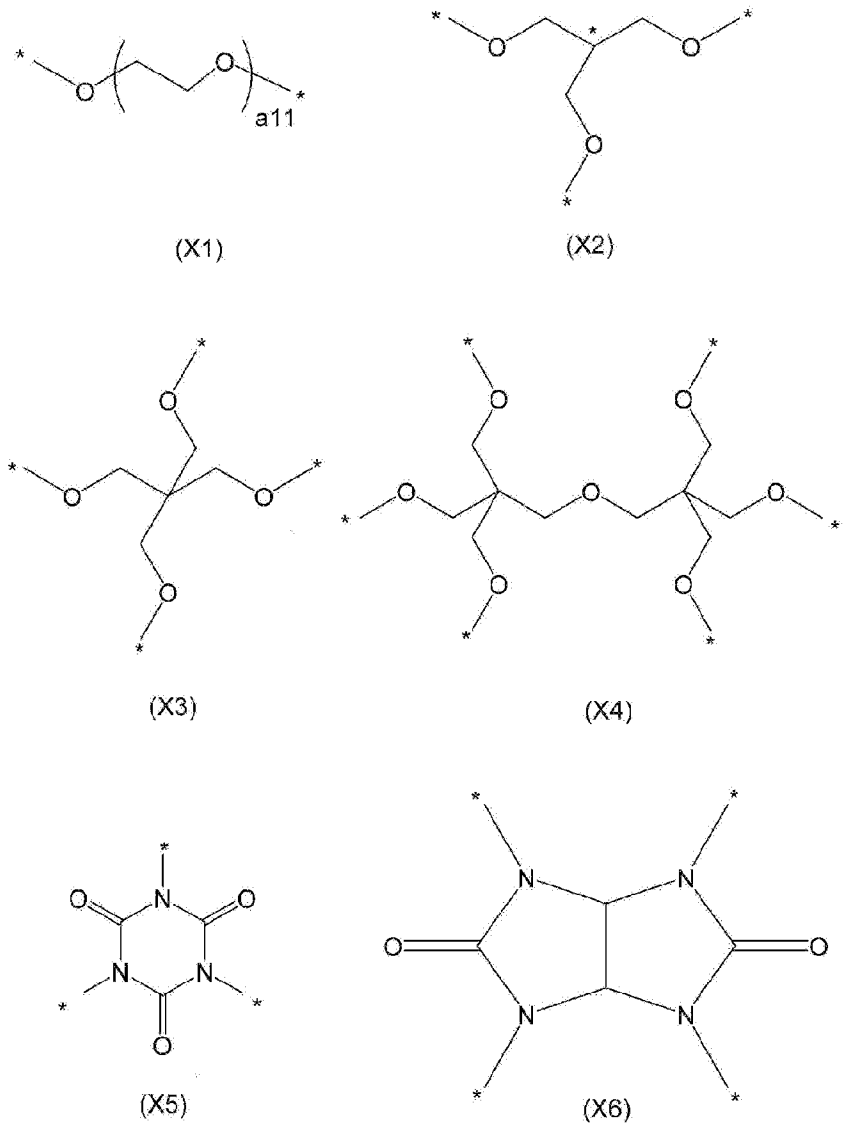
[0116] 本開示においては、組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスの観点から、X_1としては脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素環含有基及び複素環含有基中のメチレン基の１つ又は２つ以上が、群ＩＩＩから選ばれた基で置き換えられていることが好ましく、中でも、メチレン基の１つ又は２つ以上が、－Ｏ－ＣＯ－又は－ＣＯ－Ｏ－で置き換えられていることが好ましく、特に、ｎ１個のメチレン基が、－Ｏ－ＣＯ－又は－ＣＯ－Ｏ－で置き換えられていることが好ましい。

[0117] 本開示においては、ｎ１が、２～８であることが好ましく、中でも２～６であることが好ましく、特に、３～４であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0118] 本開示においては、上記X_1が下記Ｘ１～Ｘ６の何れかで表される構造を有することが、組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスの点で好ましく、特にＸ２～Ｘ６の何れかで表される構造を有することが、組成物の保存安定性及び硬化性のバランスの点で好ましく、Ｘ２、Ｘ３又はＸ５で表される構造を有することが、特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0119]

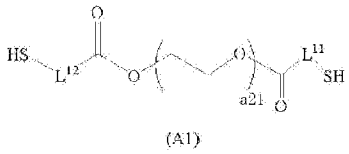
[化12]



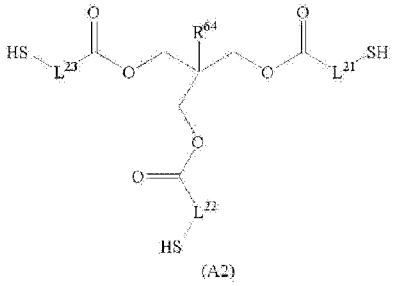
（式中、ａ１１は、１～２０の整数である。＊は、結合箇所を表す。）

[0120] 本開示においては、中でも、上記式（Ａ）で表される化合物が、特に下記式（Ａ１）～（Ａ６）の何れかで表される化合物あることが、組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスの点で好ましく、（Ａ２）～（Ａ６）の何れかで表されることがより好ましく、（Ａ２）（Ａ３）又は（Ａ５）の何れかで表されることが特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

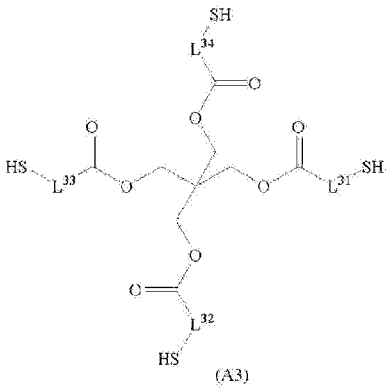
[化13]



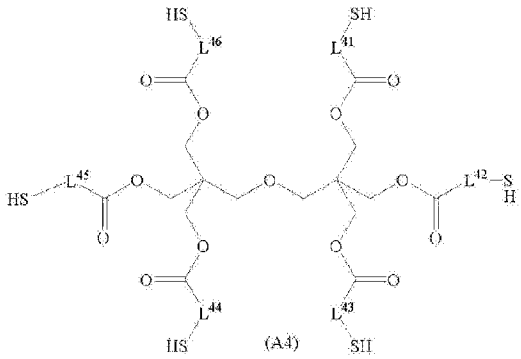
(A1)



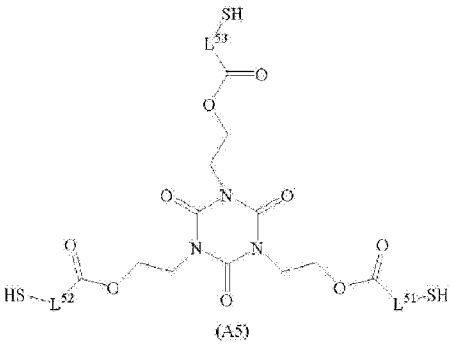
(A2)



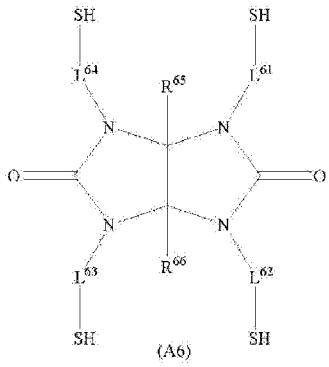
(A3)



(A4)



(A5)



(A6)

（式中、L^{11}、L^{12}、L^{21}、L^{22}、L^{23}、L^{31}、L^{32}、L^{33}、L^{34}、L^{41}、L^{42}、L^{43}、L^{44}、L^{45}、L^{46}、L^{51}、L^{52}、L^{53}、L^{61}、L^{62}、L^{63}及びL^{64}（以下「L^{11}～L^{64}」とも記載する）は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐の炭素原子数１～１０のアルキレン基を表す。R^{64}、R^{65}及びR^{66}はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基を表す。ａ２１は、１～２０の整数を表す。）

[0121] 上記L^{11}～L^{64}で表される炭素原子数１～１０のアルキレン基としては、炭素原子数１～１０のアルキル基から水素原子を１つ除いた構造の二価の基が挙げられる。

上記炭素原子数１～１０のアルキル基としては、例えば、上記R^{1}等における炭素原子数１～２０のアルキル基のうち所定の炭素原子数のものを用いることができる。

また、R^{64}、R^{65}及びR^{66}に用いられる炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基としては、上記R^{1}等における炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基と同様とすることができる。

L^{11}～L^{64}で表される炭素原子数１～１０のアルキレン基並びにR^{64}、R^{65}及びR^{66}で表される炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基は、これら基中の１又は２以上の水素原子が置換されているか又は無置換であり、置換されている場合の置換基としては、上記X_1で表される脂肪族炭化水素基の水素原子の１つ又は２つ以上を置換する置換基と同様の内容とすることができる。

[0122] 組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスの点から、上記L^{11}～L^{64}は炭素原子数１～５のアルキレン基であることが好ましく、中でも、直鎖の炭素原子数１～３のアルキレン基又は分岐の３～５のアルキレン基であることが好ましく、直鎖の炭素原子数１～３のアルキレン基であることが特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0123] 上記L^{11}～L^{64}で表される、直鎖の炭素原子数１～３のアルキレン基としては、具体的には、メチレン、エチレン（エタン－１，２－ジイル）、プロピレン（プロパン－１，３－ジイル）等が挙げられる。

上記L^{11}～L^{64}で表される、分岐の３～５のアルキレン基としては、具体的には、プロパン－１，１－ジイル、プロパン－１，２－ジイル、ブタン－１，１－ジイル、ブタン－１，２－ジイル、ブタン－１，３－ジイル、ペンタン－１，１－ジイル、ペンタン－１，２－ジイル、ペンタン－１，３－ジイル、ペンタン－１，４－ジイル等が挙げられる。

[0124] （Ａ１）におけるL^{11}及びL^{12}は、それぞれ同一の基であっても、異なる基であってもよいが、合成容易の観点からは、同一の基であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものと

なるからである。このことは（Ａ２）のL^{21}～L^{23}、（Ａ３）のL^{31}～L^{34}、（Ａ４）のL^{41}～L^{46}、（Ａ５）のL^{51}～L^{53}、（Ａ６）のL^{61}～L^{64}についても同様である。

[0125] 本開示においては、上記R^{64}が、炭素原子数１～２０のアルキル基であることが好ましく、中でも、炭素原子数１～１０のアルキル基であることが好ましく、特に、炭素原子数１～３のアルキル基であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0126] チオール化合物は、組成物の保存安定性及び硬化性のバランスの点から、分子量が１００以上１，０００以下であることが好ましく、３００以上９００以下であることがより好ましく、３５０以上８００以下であることが特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0127] 上記チオール化合物のチオール基当量、すなわち、チオール化合物の分子量をチオール基の数で割った値（チオール化合物の分子量／チオール基ＳＨの数）としては、５００以下であることが好ましく、中でも、１００以上４００以下であることが好ましく、特に、１２０以上３００以下であることが好ましい。上記チオール化合物のチオール基当量が上述の範囲であることで、上記組成物は保存安定性及び硬化性のバランスに優れたものとなるからである。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0128] チオール化合物としては、市販品を用いてもよい。チオール化合物の市販品の例としては、例えば、ドデカンチオール（単官能チオール化合物）、カレンズＭＴ（登録商標）ＢＤ（商品名、２官能チオール化合物、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、昭和電工（株））、カレンズＭＴ（登録商標）ＮＲ（商品名、３官能チオール化合物、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、昭和電工（株））、カレンズＭ

Ｔ（登録商標）ＰＥ（商品名、４官能チオール化合物、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、昭和電工（株））、ＥＧＭＰ－４（商品名、２官能チオール化合物、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、ＳＣ有機化学（株））、ＴＭＭＰ（商品名、３官能チオール化合物、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート、ＳＣ有機化学（株））、ＴＥＭＰＩＣ（商品名、３官能チオール化合物、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート、ＳＣ有機化学（株））、ＰＥＭＰ（商品名、４官能チオール化合物、ペンタエリスリトール テトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ＳＣ有機化学（株））、ＤＰＭＰ（商品名、６官能チオール化合物、ジペンタエリスリトールヘキサキス、（３－メルカプトプロピオネート）、ＳＣ有機化学（株））等が挙げられる。

[0129] チオール成分の含有量は、上記組成物１００質量部中、１質量部以上８０質量部以下であることが好ましく、１０質量部以上７０質量部以下であることがより好ましく、２０質量部以上５０質量部以下であることが更に好ましく、２５質量部以上４５質量部以下であることが特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0130] チオール成分の含有量は、組成物の固形分１００質量部中、１０質量部以上７０質量部以下であることがより好ましく、２０質量部以上５０質量部以下であることが更に好ましく、２５質量部以上４５質量部以下であることが特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスに優れたものとなるからである。

[0131] チオール成分の含有量は、化合物１、チオール成分及び環状エーテル成分の合計１００質量部中、１０質量部以上７０質量部以下であることがより好ましく、２０質量部以上６０質量部以下であることが更に好ましく、２５質量部以上５０質量部以下であることが特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスに優れたものとなるからである。

[0132] チオール成分中のチオール基の合計数(単位：mol)は、組成物中の環状エーテル成分中の環状エーテル基の合計数を１００とした場合に、８０以上１５０以下であることが好ましく、９０以上１２０以下であることが好ましく、９５以上１１０以下であることが好ましい。上記組成物は、接着力に優れたものとなるからである。

[0133] ３．環状エーテル成分

環状エーテル成分は、環状エーテル基を有する化合物（以下、環状エーテル化合物と称する場合がある。）の１種又は２種以上である成分をいう。

環状エーテル化合物は、上述の化合物１及びチオール化合物以外の成分として組成物中に含まれるものであり、チオール基及び環状エーテル基の両者を有する化合物は、環状エーテル化合物に該当せず、チオール成分に該当するものである。

環状エーテル基としては、エーテル結合を環構造の中に少なくとも１つ有するものであればよく、エポキシ基、オキセタニル基等を挙げることができる。すなわち、環状エーテル化合物としては、エポキシ基を有するエポキシ化合物、オキセタニル基を有するオキセタン化合物を挙げることができる。環状エーテル化合物としては、塩基発生能を有しないものを用いることが保存安定性の点で好ましい。また、環状エーテル基に加えて、エチレン性不飽和基、カルボキシ基、酸無水物構造、フェノール基等の水酸基を有する化合物も環状エーテル化合物に該当するものとする。

エチレン性不飽和基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

また、環状エーテル基と共にアルコキシシリル基を有する化合物は、通常、シランカップリング剤に分類されるものであり、上記環状エーテル化合物には該当しないものとする。例えばγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基と共にアルコキシシリル基を有する化合物は、通常、シランカップリング剤に分

類されるものであり、エポキシ化合物には該当しないものとする。

[0134] 環状エーテル化合物における環状エーテル基の含有数としては、所望の硬化性等に応じて適宜設定することができる。環状エーテル基の含有数は、環状エーテル化合物１分子当たり１以上であればよいが、２以上１０以下とすることができ、なかでも、２以上８以下であることが好ましい。このような環状エーテル化合物を用いた組成物は、保存安定性及び硬化性のバランスに優れたものとなるからである。また、接着剤として用いた場合、優れた接着容易性および接着性を発揮するからである。

環状エーテル化合物における環状エーテル基当量としては、所望の保存安定性及び低温接着性が得られるものであればよいが、１００以上１，５００以下であることが好ましく、なかでも、１３０以上５００以下であることが好ましく、特に、１５０以上４００以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0135] 本開示の組成物の一実施形態としては、環状エーテル成分として、エポキシ化合物を含むことが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0136] （１）エポキシ化合物

エポキシ化合物としては、環状エーテル化合物のうち、環状エーテル基としてエポキシ基を有する全ての化合物が含まれる。例えば、１分子中にエポキシ基と、オキセタニル基等のその他の環状エーテル基と、を含む化合物は、エポキシ化合物に含まれるものとする。

このようなエポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物等が挙げられる。

（１－１）芳香族エポキシ化合物

芳香族エポキシ化合物は、芳香族環及びエポキシ基を有し、シクロアルケンオキサイド構造を有しないものである。

このような芳香族エポキシ化合物としては、少なくとも１個の芳香族炭化

水素環を有する化合物も用いることができる。芳香族エポキシ化合物としては、例えばビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等の少なくとも１個の芳香族環を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル化物；エポキシノボラック樹脂（フェノールノボラック型エポキシ化合物）；レゾルシノールやハイドロキノン、カテコール等の２個以上のフェノール性水酸基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル化物；フェニルジメタノールやフェニルジエタノール、フェニルジブタノール等のアルコール性水酸基を２個以上有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル化物；フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の２個以上のカルボン酸を有する多塩基酸芳香族化合物のポリグリシジルエステル；ジビニルベンゼンのジエポキシ化物等が挙げられる。また、ゴム成分を含み、かつ、エポキシ基と反応して共有結合を形成可能な基（以下、「エポキシ基反応性基」とも称す。）を含む主鎖骨格に、２以上のグリシジルエーテル基を有する芳香族エポキシ化合物を反応させて得られた化合物も挙げられる。

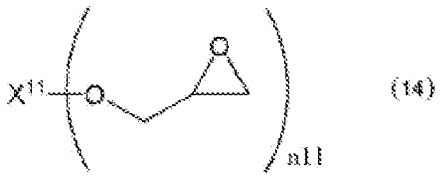
上記芳香族エポキシ化合物のエポキシ当量としては、所望の保存安定性及び低温接着性が得られるものであればよいが、１００以上５００以下であることが好ましく、中でも、１３０以上４００以下であることが好ましく、特に、１５０以上３５０以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0137] 芳香族エポキシ化合物としては、市販品のものを用いることができ、例えば、デナコールＥＸ－１４６、デナコールＥＸ－１４７、デナコールＥＸ－２０１、デナコールＥＸ－２０３、デナコールＥＸ－７１１、デナコールＥＸ－７２１、オンコートＥＸ－１０２０、オンコートＥＸ－１０３０、オンコートＥＸ－１０４０、オンコートＥＸ－１０５０、オンコートＥＸ－１０５１、オンコートＥＸ－１０１０、オンコートＥＸ－１０１１、オンコート１０１２（ナガセケムテックス（株）社製）；オグソールＰＧ－１００、オグソールＥＧ－２００、オグソールＥＧ－２１０、オグソールＥＧ－２５０（大阪ガスケミカル（株）社製）；ＨＰ４０３２、ＨＰ４０３２Ｄ、ＨＰ４

７００（ＤＩＣ（株）社製）；ＥＳＮ－４７５Ｖ（東都化成（株）社製）；ＹＸ８８００（三菱化学（株）社製）；マープルーフＧ－０１０５ＳＡ、マープルーフＧ－０１３０ＳＰ（日油（株）社製）；エピクロンＮ－６６５、エピクロンＨＰ－７２００（ＤＩＣ（株）社製）；ＥＯＣＮ－１０２０、ＥＯＣＮ－１０２Ｓ、ＥＯＣＮ－１０３Ｓ、ＥＯＣＮ－１０４Ｓ、ＸＤ－１０００、ＮＣ－３０００、ＥＰＰＮ－５０１Ｈ、ＥＰＰＮ－５０１ＨＹ、ＥＰＰＮ－５０２Ｈ、ＮＣ－７０００Ｌ（日本化薬（株）社製）；アデカレジンＥＰ－４０００、アデカレジンＥＰ－４００５、アデカレジンＥＰ－４１００、アデカレジンＥＰ－４９０１（（株）ＡＤＥＫＡ社製）；ＴＥＣＨＭＯＲＥ ＶＧ－３１０１Ｌ（（株）プリンテック社製）等が挙げられる。

[0138] 本開示においては、芳香族エポキシ化合物が、少なくとも１個の芳香族環を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル化物を含むことが好ましく、特に、下記一般式（１４）で表される化合物を含むことが好ましい。上記化合物を含むことで、上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れると共に、組成物の調製容易性、塗工性のバランスにも優れたものとなるからである。

[0139] [化14]



(14)

[0140] 一般式（１４）中、X^{11}は、炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基が挙げられる。炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基中のメチレン基の１つまたは２つ以上は、－Ｏ－で置換されていてもよく、炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基中の水素原子の１つまたは２つ以上は、水酸基で置換されていてもよい。

ｎ１１は、１～１０の整数を表す。

[0141] 炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基としては、一価の炭素原子

数６～４０の芳香族炭化水素環含有基から水素原子を「ｎ１１－１」つ除いた基を用いることができる。

[0142] X^{11}で表される一価の炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基としては、芳香族炭化水素環を含み、複素環を含まない炭化水素基であればよく、例えば、上記X_1等に用いられる炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基と同様の基が挙げられる。

X^{11}で表される芳香族炭化水素環含有基としては、より具体的には、アリール基と、直鎖又は分岐のアルキル基とを組み合わせた基も挙げることができる。例えば、直鎖または分岐のアルキル基中の水素原子の１つまたは２つ以上が、アリール基で置換された基、直鎖または分岐のアルキル基中のメチレン基の１つまたは２つ以上が、アリール基から水素原子を１つ除いた基で置換された基、アリール基の水素原子の１つまたは２つ以上が、直鎖又は分岐のアルキル基で置換された基、フェノールノボラックの残基等が挙げられる。

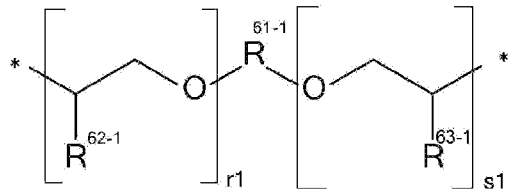
なお、上記アリール基及びアルキル基の内容についても、上記R^1等に用いられるアリール基及びアルキル基と同様の基を用いることができる。

[0143] ｎ１１は、１～７の整数であることが好ましく、中でも、２～３の整数であることが好ましく、特に、２であることが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなると共に、組成物の調製容易性、塗工性のバランスにも優れたものとなるからである。

[0144] X^{11}で表される一価の炭素原子数６～４０の芳香族炭化水素環含有基としては、炭素原子数６～２０の直鎖または分岐のアルキル基中のメチレン基の１つまたは２つ以上が、アリール基から水素原子を１つ除いた基で置換された基であることが好ましく、中でも、直鎖または分岐のアルキル基中のメチレン基の１つまたは２つ以上が、アリール基から水素原子を１つ除いた基で置換された炭素原子数１３～１８の基であることが好ましい。一般式（１４）で表される化合物は、ｎ１１が２である場合、X^{11}が一般式（６－１）で表される基であることが特に好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着

性のバランスにより優れると共に、組成物の調製容易性、塗工性のバランスにも優れたものとなるからである。

[0145] [化15]



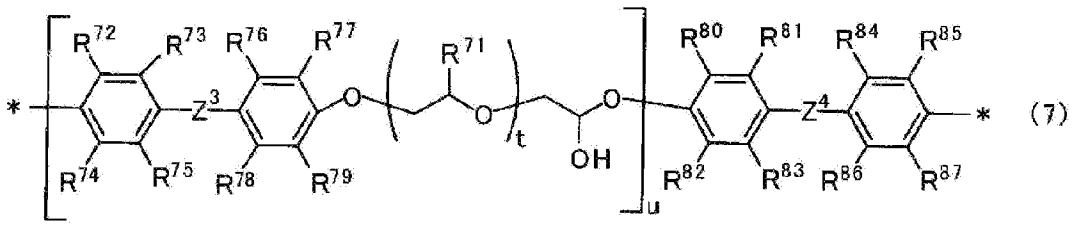
(6-1)

（一般式（６－１）中、R^{62-1}及びR^{63-1}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表し、

ｒ１及びｓ１は、それぞれ独立に、０～５の数を表し、

R^{61-1}は、下記一般式（７）で表される二価の芳香族環含有基を表す。＊は結合手を表す。）

[0146] [化16]



(7)

[0147] （一般式（７）中、R^{71}、R^{72}、R^{73}、R^{74}、R^{75}、R^{76}、R^{77}、R^{78}、R^{79}、R^{80}、R^{81}、R^{82}、R^{83}、R^{84}、R^{85}、R^{86}及びR^{87}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表し、

Z^3及びZ^4は、それぞれ独立に、単結合又は炭素原子数１～４のアルキレン基を表し、アルキレン基中の水素原子はメチル基又はハロゲン原子で置換されてもよく、

ｔは、０～５の整数を表し、

ｕは、０～３０の整数を表し、

＊は、結合箇所を表す。）

[0148] 一般式（６－１）のR^{62-1}及びR^{63-1}で表される炭素原子数１～４のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、

ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基等が挙げられる。

[0149] 一般式（７）のR^{71}、R^{72}、R^{73}、R^{74}、R^{75}、R^{76}、R^{77}、R^{78}、R^{79}、R^{80}、R^{81}、R^{82}、R^{83}、R^{84}、R^{85}、R^{86}及びR^{87}で表される炭素原子数１～４のアルキル基としては、例えば、一般式（６－１）のR^{62-1}及びR^{63-1}で表される炭素原子数１～４のアルキル基と同様の基が挙げられる。

[0150] 一般式（７）のZ^{3}及びZ^{4}で表される炭素原子数１～４のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチリデン基、エチレン基、エチリデン基、ｎ－プロピレン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、メチルエチレン基、ｎ－ブチレン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ｓｅｃ－ブチリデン基、１，２－ジメチルエチレン基、１－メチルプロピレン基、２－メチルプロピレン基等が挙げられる。

[0151] 一般式（７）のZ^{3}及びZ^{4}で表される炭素原子数１～４のアルキレン基中の水素原子を置換するハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0152] 一般式（６－１）において、ｒ１及びｓ１は、それぞれ独立に、０～３の整数であることが好ましく、中でも、０～２の整数であることが好ましく、特に、０～１の整数であることが好ましく、中でも特に０であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0153] 一般式（７）において、R^{71}、R^{72}、R^{73}、R^{74}、R^{75}、R^{76}、R^{77}、R^{78}、R^{79}、R^{80}、R^{81}、R^{82}、R^{83}、R^{84}、R^{85}、R^{86}及びR^{87}が、水素原子又は炭素原子数１～２のアルキル基、すなわち、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましく、なかでも、水素原子であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0154] 一般式（７）において、Z^{3}及びZ^{4}が、それぞれ独立に、炭素原子数１～４のアルキレン基であることが好ましく、中でも、炭素原子数２～４のアルキレン基であること、特に、炭素原子数２～３のアルキレン基であることが好ましい。

Z^3及びZ^4に用いられるアルキレン基としては、メチレン基、エチリデン基、プロピレン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等のアルキリデン基等であることすなわち、上記芳香族エポキシ化合物が、ビスフェノールＡ型構造、ビスフェノールＥ型構造、ビスフェノールＦ型構造等のビスフェノール構造を有する化合物であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0155] 一般式（７）において、ｔが、０～３であることが好ましく、中でも、０～１であることが好ましい。また、ｕが、０～１０であることが好ましく、中でも、０～５であることが好ましく、特に、０～２であることが好ましく、中でも特に、０であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0156] （１－２）脂肪族エポキシ化合物

脂肪族エポキシ化合物としては、エポキシ基を有し、シクロアルケンオキサイド構造及び芳香族環を含まないものである。

このような脂肪族エポキシ化合物としては、具体的には、脂肪族アルコールのグリシジルエーテル化物、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル化物を挙げることができる。より具体的には、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、Ｃ１２～１３混合アルキルグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに１種または２種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポ

リエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル化物脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやエポキシ化ポリブタジエン等を挙げることができる。また、ゴム成分を含み、かつ、エポキシ基と反応して共有結合を形成可能な基（以下、「エポキシ基反応性基」とも称す。）を含む主鎖骨格に、２以上のグリシジルエーテル基を有する脂肪族型のグリシジルエーテル型エポキシ化合物を反応させて得られた化合物も挙げられる。

また、上記脂肪族エポキシ化合物として、水素添加ビスフェノールＡジグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ化合物の水素添加物も用いることができる。

上記脂肪族エポキシ化合物としては、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物等の、エポキシシクロアルキル環に由来するシクロアルキル環にオキシラニル基が直接単結合で結合した構造を構成単位として有し、エポキシシクロアルキル環のエポキシ基同士が重合した構造を主鎖構造として有する化合物も用いることができる。

[0157] 上記脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族炭化水素環、脂肪族複素環等の脂肪族環を有する脂肪族環含有エポキシ化合物、脂肪族環を有しない鎖状脂肪族エポキシ化合物のいずれも用いることができるが、中でも、脂肪族エポキシ化合物が、脂肪族炭化水素環を有する脂肪族環含有エポキシ化合物、鎖状脂肪族エポキシ化合物を含むことが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

上記脂肪族エポキシ化合物におけるエポキシ基の含有数としては、所望の保存安定性及び低温接着性が得られるものであればよいが、脂肪族エポキシ化合物１分子当たり１以上であればよいが、１以上６以下であることが好ましく、１以上４以下であることが好ましく、１以上３以下であることが好ましく、１または２であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

上記脂肪族エポキシ化合物のエポキシ当量としては、所望の保存安定性及

び低温接着性が得られるものであればよいが、１００以上５００以下であることが好ましく、中でも、１３０以上４００以下であることが好ましく、特に、１５０以上３５０以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0158] 脂肪族エポキシ化合物としては、市販品のものを用いることができ、例えば、デナコールＥＸ－１２１、デナコールＥＸ－１７１、デナコールＥＸ－１９２、デナコールＥＸ－２１１、デナコールＥＸ－２１２、デナコールＥＸ－３１３、デナコールＥＸ－３１４、デナコールＥＸ－３２１、デナコールＥＸ－４１１、デナコールＥＸ－４２１、デナコールＥＸ－５１２、デナコールＥＸ－５２１、デナコールＥＸ－６１１、デナコールＥＸ－６１２、デナコールＥＸ－６１４、デナコールＥＸ－６２２、デナコールＥＸ－８１０、デナコールＥＸ－８１１、デナコールＥＸ－８５０、デナコールＥＸ－８５１、デナコールＥＸ－８２１、デナコールＥＸ－８３０、デナコールＥＸ－８３２、デナコールＥＸ－８４１、デナコールＥＸ－８６１、デナコールＥＸ－９１１、デナコールＥＸ－９４１、デナコールＥＸ－９２０、デナコールＥＸ－９３１（ナガセケムテックス（株）社製）；エポライトＭ－１２３０、エポライト４０Ｅ、エポライト１００Ｅ、エポライト２００Ｅ、エポライト４００Ｅ、エポライト７０Ｐ、エポライト２００Ｐ、エポライト４００Ｐ、エポライト１５００ＮＰ、エポライト１６００、エポライト８０ＭＦ、エポライト１００ＭＦ（共栄社化学（株）社製）、アデカグリシロールＥＤ－５０３、アデカグリシロールＥＤ－５０３Ｇ、アデカグリシロールＥＤ－５０６、アデカグリシロールＥＤ－５２３Ｔ（（株）ＡＤＥＫＡ社製）等が挙げられる。

[0159] （１－３）脂環式エポキシ化合物

脂環式エポキシ化合物の具体例としては、少なくとも１個の脂環を有し、脂環に直接ヒドロキシル基が結合した多価アルコールのポリグリシジルエーテル化物またはシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペン

テンオキサイド等の、シクロアルケンオキサイド構造含有化合物が挙げられる。

上記脂環式エポキシ化合物のエポキシ当量としては、所望の保存安定性及び低温接着性が得られるものであればよいが、８０以上５００以下であることが好ましく、中でも、１００以上３００以下であることが好ましく、特に、１２０以上２５０以下であることが好ましい。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0160] 脂環式エポキシ化合物としては、例えば、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキシル－３，４－エポキシ－１－メチルヘキサンカルボキシレート、６－メチル－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－６－メチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－３－メチルシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－３－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－５－メチルシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－５－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサン－メタジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、メチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサン）、プロパン－２，２－ジイル－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン）、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロパン、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ－２－エチルヘキシル、１－エポキシエチル－３，４－エポキシシクロヘキサン、１，２－エポキシ－２－エポキシエチルシクロヘキサン、α－ピネンオキシド、ε－カプロラクトン変性３’，４’－エポキシシクロヘキシルメチル　３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等が挙げられる。

[0161] 上記脂環式エポキシ化合物として好適に使用できる市販品としては、例え

ば、特許第６１０３６５３号公報等に記載されたものを挙げることができる。

[0162] （２）オキセタン化合物

また、上記オキセタン化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物を挙げることができる。３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、３－（メタ）アリルオキシメチル－３－エチルオキセタン、（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチルベンゼン、４－フルオロ－［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、４－メトキシ－［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）エチル］フェニルエーテル、イソブトキシメチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－エチルヘキシル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、エチルジエチレングリコール（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンタジエン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラヒドロフルフリル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－テトラブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－トリブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシプロピル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ブトキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタクロロフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニル

メチル）エーテル、ボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、３，７－ビス（３－オキセタニル）－５－オキサ－ノナン、３，３’－（１，３－（２－メチレニル）プロパンジイルビス（オキシメチレン））ビス－（３－エチルオキセタン）、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、１，２－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エタン、１，３－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］プロパン、エチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、１，４－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ブタン、１，６－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ポリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）

エーテル、ＥＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性ビスフェノールＦ（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル等を挙げることができる。

[0163] （３）環状エーテル化合物

本開示の組成物の一実施形態としては、環状エーテル化合物の分子量は、所望の硬化性等が得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、５０以上２０，０００以下とすることができる。組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスと共に、組成物の塗工容易性および接着容易性等の観点からより好ましくは１００以上２，０００以下であり、更に好ましくは２００以上１，５００以下であることが好ましい。

[0164] なお、分子量は、化合物が重合体である場合には、重量平均分子量（Ｍｗ）を示すものである。また、重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、標準ポリスチレン換算値として求めることができる。

[0165] 重量平均分子量は、例えば、日本分光（株）製のＧＰＣ（ＬＣ－２０００ｐｌｕｓシリーズ）を用い、溶出溶剤をテトラヒドロフランとし、校正曲線用ポリスチレンスタンダードをＭｗ１，１１０，０００、７０７，０００、３９７，０００、１８９，０００、９８，９００、３７，２００、１３，７００、９，４９０、５，４３０、３，１２０、１，０１０、５８９（東ソー（株）社製　ＴＳＫｇｅｌ標準ポリスチレン）とし、測定カラムをＫＦ－８０４、ＫＦ－８０３、ＫＦ－８０２（昭和電工（株）製）として測定して得ることができる。また、測定温度は４０℃とすることができ、流速は１．０ｍＬ／分とすることができる。

[0166] 本開示の組成物の一実施形態としては、環状エーテル成分が、エポキシ化合物として、グリシジルエーテル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ化合物を含むことが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。また、グリシジルエーテル型エ

ポキシ化合物は、優れた硬化性を有するため、組成物は優れた硬化性を発揮するからである。

本開示の組成物は、環状エーテル成分が、エポキシ化合物として、芳香族エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物の少なくとも一方を含むことが好ましく、なかでも、芳香族エポキシ化合物を含有することが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。また、保存安定性及び硬化性のバランスに優れたものとする観点から好ましい。

[0167] 本開示の組成物の一実施形態としては、組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスの観点から、環状エーテル成分が、グリシジルエーテル型化合物を含むことが好ましく、特に含有量は、組成物の硬化性を向上する観点からは、環状エーテル成分１００質量部中にグリシジルエーテル型エポキシ化合物が占める割合が、３０質量部以上であることが好ましく、なかでも、８０質量部以上であることが好ましく、特に、９０質量部以上であることが好ましい。

本開示においては、環状エーテル成分１００質量部中に芳香族エポキシ化合物が占める割合が３０質量部以上であることが好ましく、なかでも、８０質量部以上であることが好ましく、特に、９０質量部以上であることが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0168] とりわけ芳香族エポキシ化合物の中でも、上記一般式（１４）で表される化合物の含有量は、環状エーテル成分１００質量部中に３０質量部以上であることが好ましく、なかでも４０質量部以上であることが好ましく、特に、５０質量部以上であることが好ましく、６０質量部以上であることが特に好ましい。とりわけ式（１４）のX^{11}が上記一般式（６－１）で表される基である化合物が、環状エーテル成分１００質量部中に３０質量部以上であることが好ましく、なかでも４０質量部以上であることが好ましく、特に、５０質量部以上であることが好ましく、６０質量部以上であることが特に好ましい

。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0169] 環状エーテル成分は、エポキシ化合物として、芳香族エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物を併用する場合、脂肪族エポキシ化合物の含有量は、環状エーテル成分１００質量部中に、１質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、５質量部以上２０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

環状エーテル成分は、エポキシ化合物として、芳香族エポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物を併用する場合、脂環式エポキシ化合物の含有量は、環状エーテル成分１００質量部中に、０．１質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、０．２質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、０．３質量部以上１０質量部以下であることが好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0170] 本開示によれば、上記環状エーテル成分の含有量が、上記環状エーテル成分及び上記チオール成分の合計１００質量部中に、２０質量部以上８０質量部以下であることが好ましく、４０質量部以上７５質量部以下であることがより好ましい。上記組成物は保存安定性及び低温接着性のバランスにより優れたものとなるからである。

[0171] 組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスの点から、環状エーテル成分の含有量は、本開示の組成物１００質量部中、１０質量部以上９０質量部以下であることが好ましく、１５質量部以上８０質量部以下であることが更に好ましく、２０質量部以上７５質量部以下であることが更に好ましく、３０質量部以上７０質量部以下であることが特に好ましい。

[0172] 組成物の保存安定性及び低温接着性のバランスの点から、環状エーテル成分の含有量は、本開示の組成物の固形分１００質量部中、１０質量部以上９０質量部以下であることが好ましく、１５質量部以上８０質量部以下であることが更に好ましく、２０質量部以上７５質量部以下であることが更に好ま

しく、３０質量部以上７０質量部以下であることが特に好ましい。

[0173] ４．ラジカル重合性成分

上記組成物は、環状エーテル成分及びチオール成分と共に、硬化性成分としてラジカル重合性成分も含むことができる。ラジカル重合性成分は、ラジカル重合性基を有する化合物（以下「ラジカル重合性化合物」とも記載する。）の１種又は２種以上であるものをいう。

ラジカル重合性化合物は環状エーテル成分等と比較して硬化速度に優れるため、ラジカル重合性化合物同士を硬化することで用途に応じた接着条件の設定が容易となる場合がある。化合物１は塩基を発生する際にラジカルを発生可能となるため、別途ラジカル重合開始剤を添加することなくまたは通常よりも少量のラジカル重合開始剤の添加で、ラジカル重合性化合物同士が重合可能となる。またラジカル重合性化合物の代表例であるエチレン性不飽和基を有する化合物とチオール化合物は、塩基発生剤が発生する塩基によりマイケル付加反応によって硬化する。このため、硬化速度、硬化物の耐久性等の調整等が容易となる。

[0174] ラジカル重合性化合物としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等のエチレン性不飽和基を有する化合物を用いることができる。

上記ラジカル重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を１つ以上有する化合物を用いることができ、エチレン性不飽和基を１つ有する単官能化合物、エチレン性不飽和基を２以上有する多官能化合物を用いることができる。

また、ラジカル重合性化合物は、環状エーテル基、チオール基を有しない化合物である。

[0175] このようなラジカル重合性化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールＡジアクリレート、９，９－ビス［４－（２－アクリロイルオキシエトキシ）フェニル］フルオレン、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、１，１０－デカンジオールジアクリレート、

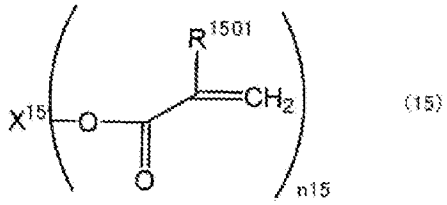
１，９－ノナンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコール＃６５０ジアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、ε－カプロラクトン変性トリス－（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

また、上記ラジカル重合性化合物としては、国際公開２０１６／１３６７５２号、特開２０１６－２１０８４９号公報、特開２０１６－１７６００９号公報等にラジカル重合性化合物として記載される化合物も用いることができる。

[0176] 上記ラジカル重合性化合物のエチレン性不飽和基等の官能基の数としては、硬化速度により優れたものとすることができるとの観点からは、２以上８以下であることが好ましく、特に、３以上７以下であることが好ましく、中でも特に、３以上６以下であることが好ましい。

[0177] 上記ラジカル重合性化合物としては、以下の一般式（１５）で表される化合物を好ましく用いることができる。かかる化合物であることで、上記組成物は、低温接着性を高めやすいためである。

[0178] [化17]



(15)

[0179] （式中、R^{1501}は、水素原子又はメチル基を表し、

X^{15}は、ｎ１５と同数の価数を有する、炭素原子数１～４０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基；ｎ１５と同数の価数を有する、炭素原子数６～４０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含

有基；ｎ１５と同数の価数を有する、炭素原子数２～４０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基；又は、該脂肪族炭化水素基、該芳香族炭化水素環含有基若しくは該複素環含有基中のメチレン基の１つ若しくは２つ以上が下記群ＩＶから選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

ｎ１５は、１～１０の整数を表す。

群ＩＶ：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。）

[0180] Ｘ[15]で表される、ｎ１５と同数の価数を有する、無置換又は置換基を有している脂肪族炭化水素基；ｎ１５と同数の価数を有する、無置換又は置換基を有している芳香族炭化水素環含有基；及びｎ１５と同数の価数を有する、無置換又は置換基を有している複素環含有基については、上記一般式（Ａ）中のX_1で表される、ｎ１と同数の価数を有する、炭素原子数１～４０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～４０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基又は炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基と同様の基が挙げられる。

一般式（１５）の群ＩＶにおいて用いられるＲ’又はＲ”については、群Ｉ－１、ＩＩ－１等において用いられるものと同様の基を用いることができる。

[0181] ｎ１５は、ラジカル重合性化合物のエチレン性不飽和基等の官能基の好ましい数と同様の範囲であることが好ましい。

[0182] 上記ラジカル重合性成分が芳香族環又は複素環を非含有の化合物である場合、ラジカル重合性成分としては、上記式（１５）で表され、Ｘ[15]が脂肪族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基のメチレン基の１つ又は２つ以上が、群ＩＶから選ばれた基で互いに隣り合わない条件で置き換えられた基である化合物が挙げられ、例えばＸ[15]が脂肪族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基のメチレン

基の１つ又は２つ以上が－Ｏ－で置き換えられている基である化合物が好ましい。ラジカル重合性成分の入手が容易で組成物の硬化速度を高めやすいためである。これらの点から、X^{15}が脂肪族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基のメチレン基の１つ又は２つ以上が、群ＩＶから選ばれた基で置き換えられている基である化合物である場合、式（１５）で表され、X^{15}が炭素原子数５～１６の分岐鎖状のアルキル基又は当該アルキル基のメチレン基が－Ｏ－で置き換えられた基である化合物が好ましい。

[0183] 上記ラジカル重合性成分が芳香族環を含有する場合、例えば、上記式（１５）で表され、X^{15}が上述した式（１４）のX^{11}として上述で例示した基である化合物を用いることが、ラジカル重合性成分の入手容易性や組成物の硬化速度の点で好ましい。この場合、例えばX^{15}は上述した式（６－１）で表される基であってもよい。

[0184] 上記ラジカル重合性成分の含有量としては、例えば、ラジカル重合性成分及び環状エーテル成分の合計量１００質量部中に０質量部であってもよいが含有する場合は、１質量部以上７０質量部以下であることが好ましく、なかでも、５質量部以上４０質量部以下であることが好ましく、特に、８質量部以上３０質量部以下であることが好ましい。含有量がかかる範囲であることで、上記組成物は、低温接着性を高めやすい場合がある。

[0185] 上記ラジカル重合性成分の含有量としては、例えば、ラジカル重合性成分、環状エーテル成分及びチオール成分の合計量１００質量部中に０質量部であってもよいが含有する場合は、１質量部以上５０質量部以下であることが好ましく、なかでも、５質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、特に、１０質量部以上２０質量部以下であることが好ましい。含有量がかかる範囲であることで、低温接着性を高めやすい場合がある。

[0186] ５．その他の樹脂成分

本開示では、環状エーテル成分、ラジカル重合性成分及びチオール成分以外の樹脂成分（以下、その他の樹脂成分ともいう。）を含有していてもよい。その他の樹脂成分としては、感光性樹脂が挙げられ、具体的にはアニオン

重合性官能基を有する化合物又は塩基を触媒とし硬化温度が低温化する樹脂が挙げられ、具体的には紫外線等のエネルギー線を照射することにより重合して硬化する感光性樹脂又は硬化温度が低温化する硬化樹脂が挙げられる。その他の樹脂成分としては、例えば、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本開示の組成物がその他の樹脂成分を含有する場合、その好適な量は、ラジカル重合性化合物及び環状エーテル化合物の合計量１００質量部に対して５０質量部以下であることが好ましく、３０質量部以下であることがより好ましい。チオール成分及び環状エーテル成分の量を一定量以上として組成物の保存安定性及び低温接着性を高めやすいためである。

[0187] ６．ラジカル重合開始剤

上記組成物は、ラジカル重合性成分と共にラジカル重合開始剤を含むことができる。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、国際公開第２０１８／０１２３８３号公報等に記載のアセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物及びオキシムエステル系化合物の光ラジカル重合開始剤、アゾ系化合物、過酸化物及び過硫酸塩等の熱ラジカル重合開始剤、特開２０１６－２１０８４９号公報に記載の光ラジカル重合開始剤等を用いることができる。

[0188] ７．溶剤

上記溶剤は、常温（２５℃）大気圧下で液状であって、組成物中の各成分を分散又は溶解可能なものである。

したがって、常温（２５℃）大気圧下で液状であっても、上記化合物１、環状エーテル成分、チオール成分、ラジカル重合性成分は溶剤には含まれない。上記溶剤としては、水、有機溶剤の何れも用いることができる。本開示においては、上記溶剤が有機溶剤であることが好ましい。上記化合物１、環

状エーテル成分及びチオール成分の溶解又は分散が容易だからである。

[0189] 上記有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類；アセトン、２－ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール及びジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル又はモノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；蟻酸エチル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；γ－カプロラクトン、δ－カプロラクトン、等のラクトン類等が挙げられる。

[0190] 上記溶剤の含有量としては、組成物１００質量部中、１質量部以上７０質量部以下であることが好ましく、２質量部以上５０質量部以下であることが組成物の取り扱い容易性や塗布性等の点でより好ましい。

[0191] ８．添加剤

上記組成物は、化合物１、チオール成分、環状エーテル成分を含有し、必要に応じてラジカル重合性成分及び溶剤を含みうるものであるが、更に必要に応じて添加剤を含むことができる。

上記添加剤としては国際公開２０１９／１１７１６２に添加剤として記載されているものを用いることができ、たとえば、無機化合物、色材、潜在性エポキシ硬化剤、連鎖移動剤、増感剤、界面活性剤、シランカップリング剤、メラミン化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、ハロゲン系化合物、リン酸エステル系化合物、リン酸アミド系化合物、フッ素樹脂、金属酸化物、難燃剤、炭化水素系、滑剤、造核剤、結晶促進剤等の結晶化剤、シランカップリング剤、可撓性ポリマー等のゴム弾性付与剤、酸拡散制御剤などが挙げられる。

[0192] 添加剤（但し、無機化合物及び色材は除く）の合計の含有量としては、その使用目的に応じて適宜選択され特に制限されないが、好ましくは、化合物１、環状エーテル成分及びチオール成分の合計１００質量部に対して５０質

量部以下とすることができる。上記組成物は、保存安定性及び低温接着性により優れたものとしやすいからである。

[0193] ９．用途

本開示の組成物は、保存安定性が高く均一な膜厚の膜が形成できるほか、硬化性が高く金属腐食性がない。これらの点から、本開示の組成物は、接着剤又は配線保護用として特に好適に使用することができる。配線保護用としても、金属配線との直接接触する保護材として使用することが可能である。

[0194] 接着剤又は配線保護用以外の用途としては、光硬化性塗料又はワニス；金属用コーティング剤；プリント基板；カラーテレビ、ＰＣモニタ、携帯情報端末、デジタルカメラ等のカラー表示の液晶表示素子におけるカラーフィルタ；ＣＣＤイメージセンサのカラーフィルタ；プラズマ表示パネル用の電極材料；粉末コーティング；印刷インク；印刷版；接着剤；歯科用組成物；ゲルコート；電子工学用のフォトレジスト；電気メッキレジスト；エッチングレジスト；ドライフィルム；はんだレジスト；種々の表示用途用のカラーフィルタを製造するための或いはプラズマ表示パネル、電気発光表示装置、及びＬＣＤの製造工程においてそれらの構造を形成するためのレジスト；電気及び電子部品を封入するための組成物；ソルダーレジスト；磁気記録材料；微小機械部品；導波路；光スイッチ；めっき用マスク；エッチングマスク；カラー試験系；ガラス繊維ケーブルコーティング；スクリーン印刷用ステンシル；ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための材料；ホログラフィ記録用材料；画像記録材料；微細電子回路；脱色材料；画像記録材料のための脱色材料；マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料；印刷配線板用フォトレジスト材料；ＵＶ及び可視レーザー直接画像系用のフォトレジスト材料；プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成に使用するフォトレジスト材料又は保護膜等の各種の用途に使用することができる。

[0195] Ｂ．硬化物

次に、本開示の硬化物について説明する。

本開示の硬化物は、上述の組成物の硬化物である。

本開示の硬化物によれば、上述の組成物を用いて形成されたものであるため、所望の場所で、周辺部材の劣化を引き起こすことなく、十分に接着したものとなる。

[0196] 上記組成物の内容については、上記「Ａ．組成物」の項に記載の内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

また、硬化物としては、環状エーテル成分同士、環状エーテル成分及びチオール成分が重合反応した高分子量体を含むものであればよい。

上記硬化物の平面視形状については、上記硬化物の用途等に応じて適宜設定することができ、例えば、ドット状、ライン状等のパターン状であってもよい。

[0197] 上記硬化物の用途等については、上記「Ａ．組成物」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0198] 上記硬化物の製造方法としては、上記組成物の硬化物を所望の形状となるように形成できる方法であれば特に限定されるものではない。

このような製造方法としては、例えば、後述する「Ｃ．硬化物の製造方法」の項に記載の製造方法を用いることができる。

[0199] Ｃ．硬化物の製造方法

次に、本開示の硬化物の製造方法について説明する。

本開示の硬化物の製造方法は、上述の組成物を硬化する硬化工程を有するものである。

本開示によれば、上述の組成物を用いて形成されたものであるため、所望の場所で、周辺部材の劣化を引き起こすことなく、十分に接着した硬化物を得ることができる。

以下、本開示の製造方法の各工程について詳細に説明する。

[0200] １．硬化工程

硬化工程は、上記組成物を硬化する工程である。

上記組成物を硬化する方法としては、上記組成物中の環状エーテル成分同

士、環状エーテル成分及びチオール成分を重合反応して、高分子量体を得られる方法であればよい。

このような重合方法としては、上記組成物に対して光照射処理を行い、化合物１から塩基、ラジカルを発生する方法を用いることができる。

組成物に照射される光としては、波長３００ｎｍ～４５０ｎｍの光を含むものとすることができる。

上記光照射の光源としては、例えば、超高圧水銀、水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等を挙げることができる。

上記照射される光としては、レーザー光を用いてもよい。レーザー光としては、波長３４０～４３０ｎｍの光を含むものを用いることができる。

レーザー光の光源としては、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、ＹＡＧレーザー、及び半導体レーザー等の可視から赤外領域の光を発するものも用いることができる。

なお、これらのレーザーを使用する場合には、上記組成物は、可視から赤外の当該領域を吸収する増感色素を含むことができる。

[0201] 化合物１が光塩基発生能に優れることから本開示の組成物の硬化には、上記エネルギー線の照射後、塗膜を加熱してもしなくてもよい。なお、仮に加熱を行う場合は４０～１５０℃程度の加熱が硬化率の点で好ましいが、本開示では１００℃以下の低温、更には８０℃以下等の低温とすることができる。また加熱を行う場合、加熱時間は通常１分～１２０分である。

[0202] ２．その他の工程

上記硬化物の製造方法は、上記硬化工程以外に、必要に応じてその他の工程を含むものであってもよい。

上記その他の工程としては、上記硬化工程後に、組成物の塗膜中の未重合部分を除去してパターン状硬化物を得る現像工程、上記硬化工程後に、硬化物を加熱処理するポストベーク工程、上記硬化工程前に、組成物を加熱処理して上記組成物中の溶剤を除去するプリベーク工程、上記硬化工程前に、上記組成物の塗膜を形成する工程等を挙げることができる。

[0203] 上記現像工程における未重合部分を除去する方法としては、例えば、アルカリ現像液を未重合部分に塗布する方法を挙げることができる。

上記アルカリ現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液や、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ現像液として一般的に使用されているものを用いることができる。

上記現像工程の実施タイミングとしては、上記硬化工程後であればよい。

上記ポストベーク工程における加熱条件としては、硬化工程により得られた硬化物の強度等を向上できるものであればよく、例えば、２００℃以上２５０℃以下で２０分間～９０分間とすることができる。

上記プリベーク工程における加熱条件としては、組成物中の溶剤を除去できるものであればよく、例えば、７０℃以上１５０℃以下で３０秒～３００秒間とすることができる。

上記塗膜を形成する工程で、組成物を塗布する方法としては、スピンコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の方法を用いることができる。

上記塗膜は、基材上に形成することができる。

上記基材としては、硬化物の用途等に応じて適宜設定することができ、ソーダガラス、石英ガラス、半導体基板、配線基板、金属、紙、プラスチック等を含むものを挙げることができる。

また、上記硬化物は、基材上で形成された後、基材から剥離して用いても、基材から他の被着体に転写して用いてもよい。

[0204] ３．その他

上記製造方法により製造される硬化物及びその用途等については、上記「Ａ．組成物」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0205] 本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

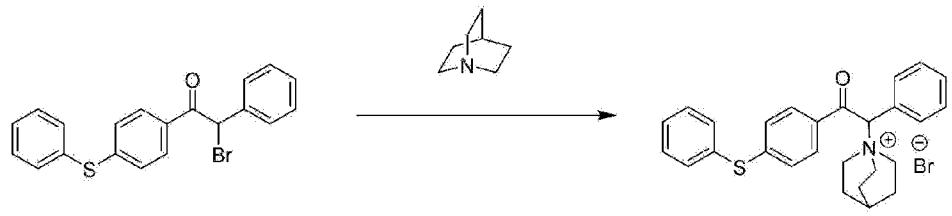
実施例

[0206] 以下、実施例及び比較例を挙げて本開示を更に詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0207] 〔製造例１〕Ｂｒ塩中間体１の合成

フラスコに、２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オン１．０ｅｑ．を加え、テトラヒドロフラン（理論収量の１，０００重量％）に溶解した。そこにキヌクリジン１．１ｅｑ．を加え、室温下で２時間攪拌した。反応液を濃縮し、目的物を淡黄色粉状化合物として収率１００％で得た。

[0208] [化18]

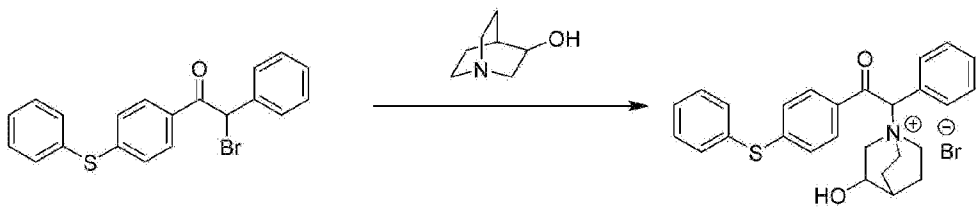


2-bromo-2-phenyl-1-(4-(phenylthio)phenyl)ethan-1-one　　Br塩中間体1

[0209] 〔製造例２〕Ｂｒ塩中間体２の合成

製造例１に記載のキヌクリジンを３－キヌクリジノールに変更した以外は、製造例１と同様の操作で反応まで行なった。析出物を吸引濾過により回収し、目的物を白色粉状化合物として収率９３％で得た。

[0210] [化19]



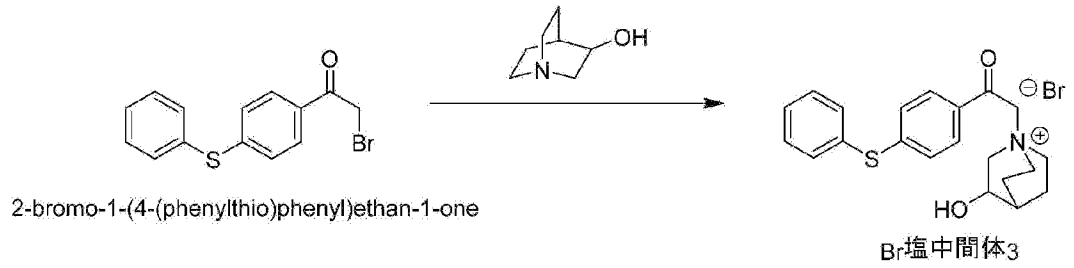
2-bromo-2-phenyl-1-(4-(phenylthio)phenyl)ethan-1-one　　Br塩中間体2

[0211] 〔製造例３〕Ｂｒ塩中間体３の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンを２－ブロモ－１－（４－（フェニルチオ）

フェニル）エタン－１－オンに変更した以外は、製造例２と同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率７７％で得た。

[0212] [化20]



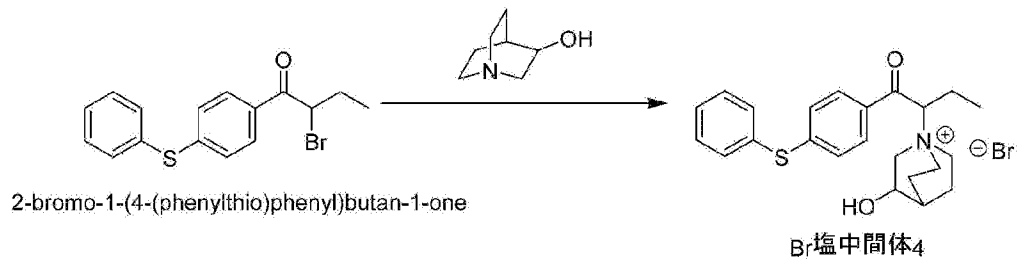
2-bromo-1-(4-(phenylthio)phenyl)ethan-1-one

Br塩中間体3

[0213] 〔製造例４〕Ｂｒ塩中間体４の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンを２－ブロモ－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）ブタン－１－オンに、反応条件を還流５時間に変更した以外は、製造例２と同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率６２％で得た。

[0214] [化21]



2-bromo-1-(4-(phenylthio)phenyl)butan-1-one

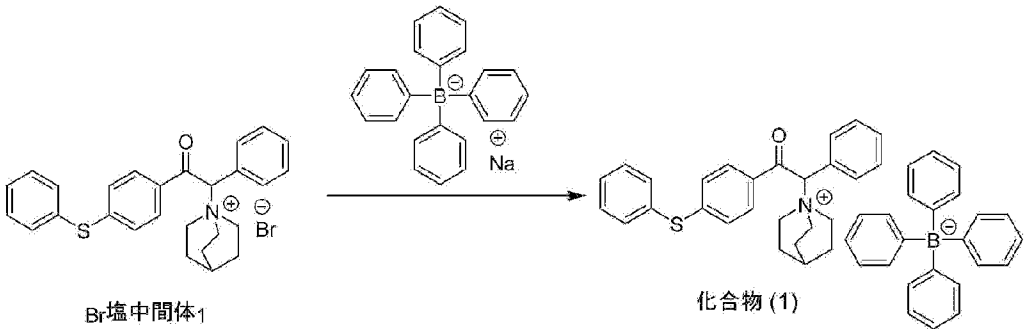
Br塩中間体4

[0215] 〔製造例１Ａ〕化合物（１）の合成

フラスコに、Ｂｒ塩中間体１を１．０ｅｑ．加え、クロロホルム（理論収量の５００重量％）に溶解した。また別容器で、テトラフェニルホウ酸ナトリウム１．１ｅｑ．をイオン交換水（理論収量の５００重量％）に溶解し、この溶液をフラスコ側へ加えた。室温下で１時間攪拌した後、反応液を油水分離し、水層を廃棄した。更にイオン交換水で３回洗浄した後、有機層を濃縮し、目的物を淡黄色粉状化合物として収率９５％で得た。得られた化合物に関して、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＵＶ－Ｖｉｓを用いて分析し、結果を表１及び表

２に示した。

[0216] [化22]

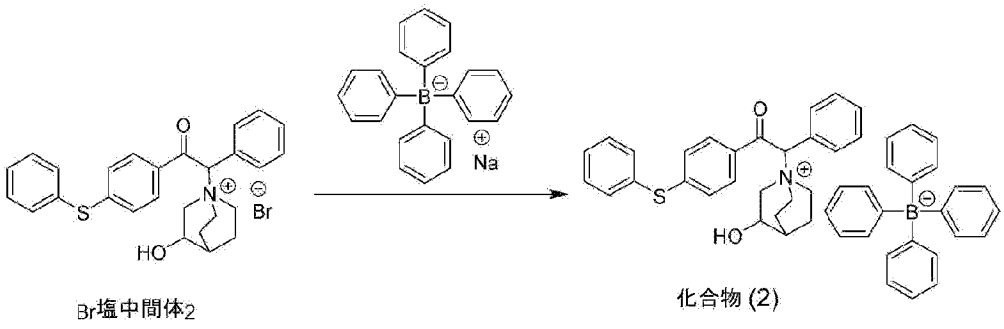


Br塩中間体1 化合物 (1)

[0217] 〔製造例２Ａ〕化合物（２）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体２に変更した以外は、実施例１と同様の操作で行なった。目的物を淡黄色粉状化合物として収率８９％で得た。得られた化合物に関して、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＵＶ－Ｖｉｓを用いて分析し、結果を表１及び表２に示した。

[0218] [化23]



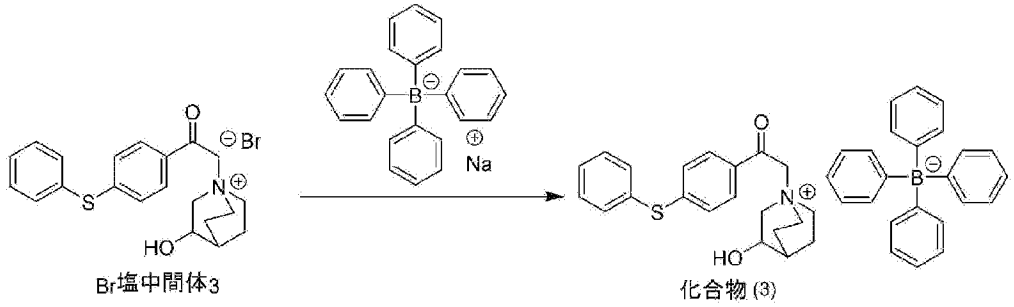
Br塩中間体2 化合物 (2)

[0219] 〔製造例３Ａ〕化合物（３）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体３に変更した以外は、実施例１と同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率８４％で得た。得られた化合物に関して、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＵＶ－Ｖｉｓを用いて分析し、結果を表１及び表２に示した。

[0220]

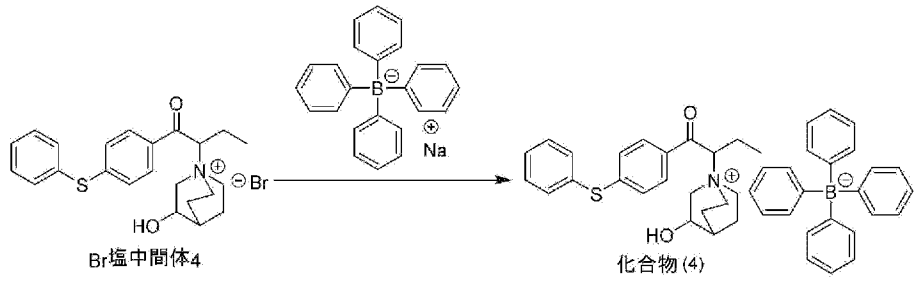
[化24]



[0221] 〔製造例４Ａ〕化合物（４）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体４に変更した以外は、実施例１と同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率８０％で得た。得られた化合物に関して、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＵＶ－Ｖｉｓを用いて分析し、結果を表１及び表２に示した。

[0222] [化25]



[0223]

[表1]

化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データ

	ケミカルシフト／ｐｐｍ（多重度、プロトン数）
化合物(1) （ＣＤＣｌ$_{3}$、 ４００ＭＨｚ）	7.51-7.38(m,16H)、7.34(t,2H)、7.07-6.94(m,12H)、 6.86(t,4H)、4.84(s,1H)、3.13-2.95(m,3H)、2.69- 2.54(m,3H)、1.83-1.72(m,1H)、1.51-1.35(m,6H)
化合物(2) （ＣＤＣｌ$_{3}$、 ４００ＭＨｚ）	7.51-7.32(m,18H)、7.13-6.97(m,12H)、6.89(t,4H)、 4.86(d,1H)、3.50-2.10(m,7H)、1.93-1.79(m,1H)、 1.77-1.58(m,1H)、1.50-1.10(m,4H)
化合物(3) （ＤＭＳＯ－Ｄ$_{6}$、 ４００ＭＨｚ）	7.90(d,2H)、7.58-7.47(m,5H)、7.33(d,2H)、7.26- 7.15(m,8H)、6.95(t,8H)、6.81(t,4H)、5.63(d,1H)、 5.06(s,2H)、4.21-4.11(m,1H)、3.87(t,1H)、3.76- 3.55(m,3H)、3.55-3.39(m,2H)、2.19(t,1H)、 2.09(s,1H)、2.04-1.93(s,1H)、1.83(t,2H)
化合物(4) （ＤＭＳＯ－Ｄ$_{6}$、 ４００ＭＨｚ）	8.12(d,2H)、7.65-7.50(m,5H)、7.29(d,2H)、7.25- 7.17(m,8H)、6.95(t,8H)、6.81(t,4H)、5.63- 5.57(m,1H)、5.22-5.06(m,1H)、4.15-2.98(m,7H)、 2.27-1.61(m,7H)、0.72(t,3H)

[0224] [表2]

化合物のＵＶ－Ｖｉｓ測定データ

	極大吸収波長 λ_{max}[ｎｍ]	モル吸光係数ε （３６５ｎｍ）
化合物（１）	３２７	２２３０
化合物（２）	３２８	２３９０
化合物（３）	３１６	６７０
化合物（４）	３２８	２７５０

[0225] ［評価］

下記表３～表６に示す配合で組成物を調製した。なお、表中の数値は質量部を表す。また、表中の各成分の符号は、下記の成分を表す。下記の成分の一部の構造を下記に示す。

[0226] （環状エーテル成分（エポキシ化合物））

Ａ１：下記式（Ａ－１）で表される化合物（芳香族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）

Ａ２：下記式（Ａ－２）で表される化合物（芳香族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、ビスフェノールＥ型エポキシ化合物）

Ａ３：下記式（Ａ－３）で表される化合物（芳香族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、ＥＰＰＮ２０１、日本化薬社）

Ａ４：下記式（Ａ－４）で表される化合物（脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、脂肪族炭化水素環を有する脂肪族環含有エポキシ化合物、水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）

Ａ５：下記式（Ａ－５）で表される化合物（脂環式エポキシ化合物、ダイセル社、セロキサイド２０２１Ｐ）

Ａ６：下記式（Ａ－６）で表される化合物（脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、鎖状脂肪族エポキシ化合物、ＡＤＥＫＡ社製ＥＤ－５０６、エポキシ当量３００ｇ／ｅｑ）

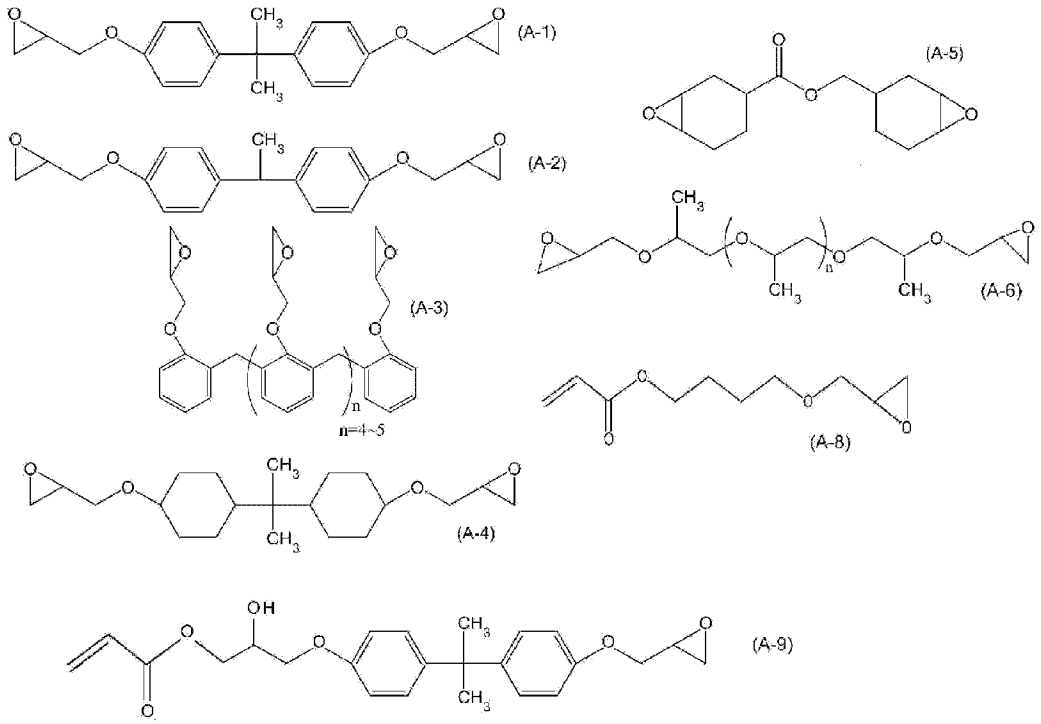
Ａ７：アクリロニトリルブタジエン変性エポキシ化合物（グリシジルエーテル型エポキシ化合物、ＡＤＥＫＡ社製ＥＰＲ－４０３０、エポキシ当量３６５ｇ／ｅｑ）

Ａ８：下記式（Ａ－８）で表される化合物（４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、４ＨＢＡＧＥ）

Ａ９：下記式（Ａ－９）で表される化合物（芳香族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、ビスフェノール構造を有する化合物、下記式（Ａ－１）で表される化合物とアクリル酸との反応物

[0227]

[化26]



[0228] （チオール成分）

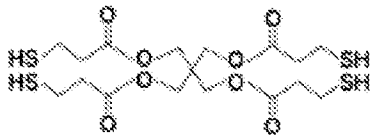
Ｂ１：下記式（Ｂ－１）で表される化合物（ＰＥＭＰ、分子量４８８．６４、官能基４、ＳＣ有機化学社）

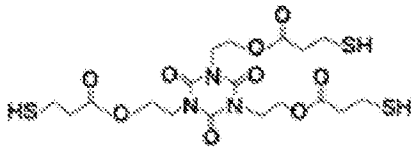
Ｂ２：下記式（Ｂ－２）で表される化合物（ＴＥＭＰＩＣ、分子量５２５．６、官能基３、ＳＣ有機化学社）

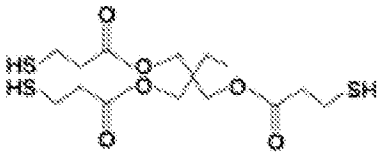
Ｂ３：下記式（Ｂ－３）で表される化合（ＴＭＭＰ、分子量３９８．５、官能基３、ＳＣ有機化学社）

[0229]

[化27]


(B-1)


(B-2)


(B-3)

[0230] （ラジカル重合性成分）

Ｃ１：下記式（Ｃ－１）で表される化合物（ＤＰＨＡ、日本化薬社）

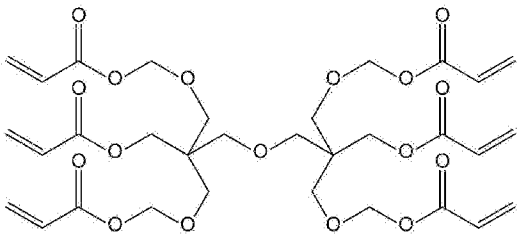
Ｃ２：下記式（Ｃ－２）で表される化合物（ビスコート＃２９５、大阪有機化学工業社）

Ｃ３：下記式（Ｃ－３）で表される化合物（ＡＢＥ３００、新中村化学工業社）

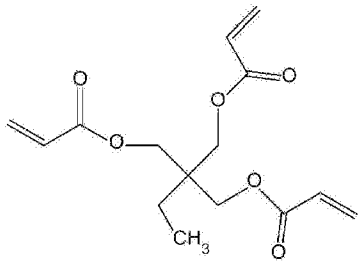
Ｃ４：下記式（Ｃ－４）で表される化合物（４－ＨＢＡ、三菱化学社）

[0231]

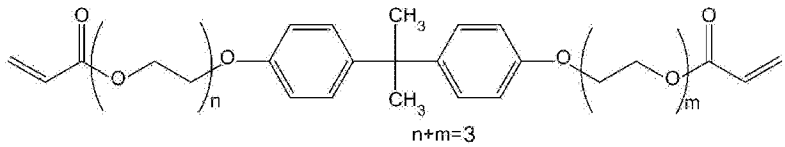
[化28]



(C-1)

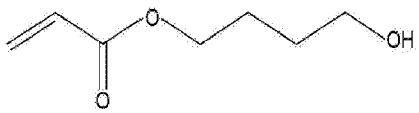


(C-2)



n+m=3

(C-3)



(C-4)

[0232] （開始剤：光開始剤）

Ｄ１：化合物（１）（製造例１Ａで製造した化合物１）

Ｄ２：化合物（２）（製造例２Ａで製造した化合物１）

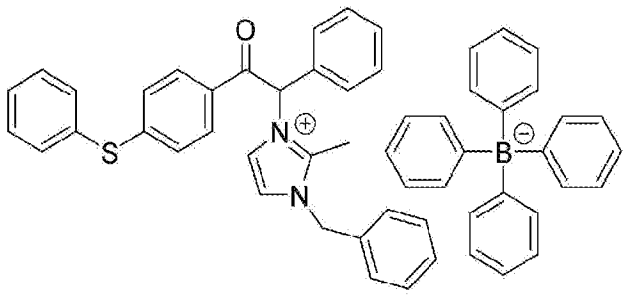
Ｄ３：化合物（３）（製造例３Ａで製造した化合物１）

Ｄ４：化合物（４）（製造例４Ａで製造した化合物１）

Ｅ１：下記式で表される比較化合物１

[0233]

[化29]



比較化合物1

[0234]（溶剤）

Ｆ１：γブチロラクトン

[0235]［評価方法］

下記１～５の評価を行った。結果を表３～表６に示す。

[0236]１．露光後粘着性

各実施例及び比較例の組成物を、ＳＵＳ製基材に、厚さが１００μｍとなるようにディスペンサで塗布し、高圧水銀ランプで３，０００ｍＪ／ｃｍ^2（波長３１５ｎｍ～４００ｎｍの範囲の積算光量）照射した。

照射後、２５℃大気圧条件下で１時間静置後に触診し、下記基準で評価を行った。結果を下記表３～６に示す。

＋＋：タックあり固体状態（粘着固体）。

＋：タックあり粘稠液体状態。

－：タックなし。

なお、タックを維持しているほど粘着性を維持しており、部材の接着が容易であると判断できる。

[0237]２．保存安定性

各実施例・比較例の組成物を、それぞれ褐色スクリュー管内に１０ｇスケールで配合した。２５℃での粘度（Ｐａ・ｓ）を測定後、２３℃で保存し、次いで、１週間後の２５℃での粘度を再度測定した。増粘率（保存後の粘度／保存前の粘度×１００（％））を計算し、下記基準で評価を行った。結果を下記表３～６に示す。

＋：増粘率が１１０％以下である。

－：増粘率が１１０％超である。

増粘率が低い程、保存安定性に優れると判断できる。

[0238] ３．接着性１

実施例及び比較例で得られた組成物を、第１の基材としてＳＵＳ製基材に、硬化後の厚み（接着層の厚み）が１００μｍとなるようにディスペンサで塗布し、高圧水銀ランプで３，０００ｍＪ／ｃｍ^2（波長３１５ｎｍ～４００ｎｍの範囲の積算光量）照射した。

次いで、塗膜上に第２の基材としてＳＵＳ製基材を配置した後、６０℃６０分の加熱処理を行い、評価用サンプルを得た。

この評価用サンプルを用いて、剥離強度を測定した。第１の基材と第２の基材との貼り合わせは、組成物の硬化物と第１の基材及び第２の基材の接触面積が直径１００ｍｍの円形状となるように調整した。測定装置として小型卓上試験機ＥＺ－Ｘ（島津製作所製）を用い、測定温度２５℃、圧縮速度１５ｍｍ／ｍｉｎの条件で圧縮せん断接着力（ＭＰａ）を測定した。測定結果から、下記基準で接着力の評価を行った。結果を下記表３～６に示す。

＋＋：材料破壊又は５ＭＰａ以上

＋：５ＭＰａ未満だが硬化した。

－：硬化不良であるが、５ＭＰａ未満の接着力が発現した。

－－：未硬化又はタックフリー状態であり、貼合不可能であった。

なお、接着力（ＭＰａ）が大きい程、十分に硬化し、低温接着性に優れると判断できる。

[0239] ４．接着力２

光照射後の塗膜上に第２の基材としてＳＵＳ製基材を配置した後、２５℃２４時間静置し、評価用サンプルを得た以外は、上記「３．接着力１」と同様の方法で接着力の評価を行った。結果を下記表３～６に示す。

[0240] ５．相溶性

実施例及び比較例で得られた組成物を、マグネチックスターラーで３０分

撹拌後静置した。気泡が消えた時点で組成物の状態を目視で確認し、下記基準で評価を行った。

＋：透明な状態であった。

－：濁り、析出物があった。

[0241] [表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
環状エーテル成分	A1	50	50	50	50	50	30	40	40
	A2						20		
	A3							10	10
	A4								
	A5								
	A6								
	A7								
	A8								
	A9								
チオール成分	B1	32	32	32	32	32	32	32	32
	B2								
	B3								
ラジカル重合性成分	C1								
	C2								
	C3								
	C4								
光開始剤	D1	5						5	
	D2		5			10	5		5
	D3			5					
	D4				5				
	E1								
溶剤	F1	5	5	5	5	10	5	5	5
評価	露光後粘着性	+	+	+	+	+	+	+	+
	保存安定性	+	+	+	+	+	+	+	+
	接着性1	++	++	++	++	++	++	++	++
	接着性2	++	++	++	++	++	++	++	++
	相溶性	+	+	+	+	+	+	+	+

[0242]

[表4]

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
環状エーテル成分	A1	45			49	45	45	45	45
	A2		49	45					
	A3								
	A4	5							
	A5		1						
	A6			5					
	A7				1				
	A8					5			
	A9						5		
チオール成分	B1	32	32	32	32	30	30	30	30
	B2								
	B3								
ラジカル重合性成分	C1					10		15	
	C2						10		15
	C3								
	C4								
光開始剤	D1								
	D2	5	5	5	5	5	5	5	5
	D3								
	D4								
	E1								
溶剤	F1	5	5	5	5	5	5	5	5
評価	露光後粘着性	+	+	+	+	++	++	++	++
	保存安定性	+	+	+	+	+	+	+	+
	接着性1	++	++	++	++	++	++	++	++
	接着性2	++	++	++	++	++	++	++	++
	相溶性	+	+	+	+	+	+	+	+

[0243]

[表5]

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
環状エーテル成分	A1	45	45	45	45		20	50
	A2							
	A3							
	A4					50		
	A5							
	A6							
	A7							
	A8							
	A9							
チオール成分	B1	30	30			32	32	32
	B2			30				
	B3				30			
ラジカル重合性成分	C1	10	10	10	10		30	
	C2							
	C3	5						5
	C4		5	5	5			
光開始剤	D1	5	5	5	5	5	5	1
	D2							
	D3							
	D4							
	E1							
溶剤	F1	5	5	5	5	5	5	5
評価	露光後粘着性	++	++	++	++	+	++	+
	保存安定性	+	+	+	+	+	+	+
	接着性1	++	++	++	++	+	+	+
	接着性2	++	++	++	++	+	+	+
	相溶性	+	+	+	+	+	+	+

[0244]

[表6]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
環状エーテル成分	A1	50	45	45	50		
	A2						
	A3						
	A4						
	A5						
	A6						
	A7						
	A8						
	A9		5				
チオール成分	B1	32	30	30		50	
	B2						
	B3						
ラジカル重合性成分	C1			15			
	C2		10				
	C3						30
	C4						
光開始剤	D1						
	D2				5	5	5
	D3						
	D4						
	E1	5	5	5			
溶剤	F1	5	5	5	5	5	5
評価	露光後粘着性	+	+	+	+	+	−
	保存安定性	−	−	−	+	+	+
	接着性1	−−	−−	−−	−−	−−	−−
	接着性2	−−	−−	−−	−−	−−	−−
	相溶性	+	+	+	+	+	+

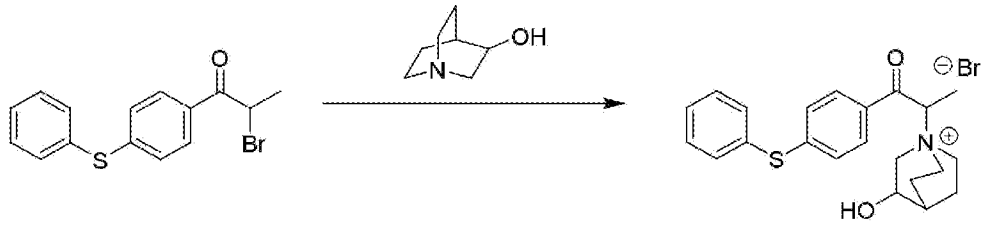
[0245] 表３～表６の実施例及び比較例の評価結果からわかる通り、本開示の組成物は、光照射後に常温から低温に維持したときの硬化性及び露光後の粘着性の安定性に優れており、且つ部材同士の貼り合わせ時に高い接着性を有し、低温接着性に優れる。

[0246] 〔製造例５〕Ｂｒ塩中間体５の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンを２－ブロモ－１－（４－（フェニルチオ）

フェニル）プロパン－１－オンに、反応条件を還流３時間に変更した以外は、製造例２と同様の操作で行った。目的物を白色粉状化合物として収率５７％で得た。

[0247] [化30]

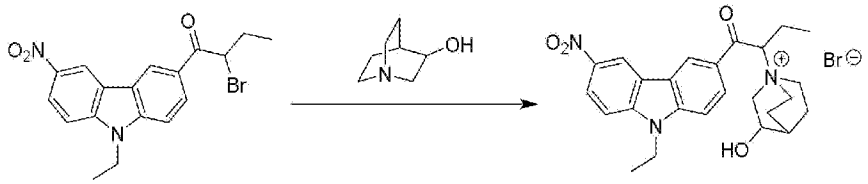


2-bromo-1-(4-(phenylthio)phenyl)propan-1-one　　Br塩中間体5

[0248] 〔製造例６〕Ｂｒ塩中間体６の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンを２－ブロモ－１－（９－エチル－６－ニトロ－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）ブタン－１－オンに、反応条件を還流９時間に変更した以外は、製造例２と同様の操作で行なった。目的物を黄色粉状化合物として収率６４％で得た。

[0249] [化31]



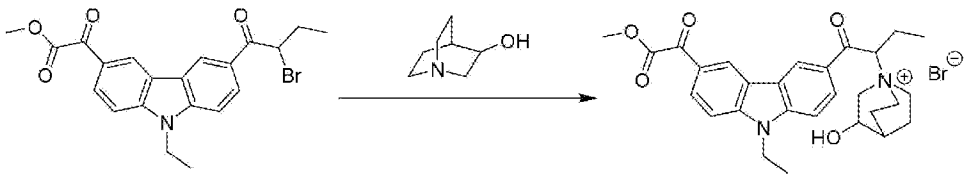
2-bromo-1-(9-ethyl-6-nitro-9*H*-carbazol-3-yl)butan-1-one　　Br塩中間体6

[0250] 〔製造例７〕Ｂｒ塩中間体７の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンをメチル２－（６－（２－ブロモブタノイル）－９－エチル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）－２－オキソアセテートに、反応条件を還流９時間に変更した以外は、製造例２と同様の操作で行なった。目的物を薄黄色粉状化合物として収率５７％で得た。

[0251]

[化32]



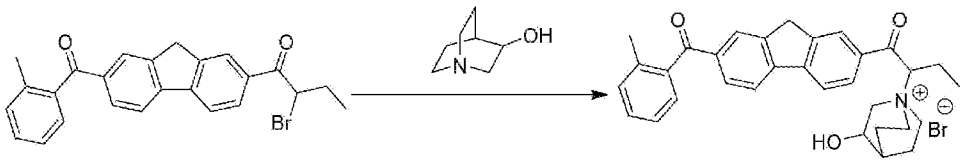
methyl 2-(6-(2-bromobutanoyl)-9-ethyl-9 *H*-carbazol-3-yl)-2-oxoacetate

Br塩中間体7

[0252] 〔製造例８〕Ｂｒ塩中間体８の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンを２－ブロモ－１－（７－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－フルオレン－２－イル）ブタン－１－オンに、反応条件を還流８時間に変更した以外は、製造例２と同様の操作で行なった。目的物を黄色粉状化合物として収率８０％で得た。

[0253] [化33]



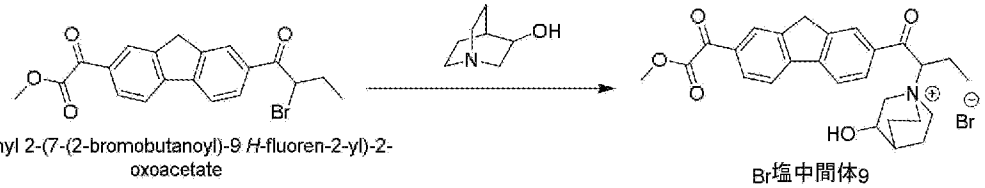
2-bromo-1-(7-(2-methylbenzoyl)-9 *H*-fluoren-2-yl)butan-1-one

Br塩中間体8

[0254] 〔製造例９〕Ｂｒ塩中間体９の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンをメチル２－（７－（２－ブロモブタノイル）－９Ｈ－フルオレン－２－イル）－２－オキソアセテートに、反応条件を還流８時間に変更した以外は、製造例２と同様の操作で行なった。目的物を黄色粉状化合物として収率７５％で得た。

[0255] [化34]



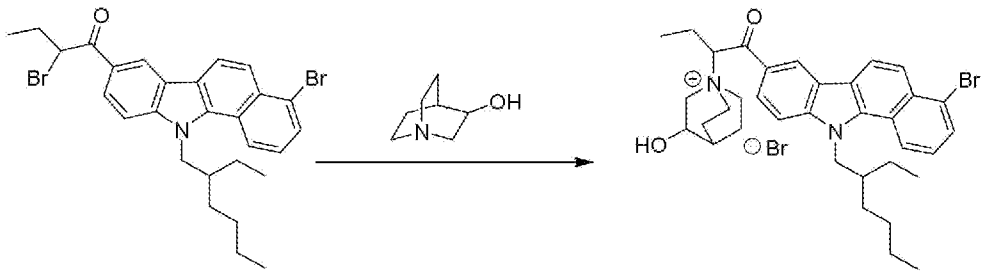
methyl 2-(7-(2-bromobutanoyl)-9 *H*-fluoren-2-yl)-2-oxoacetate

Br塩中間体9

[0256] 〔製造例１０〕Ｂｒ中間体１０の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンを２－ブロモ－1－（４－ブロモ－１１－（２－エチルヘキシル）－１１Ｈ－ベンゾ［ａ］カルバゾール－８－イル）ブタン－１－オンに、反応条件を還流９時間に変更した以外は、製造例２と同様の手順で操作を行なった。目的物を白色粉状化合物として収率３３％で得た。

[0257] [化35]



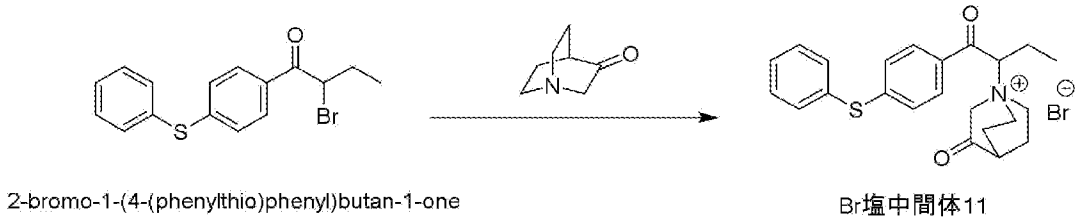
2-bromo-1-(4-bromo-11-(2-ethylhexyl)-11 *H*-benzo[*a*]carbazol-8-yl)butan-1-one

Br塩中間体10

[0258] 〔製造例１１〕Ｂｒ塩中間体１１の合成

製造例４に記載の３－キヌクリジノールを３－キヌクリジノンに変更した以外は、製造例４と同様の操作で反応まで行なった。析出物を吸引濾過により回収し、目的物を白色粉状化合物として収率６０％で得た。

[0259] [化36]



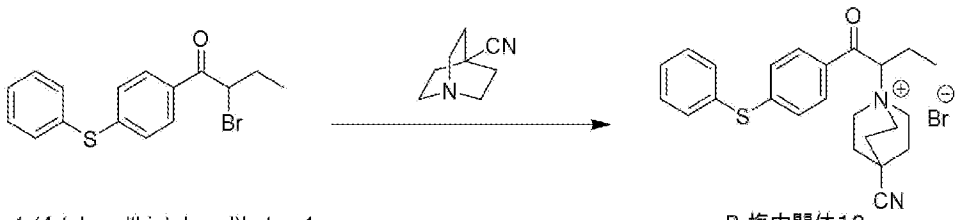
2-bromo-1-(4-(phenylthio)phenyl)butan-1-one

Br塩中間体11

[0260] 〔製造例１２〕Ｂｒ塩中間体１２の合成

製造例４に記載の３－キヌクリジノールを４－シアノキヌクリジンに変更した以外は、製造例４と同様の操作で反応まで行なった。析出物を吸引濾過により回収し、目的物を白色粉状化合物として収率６５％で得た。

[0261] [化37]

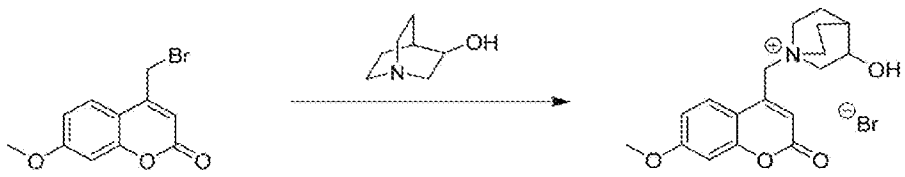


2-bromo-1-(4-(phenylthio)phenyl)butan-1-one　　Br塩中間体12

[0262] 〔製造例１３〕Ｂｒ塩中間体１３の合成

製造例２に記載の２－ブロモ－２－フェニル－１－（４－（フェニルチオ）フェニル）エタン－１－オンを４－（ブロモエチル）－７－メトキシ－２Ｈ－クロメン－２－オンに変更した以外は、製造例２と同様の手順で操作を行なった。目的物を薄黄色粉状化合物として収率９３％で得た。

[0263] [化38]

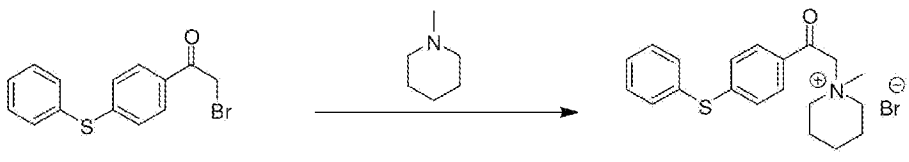


4-(bromoethyl)-7-methoxy-2*H*-chromen-2-one　　Br塩中間体13

[0264] 〔製造例１４〕Ｂｒ塩中間体１４の合成

製造例３に記載の３－キヌクリジノールを１－メチルピペリジンに変更した以外は、製造例３と同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率８７％で得た。

[0265] [化39]



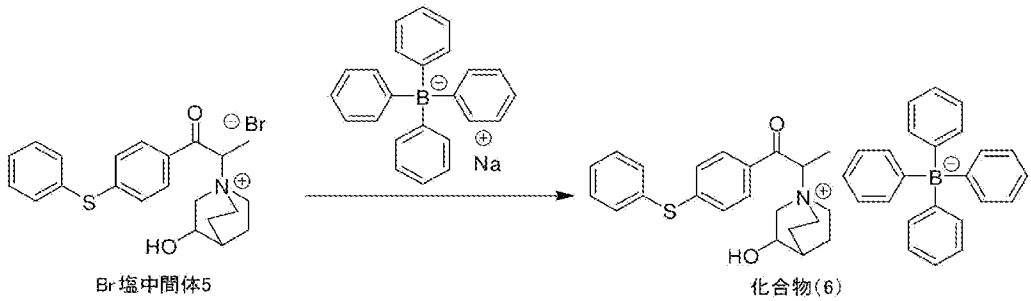
2-bromo-1-(4-(phenylthio)phenyl)ethan-1-one　　Br塩中間体14

[0266] 〔製造例５Ａ〕化合物（６）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体５に変更した以外は、

製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率６７％で得た。

[0267] [化40]

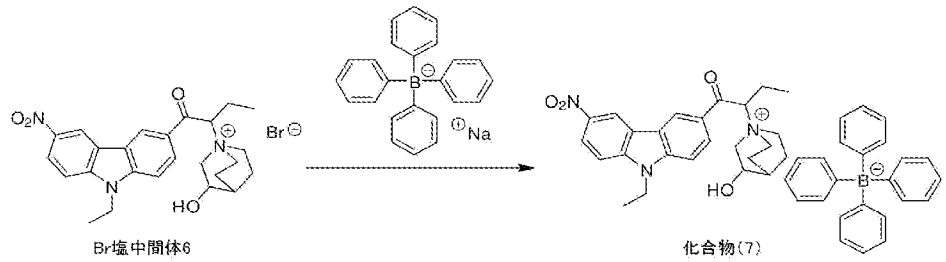


Br塩中間体5　　化合物(6)

[0268] 〔製造例６Ａ〕化合物（７）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体６に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率７８％で得た。

[0269] [化41]

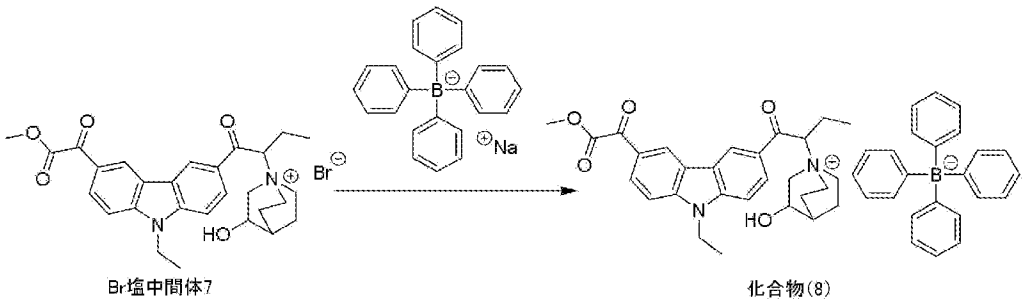


Br塩中間体6　　化合物(7)

[0270] 〔製造例７Ａ〕化合物（８）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体７に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率７０％で得た。

[0271] [化42]

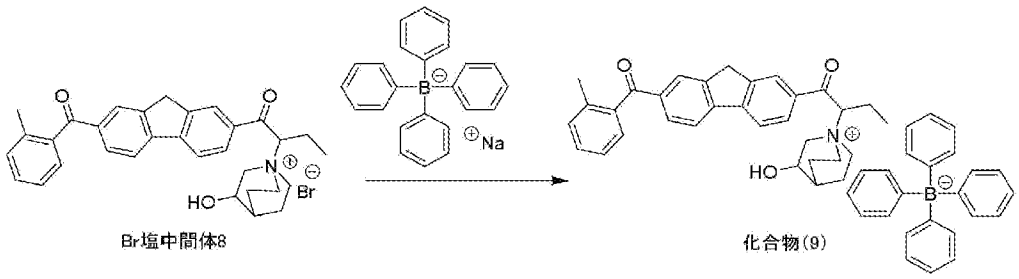


Br塩中間体7　　化合物(8)

[0272] 〔製造例８Ａ〕化合物（９）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体８に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率６８％で得た。

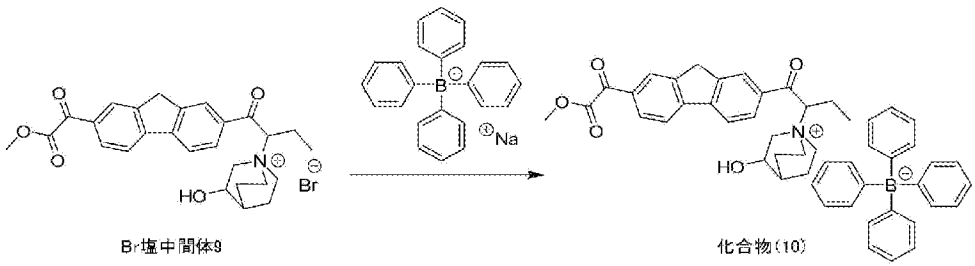
[0273] [化43]



[0274] 〔製造例９Ａ〕化合物（１０）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体９に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率７２％で得た。

[0275] [化44]

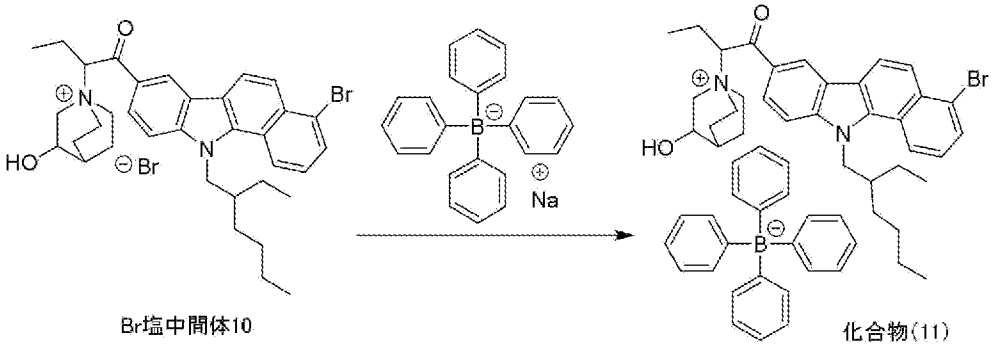


[0276] 〔製造例１０Ａ〕化合物（１１）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体１０に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を黄色固体化合物として収率８６％で得た。

[0277]

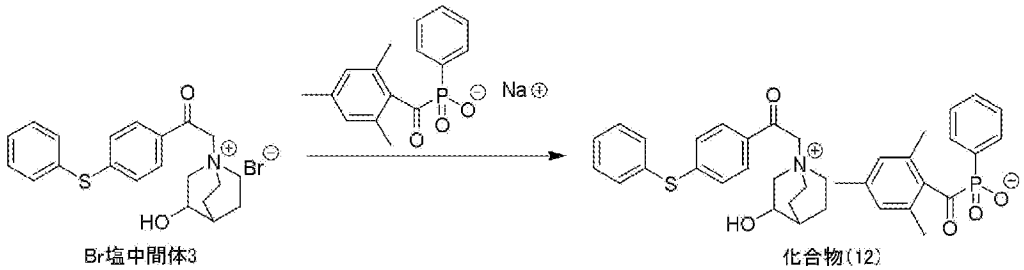
[化45]



[0278] 〔製造例１１Ａ〕化合物（１２）の合成

製造例３Ａに記載のテトラフェニルホウ酸ナトリウムをフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネートナトリウムに変更した以外は、製造例３Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率９２％で得た。

[0279] [化46]

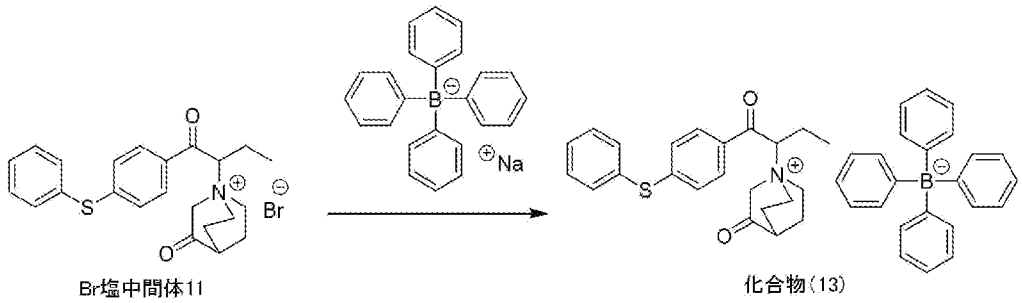


[0280] 〔製造例１２Ａ〕化合物（１３）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体１１に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率６８％で得た。

[0281]

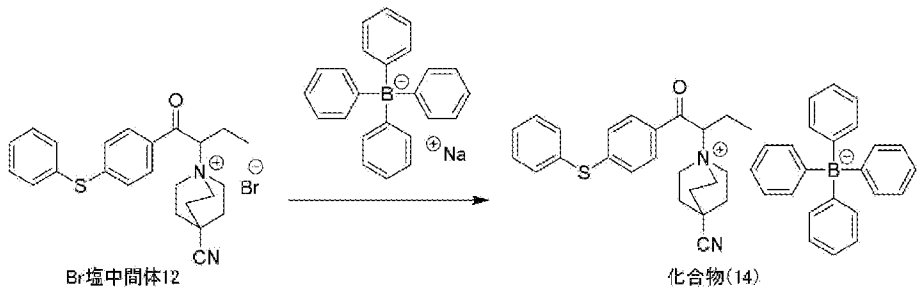
[化47]



[0282] 〔製造例１３Ａ〕化合物（１４）の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体１２に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率６７％で得た。

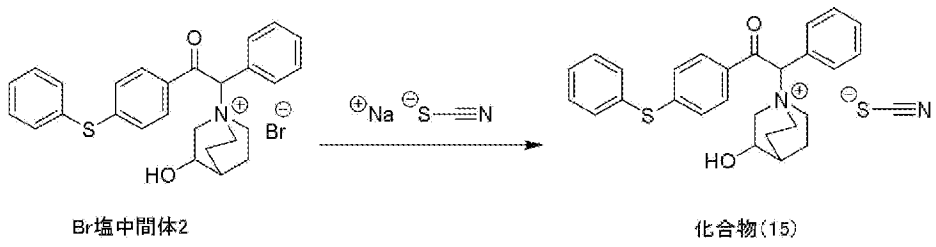
[0283] [化48]



[0284] 〔製造例１４Ａ〕化合物（１５）の合成

製造例２Ａに記載のテトラフェニルホウ酸ナトリウムをチオシアン酸ナトリウムに変更した以外は、製造例２Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率８０％で得た。

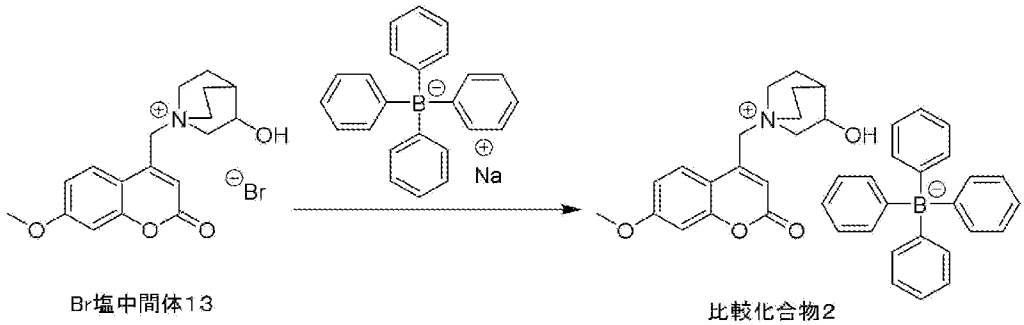
[0285] [化49]



[0286] 〔製造例１５Ａ〕比較化合物２の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体１３に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を薄黄色粉状化合物として収率９６％で得た。

[0287] [化50]

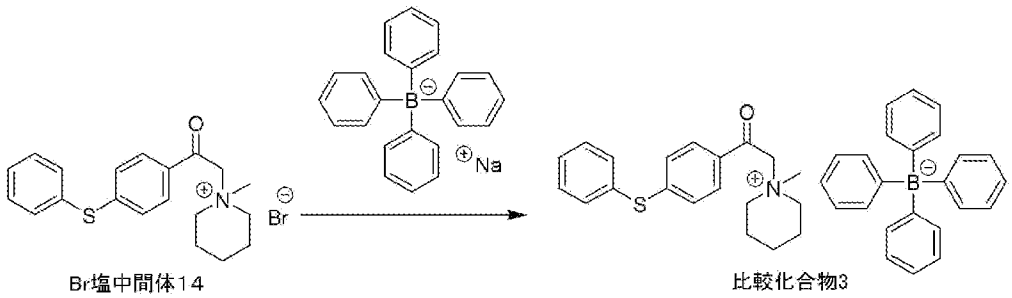


Br塩中間体13　　比較化合物2

[0288] 〔製造例１６Ａ〕比較化合物３の合成

製造例１Ａに記載のＢｒ塩中間体１をＢｒ塩中間体１４に変更した以外は、製造例１Ａと同様の操作で行なった。目的物を白色粉状化合物として収率９８％で得た。

[0289] [化51]



Br塩中間体14　　比較化合物3

[0290] 製造例５Ａ～製造例１６Ａで得られた化合物に関して、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＵＶ－Ｖｉｓを用いて分析し、結果を表７及び表８に示す。

なお、表７及び表８における化合物（５）は、Ｂｒ塩中間体２を表す。

[0291]

[表7]

化合物の^{1}H－NMR測定データ

	ケミカルシフト／ppm（多重度、プロトン数）
化合物(5) (DMSO-D_6、400MHz)	7.90(dd,2H)、7.57-7.50(m,10H)、7.17(d,1H)、6.66(d,1H)、5.61 (dd,1H)、4.12-4.11(m,1H)、3.91-3.46(m,6H)、2.21-1.95(m,3H)、1.85-1.81 (m,2H)
化合物(6) (DMSO-D_6、400MHz)	8.03(d,2H)、7.62-7.49(m,5H)、7.30(d,2H)、7.25-7.17(m,8H)、6.94(t,8H)、6.81(t,4H)、5.65-5.60(m,1H)、5.33(dq,1H)、4.16-3.09(m,7H)、2.22-1.70(m,5H)、1.54-1.49(m,3H)
化合物(7) (DMSO-D_6、400MHz)	9.43(m,1H)、9.33(t,1H)、8.47(dd,1H)、8.35-8.32(m,1H)、7.99 (dd,2H)、7.20-7.17(m,8H)、6.92(t,8H) 、6.79(t,4H)、5.64 (s,1H)、5.44-5.34(m,1H)、4.63 (q,2H)、4.12-3.70(m,4H)、3.58-3.12(m,3H)、2.31-1.77(m,7H)、1.39(t,3H)、0.81-0.77(m,3H)
化合物(8) (DMSO-D_6、400MHz)	9.43(m,1H)、9.33(t,1H)、8.47(dd,1H)、8.35-8.32(m,1H)、7.99 (dd,2H)、7.20-7.17(m,8H)、6.92(t,8H) 、6.79(t,4H)、5.64 (s,1H)、5.44-5.34(m,1H)、4.63 (q,2H)、4.12-3.70(m,4H)、3.61(s,3H)、3.58-3.12(m,3H)、2.31-1.77(m,7H)、1.39(t,3H)、0.81-0.77(m,3H)
化合物(9) (DMSO-D_6、400MHz)	8.21-7.16(m,10H)、7.20-7.17(m,8H)、6.92(t,8H) 、6.79(t,4H)、4.98-4.80 (m,1H)、4.77(s,1H)、4.12 (s,2H)、4.12-3.70(m,4H)、3.58-3.12(m,3H)、2.48(s,3H)、2.31-1.77(m,7H)、0.81-0.77(m,3H)
化合物(10) (DMSO-D_6、400MHz)	8.21-7.93(m,6H)、7.20-7.17(m,8H)、6.92(t,8H) 、6.79(t,4H)、4.98-4.80 (m,1H)、4.77(s,1H)、4.12 (s,2H)、4.12-3.70(m,4H)、3.58-3.12(m,3H)、2.31-1.77(m,7H)、1.39(t,3H)、0.81-0.77(m,3H)
化合物(11) (CDCl3、400MHz)	8.75-8.70(m,1H)、8.58-8.52(m,3H)、7.95-7.86(m,1H)、7.75-7.70(m,2H)、7.62(dd,1H)、7.58-7.50(br,8H)、7.11(t,8H)、6.96(t,4H)、4.8-0.7(m,36H)
化合物(12) (DMSO-D_6、400MHz)	7.93(d,2H)、7.74(dd,2H)、7.53-7.58(m,2H)、7.43-7.48(m,3H)、7.15-7.24(m,5H)、6.50(s,2H)、5.17(d,1H) 、4.93(d,1H)、4.05-4.15(m,1H)、3.90-4.03(m,2H)、3.55-3.73(m,2H)、3.43(ddd,1H)、3.10(dd,1H)、2.05-2.35(m,3H)、2.14(s,3H)、2.08(s,6H)、1.76-1.87(m,1H)、1.55-1.76(m,2H)、
化合物(13) (DMSO-D_6、400MHz)	8.12(d,2H)、7.65-7.50(m,5H)、7.29(d,2H)、7.25-7.17(m,8H)、6.95(t,8H)、6.81(t,4H)、5.63-5.57(m,1H)、4.15-2.16(m,6H)、2.16-1.92(m,7H)、0.72(t,3H)
化合物(14) (DMSO-D_6、400MHz)	8.12(d,2H)、7.65-7.50(m,5H)、7.29(d,2H)、7.25-7.17(m,8H)、6.95(t,8H)、6.81(t,4H)、5.63-5.57(m,1H)、1.90-1.64(m,8H)、1.19-1.09(m,6H)、0.72(t,3H)
化合物(15) (DMSO-D_6、400MHz)	7.90(dd,2H)、7.57-7.50(m,10H)、7.17(d,1H)、6.66(d,1H)、5.61 (dd,1H)、4.12-4.11(m,1H)、3.91-3.46(m,6H)、2.21-1.95(m,3H)、1.85-1.81 (m,2H)
比較化合物2 (DMSO-D_6、400MHz)	8.14(d,1H)、7.09(d,1H)、7.01(dd,1H)、6.63(s,1H)、5.58(d,1H)、4.70(q,2H)、4.09-4.00(m,1H)、3.89(s,3H)、3.90-3.80(m,1H)、3.63-3.23(m,5H)、2.21-1.64(m,5H)
比較化合物3 (DMSO-D_6、400MHz)	7.95(d,2H)、7.56-7.50(m,5H)、7.35(d,2H)、7.24-7.20(m,8H)、6.95(t,8H)、6.81(t,4H)、5.19(s,2H)、3.69-3.63 (m,2H)、3.55-3.49(m,2H)、3.25(s,3H)、1.87-1.82(m,4H)、1.57-1.52(m,2H)

[0292]

[表8]

化合物のＵＶ－Ｖｉｓ測定データ

	極大吸収波長 λ_{max}[ｎｍ]	モル吸光係数ε（３６５ｎｍ）
化合物（５）	329	2290
化合物（６）	323	1000
化合物（７）	367	19730
化合物（８）	345	9200
化合物（９）	328	420
化合物（１０）	337	3310
化合物（１１）	350	8480
化合物（１２）	316	790
化合物（１３）	328	2750
化合物（１４）	328	2750
化合物（１５）	329	2300
比較化合物２	332	2390
比較化合物３	317	1380

[0293] 下記表９～表１３に示す配合で組成物を調製した。なお、表中の数値は質量部を表す。また、表中の各成分の符号は、下記の成分を表す。下記の成分の一部の構造を下記に示す。

[0294] （環状エーテル成分（エポキシ化合物））

Ａ１０：下記式（Ａ－１０）で表される化合物（脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、（株）ＡＤＥＫＡ製　ＥＤ－５２３Ｔ）

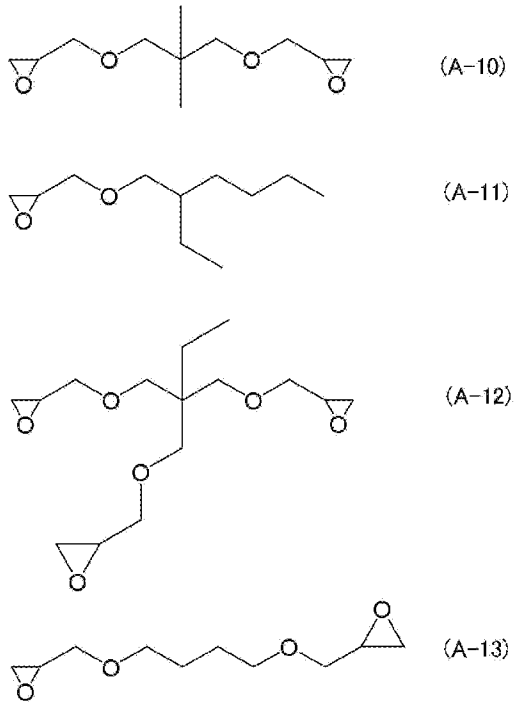
Ａ１１：下記式（Ａ－１１）で表される化合物（脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、四日市合成（株）製　エポゴーセー２ＥＨ）

Ａ１２：下記式（Ａ－１２）で表される化合物（脂肪族エポキシ化合物、（株）ＡＤＥＫＡ製　ＥＤ－５０５）

Ａ１３：下記式（Ａ－１３）で表される化合物（脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエーテル型、ナガセケムテックス（株）製　ＤＹ－０２２）

[0295]

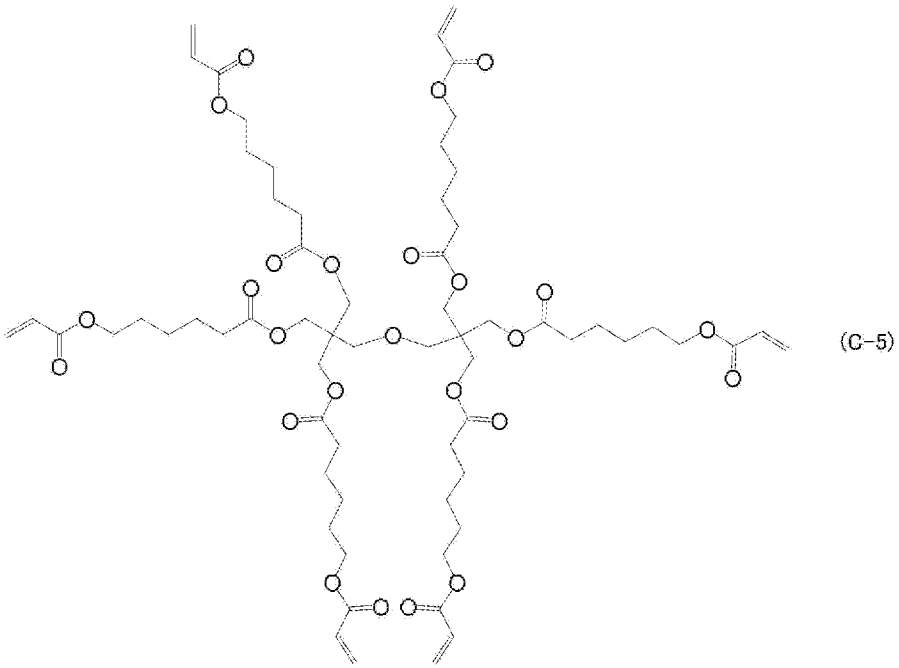
[化52]



[0296] （ラジカル重合性成分）

Ｃ５：下記式（Ｃ－５）で表される化合物（日本化薬（株）製　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０）

[0297] [化53]



[0298]（開始剤：光開始剤）

Ｄ５：化合物（５）　（製造例２で製造した化合物１）

Ｄ６：化合物（６）　（製造例５Ａで製造した化合物１）

Ｄ７：化合物（７）　（製造例６Ａで製造した化合物１）

Ｄ８：化合物（８）　（製造例７Ａで製造した化合物１）

Ｄ９：化合物（９）　（製造例８Ａで製造した化合物１）

Ｄ１０：化合物（１０）　（製造例９Ａで製造した化合物１）

Ｄ１１：化合物（１１）　（製造例１０Ａで製造した化合物１）

Ｄ１２：化合物（１２）　（製造例１１Ａで製造した化合物１）

Ｄ１３：化合物（１３）　（製造例１２Ａで製造した化合物１）

Ｄ１４：化合物（１４）　（製造例１３Ａで製造した化合物１）

Ｄ１５：化合物（１５）　（製造例１４Ａで製造した化合物１）

Ｅ２：製造例１５Ａで製造した比較化合物２

Ｅ３：製造例１６Ａで製造した比較化合物３

[0299]（溶剤）

Ｆ２：ＤＭＳＯ

[0300]　表９～表１３に記載の組成物について、上記１～５の評価を行った。結果を表９～表１３に示す。なお斜線は評価未実施を示す。

[0301]

[表9]

			実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
環状エーテル成分		A1	45	50	50	50	50	50	50	50
チオール成分		B1	30	32	32	32	32	32	32	32
ラジカル重合性成分		C1	10							
		C5	5							
光開始剤		D2	5							
		D5		5						
		D6			5					
		D7				5				
		D8					5			
		D9						5		
		D10							5	
		D11								5
溶剤		F1	5	5	5	5	5	5	5	5
評価	露光後粘着性		++		+	+	+	+	+	+
	保存安定性		+		+	+	+	+	+	+
	接着性1		++		++	+	+	+	+	+
	接着性2		++		++	+	+	+	+	+
	相溶性		+		+	+	+	+	+	+

[0302]

[表10]

		実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
環状エーテル成分	A1	50	50	50	50	45	45	45	45
チオール成分	B1	32	32	32	32	30	30	30	30
ラジカル重合性成分	C1					10	10	10	10
	C4					5	5	5	5
光開始剤	D4					5			
	D5						5		
	D6							5	
	D7								5
	D12	5							
	D13		5						
	D14			5					
	D15				5				
溶剤	F1	5	5	5	5	5	5	5	5
評価	露光後粘着性	+	+	+		++		++	++
	保存安定性	+	+	+		+		+	+
	接着性1	+	+	+		++		++	++
	接着性2	+	+	+		++		++	++
	相溶性	+	+	+		+		+	+

[0303]

[表11]

		実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47
環状エーテル成分	A1	45	45	45	45	45	45	45	45
チオール成分	B1	30	30	30	30	30	30	30	30
ラジカル重合性成分	C1	10	10	10	10	10	10	10	10
	C4	5	5	5	5	5	5	5	5
光開始剤	D8	5							
	D9		5						
	D10			5					
	D11				5				
	D12					5			
	D13						5		
	D14							5	
	D15								5
溶剤	F1	5	5	5	5	5	5	5	5
評価	露光後粘着性	++	++	++	++	++	++	++	
	保存安定性	+	+	+	+	+	+	+	
	接着性1	++	++	++	++	++	++	++	
	接着性2	++	++	++	++	++	++	++	
	相溶性	+	+	+	+	+	+	+	

[0304] [表12]

		実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
環状エーテル成分	A1	30		30		30		55	
	A2		30		30		30		55
	A10	20	20						
	A11	5	5	5	5	5	5		
	A12			20	20				
	A13					20	20		
チオール成分	B1	40	40	40	40	40	40	40	40
光開始剤	D4	5	5	5	5	5	5	5	5
溶剤	F1	5	5	5	5	5	5	5	5
評価	露光後粘着性	+	+	+	+	+	+	+	+
	保存安定性	+	+	+	+	+	+	+	+
	接着性1	+	+	+	+	+	+	+	+
	接着性2	+	+	+	+	+	+	+	+
	相溶性	+	+	+	+	+	+	+	+

[0305]

[表13]

			比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
環状エーテル成分		A1	50	50	45	45
チオール成分		B1	32	32	30	30
ラジカル重合性成分		C1			10	10
		C4			5	5
光開始剤		E2	5		5	
		E3		5		5
溶剤		F1		5		5
		F2	10		10	
評価	露光後粘着性		+	++	+	++
	保存安定性		−	+	−	+
	接着性1		−	−	−	−
	接着性2		−	−	−	−
	相溶性		−	+	−	+

請求の範囲

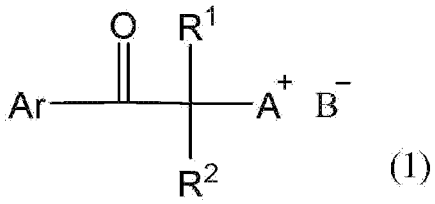
[請求項1] 環状エーテル成分と、

チオール成分と、

下記一般式（１）で表される化合物と、

を有する組成物。

[化1]



(1)

（式中、Ａｒは、芳香族環基であり、

Ａは、キヌクリジン骨格を有する基であり、

B^-は、１価のアニオンであり、

R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、前記脂肪族炭化水素基、前記芳香族炭化水素環含有基若しくは前記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－１から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

前記置換基を有している脂肪族炭化水素基、前記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基及び前記置換基を有している複素環含有基中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－１から選ばれる原子又は基である。

群Ｉ－１：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、

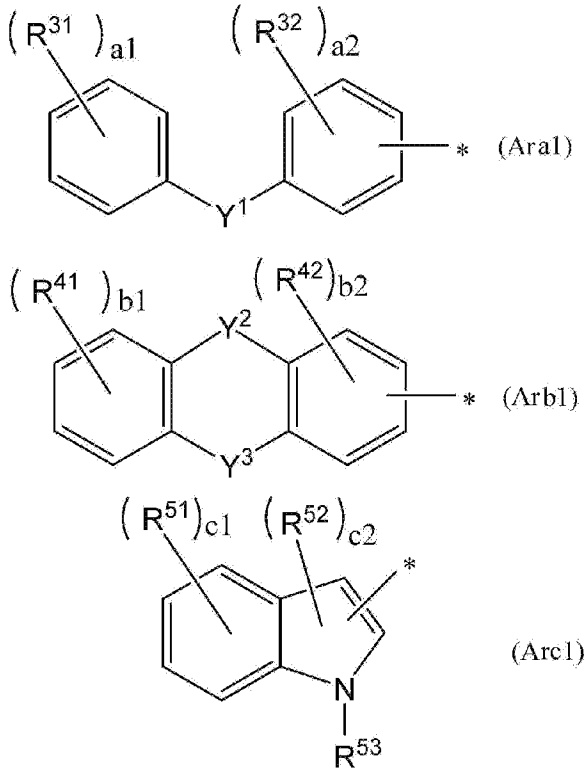
－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－１：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は－SO_3H。

Ｒ’及びＲ”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ’又はＲ”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[請求項2] 前記芳香族環基Ａｒが、下記一般式（Ａｒａ１）、（Ａｒｂ１）又は（Ａｒｃ１）で表される芳香族環基である、請求項１に記載の組成物。

[化2]



（式中、Y^1は、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{101}_2、PR^{102}又はNR^{102}であり、

Y^2は、単結合、酸素原子、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{102}_2

、ＰＲ^{102}又はＮＲ^{101}であり、

Ｙ^{3}は、酸素原子、硫黄原子、ＣＯ、ＳＯ、SO_2、CR^{102}_2、ＰＲ^{102}又はＮＲ^{101}であり、

Ｒ^{101}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、前記脂肪族炭化水素基、前記芳香族炭化水素環含有基若しくは前記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

Ｒ^{102}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、若しくは、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、前記脂肪族炭化水素基、前記芳香族炭化水素環含有基若しくは前記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

Ｒ^{31}、Ｒ^{32}、Ｒ^{41}、Ｒ^{42}、Ｒ^{51}、Ｒ^{52}及びＲ^{53}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、－ＯＲ^{121}、－ＣＯＲ^{121}、－ＯＣＯＲ^{121}、－ＣＯＯＲ^{121}、－ＳＲ^{121}、－ＳＯＲ^{121}、$-SO_2R^{121}$、－ＮＲ^{122}Ｒ^{123}、－ＮＲ^{122}ＣＯＲ^{123}、－ＣＯＮＲ^{122}Ｒ^{123}、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、前記脂肪族炭化水素基、前記芳香族炭化水素環含有基若しくは前記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、

ただし、複数のＲ^{41}が互いに結合して環を形成していてもよく、

該環は無置換であるか又は置換基を有しており、

R^{121}、R^{122}及びR^{123}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～２０の無置換若しくは置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、若しくは、炭素原子数２～２０の無置換若しくは置換基を有している複素環含有基、又は、前記脂肪族炭化水素基、前記芳香族炭化水素環含有基若しくは前記複素環含有基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、R^{121}、R^{122}又はR^{123}がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよく、

前記置換基を有している脂肪族炭化水素基、前記置換基を有している芳香族炭化水素環含有基、前記置換基を有している複素環含有基、及び複数のR^{41}が互いに結合して形成された環中の水素原子の１つ以上を置換する置換基が、下記群ＩＩ－２から選ばれる原子又は基であり、

ａ１は０～５の整数であり、

ａ２は０～４の整数であり、

ｂ１は０～４の整数であり、

ｂ２は０～３の整数であり、

ｃ１は０～４の整数であり、

ｃ２は０～１の整数であり、

＊は、結合箇所を表す。

群Ｉ－２：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－、－ＣＯ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＳ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－又は－ＳｉＲ’Ｒ”－。

群ＩＩ－２：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、－ＣＯ－Ｈ、－ＯＨ、－ＳＨ、－NH_2、－Ｃ（Ｒ’）＝Ｎ－ＯＨ、－ＣＯＯＨ又は

－SO_3H。

R’及びR”は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、R’又はR”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。）

[請求項3] 前記環状エーテル成分の含有量が、前記環状エーテル成分及び前記チオール成分の合計１００質量部中に、２０質量部以上８０質量部以下である請求項１又は２に記載の組成物。

[請求項4] 前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、前記環状エーテル成分、前記チオール成分及び前記一般式（１）で表される化合物の合計１００質量部中に、３質量部以上１５質量部以下である請求項１から請求項３までのいずれか一項の請求項に記載の組成物。

[請求項5] 前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、前記チオール成分及び前記一般式（１）で表される化合物の合計１００質量部中に、５質量部以上３０質量部以下である請求項１から請求項４までのいずれか一項に記載の組成物。

[請求項6] 前記環状エーテル成分が、エポキシ化合物を含む請求項１から請求項５までのいずれか一項に記載の組成物。

[請求項7] 前記エポキシ化合物が、芳香族エポキシ化合物を含む請求項６に記載の組成物。

[請求項8] 前記チオール成分が、１級チオール基を２以上有する化合物である請求項１から請求項７までのいずれか一項に記載の組成物。

[請求項9] 前記組成物が、ラジカル重合性成分を含む請求項１から請求項８までのいずれか一項に記載の組成物。

[請求項10] 請求項１から請求項９までのいずれか一項に記載の組成物の硬化物。

[請求項11] 請求項１から請求項９までのいずれか一項に記載の組成物を硬化させる硬化工程を有する硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/023678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G 59/66(2006.01)i; C07D 453/02(2006.01)i; C08G 65/26(2006.01)i; C08G 75/04(2016.01)i; C08G 75/045(2016.01)i
FI: C08G59/66; C07D453/02; C08G65/26; C08G75/04; C08G75/045
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G2/00-85/00; C08F2/00-299/08; C08L1/00-101/16; C07D453/00-453/06

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105924571 A (SHENZHEN LONGER3D SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 September 2016 (2016-09-07)	1-11
A	JP 2001-513765 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 04 September 2001 (2001-09-04)	1-11
A	WO 2019/017418 A1 (ADEKA CORPORATION) 24 January 2019 (2019-01-24)	1-11
P, A	JP 2020-139136 A (ADEKA CORPORATION) 03 September 2020 (2020-09-03)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 August 2021 (20.08.2021)	31 August 2021 (31.08.2021)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/023678

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105924571 A	07 Sep. 2016	(Family: none)	
JP 2001-513765 A	04 Sep. 2001	US 6551761 B1	
		WO 1998/038195 A1	
WO 2019/017418 A1	24 Jan. 2019	TW 201920537 A	
JP 2020-139136 A	03 Sep. 2002	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/023678

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 59/66(2006.01)i; C07D 453/02(2006.01)i; C08G 65/26(2006.01)i; C08G 75/04(2016.01)i; C08G 75/045(2016.01)i
FI: C08G59/66; C07D453/02; C08G65/26; C08G75/04; C08G75/045

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G2/00-85/00; C08F2/00-299/08; C08L1/00-101/16; C07D453/00-453/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	CN 105924571 A (SHENZHEN LONGER3D SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 07.09.2016 (2016-09-07)	1-11
A	JP 2001-513765 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 04.09.2001 (2001-09-04)	1-11
A	WO 2019/017418 A1 (株式会社ＡＤＥＫＡ) 24.01.2019 (2019-01-24)	1-11
P, A	JP 2020-139136 A (株式会社ＡＤＥＫＡ) 03.09.2020 (2020-09-03)	1-11

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.08.2021	31.08.2021

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

権限のある職員（特許庁審査官）
前田　孝泰 4J 9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/023678

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 105924571 A	07.09.2016	（ファミリーなし）	
JP 2001-513765 A	04.09.2001	US 6551761 B1	
		WO 1998/038195 A1	
WO 2019/017418 A1	24.01.2019	TW 201920537 A	
JP 2020-139136 A	03.09.2020	（ファミリーなし）	