

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6686336号
(P6686336)

(45) 発行日 令和2年4月22日 (2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年4月6日 (2020.4.6)

(51) Int. Cl.

C08F 2/50 (2006.01)

F 1

C08F 2/50

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2015-181281 (P2015-181281)
 (22) 出願日 平成27年9月14日 (2015.9.14)
 (65) 公開番号 特開2017-57249 (P2017-57249A)
 (43) 公開日 平成29年3月23日 (2017.3.23)
 審査請求日 平成30年9月1日 (2018.9.1)

(73) 特許権者 000199795
 川崎化成工業株式会社
 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番
 (74) 代理人 100152928
 弁理士 草部 光司
 (72) 発明者 沼田 繁明
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川
 崎化成工業株式会社内
 (72) 発明者 横山 修司
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川
 崎化成工業株式会社内
 (72) 発明者 三木 康彰
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川
 崎化成工業株式会社内

最終頁に続く

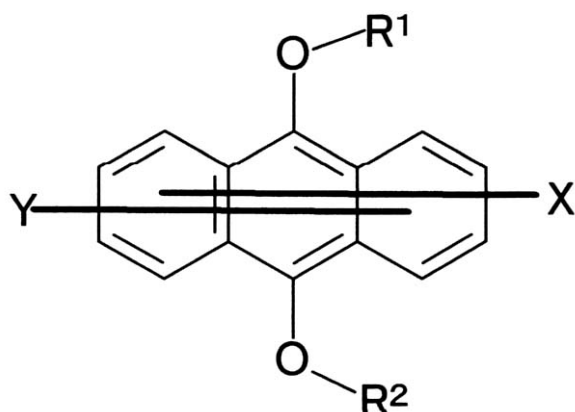
(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で示されるアントラセン骨格を有する化合物、ベンゾフェノン骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物、を含む光重合性組成物。但し、アントラセン骨格を有する化合物の使用量はラジカル重合性化合物に対して0.01重量%以上20重量%以下の範囲であり、ベンゾフェノン骨格を有する化合物の使用量は、ラジカル重合性化合物に対して0.01重量%以上20重量%以下の範囲である。

【化1】



(1)

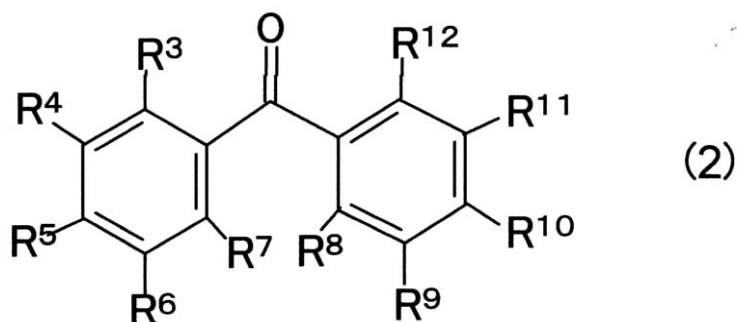
(一般式(1)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数6から20のアリール基、炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数6から20のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基を示し、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。また、 X 、 Y は水素原子又は炭素数1から8のアルキル基を示し、 X 、 Y は同一であっても異なってもよい。)

【請求項2】

ベンゾフェノン骨格を有する化合物が一般式(2)で表されるベンゾフェノン骨格を有する化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の光重合性組成物。

10

【化2】



20

(一般式(2)において、 $R^3 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ハロゲン原子、ビニル基を表す。 $R^3 \sim R^{12}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また芳香環の炭素原子を介して隣り合う2つの置換基が互いに結合し、該炭素原子と共に環構造を形成してもよい。さらに、 R^7 と R^8 が互いに直接又は酸素原子を介して結合し、該炭素原子と共に環構造を形成してもよい。)

【請求項3】

30

さらに水素供与性化合物を含む、請求項1又は2に記載の光重合性組成物。

【請求項4】

水素供与性化合物が分子内にアミノ基、水酸基、エーテル結合、メルカプト基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する化合物であることを特徴とする、請求項3に記載の光重合性組成物。

【請求項5】

さらにベンゾフェノン骨格を有する化合物及びアントラセン骨格を有する化合物以外の光ラジカル重合開始剤を含む、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の光重合性組成物。

【請求項6】

光ラジカル重合開始剤が光照射により分子が開裂してラジカルを発生するような化合物であることを特徴とする、請求項5に記載の光重合性組成物。

40

【請求項7】

ラジカル重合性化合物が少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有する化合物であることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の光重合性組成物。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか1項に記載の光重合性組成物にエネルギー線を照射することによる硬化物の製造方法。

【請求項9】

照射するエネルギー線が300nm～500nmの波長範囲の光を含有することを特徴とする、請求項8に記載の硬化物の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性組成物に関し、特に特定のアントラセン骨格を有する化合物とベンゾフェノン又はベンゾフェノン骨格を有する化合物を含む光重合性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

活性エネルギー線で重合、硬化する活性エネルギー線重合性組成物、特に紫外線や可視光を照射することによって重合、硬化が生ずるいわゆる光重合性組成物はコーティング、インキ、電子材料等の分野で広く用いられている。この紫外線や可視光を含む活性エネルギー線で硬化させる技術は、例えば木工用塗料、金属等のコーティング材、スクリーン印刷やオフセット印刷用インキ、インクジェットプリンター用インク、電子基板に用いられるドライフィルムレジスト、また、ホログラム材料、封止剤、ハードコート剤、オーバーコート剤、レンズやレンズシート等の光学素子、光学材料、光造形用樹脂、粘着・接着剤等さまざまな用途に用いられている。

【0003】

そして、この光重合性組成物は、主に光重合性化合物と、エネルギー照射により光重合性化合物の重合を開始させる光重合開始剤、そして多くの場合光重合開始剤を活性化する光重合増感剤より構成されている。これらの中でもラジカル重合機構を用いて重合、硬化を行う光ラジカル重合組成物は、ラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤からなり、その組成選択の幅の広さ、硬化物の物性調整のしやすさ、重合性化合物の入手の容易性等から工業的にも非常に幅広く用いられている。

【0004】

ラジカル重合開始剤は、主に分子内開裂型と水素引き抜き型に分類される。分子内開裂型のラジカル重合開始剤では、特定波長の光を吸収することで、特定の部位の結合が切断され、その切断された部位にラジカルが発生し、それが重合開始剤となり重合性化合物の重合が始まる。一方、水素引き抜き型の場合は、特定波長の光を吸収し励起状態になり、その励起種が周囲にある水素供与体から水素引き抜き反応を起こし、その結果ラジカルが発生し、そのラジカルが重合開始剤となり重合性化合物の重合が始まる。

【0005】

分子内開裂型ラジカル重合開始剤としては、アルキルフェノン、アシルホスフィンオキシサイド、オキシムエステル等が知られている（特許文献1）。一方、水素引き抜き型ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフェノン又はベンゾフェノン骨格を有する化合物（ベンゾフェノン系光ラジカル重合開始剤）等が知られている（特許文献2）。

【0006】

水素引き抜き型ラジカル重合開始剤であるベンゾフェノン骨格を有する化合物は、硬化物の着色が抑制できる等の特徴を有するが、ベンゾフェノン骨格を有する化合物の光吸収域が通常360nm付近程度までしかなく、比較的長波長の光で重合、硬化させようとするとう重合が進行しなかったり、十分でなかったりする場合があり、長波長光での硬化には不適であるという課題があった。特に、最近多用されつつある370nm以上の照射波長を有するLED等を用いて重合、硬化を行った場合、重合物が得られなかったり、重合速度が遅く硬化物の物性が十分でなかったりする等の課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭63-150303号公報

【特許文献2】特開平7-33809号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はベンゾフェノン骨格を有する化合物を光ラジカル重合開始剤として用いた場合でも十分な重合速度が得られ、しかも着色の問題がない硬化物を得ることができる光重合性組成物を提供することが目的である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記課題解決に鑑み鋭意検討した結果、ベンゾフェノン系光ラジカル重合開始剤とともに特定のアントラセン骨格を有する化合物をラジカル重合増感剤として共存させた光重合性組成物を調製することにより長波長光を照射した場合でも十分な速度で重合反応が進行し、さらに当該光重合性組成物を光重合した重合物の着色も抑制できる光重合性組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

10

【0010】

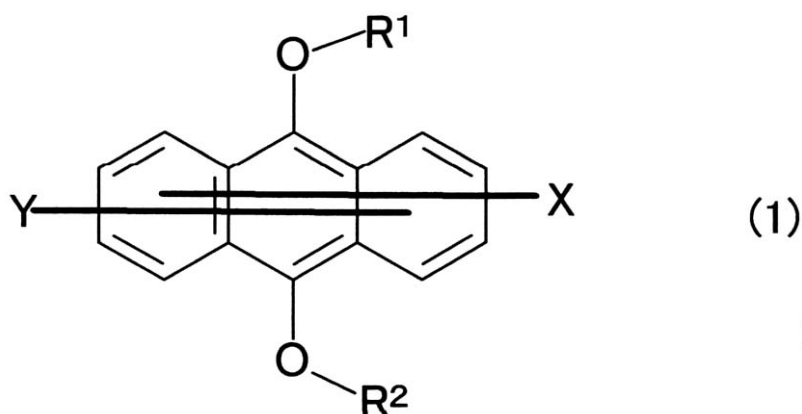
すなわち、本発明は以下に記載の骨子を要旨とするものである。

【0011】

(発明1) 下記一般式(1)で示されるアントラセン骨格を有する化合物、ベンゾフェノン骨格を有する化合物、及びラジカル重合性化合物、を含む光重合性組成物。

【0012】

【化1】



20

30

【0013】

上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数6から20のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基を示し、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。また、X、Yは水素原子又は炭素数1から8のアルキル基を示し、X、Yは同一であっても異なってもよい。

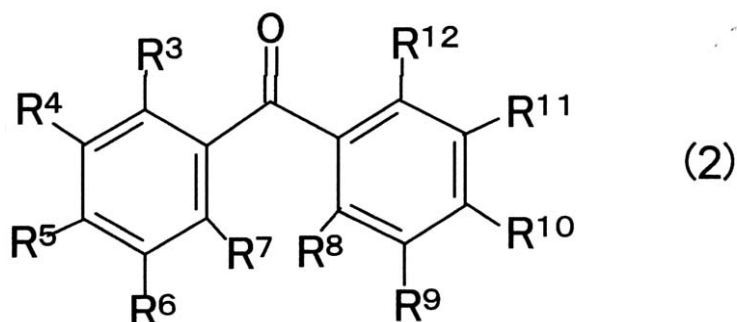
【0014】

(発明2) ベンゾフェノン骨格を有する化合物が、一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする発明1に記載の光重合性組成物。

40

【0015】

【化 2】



10

【0016】

一般式(2)において、 $R^3 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ハロゲン原子、ビニル基を表す。 $R^3 \sim R^{12}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また芳香環の炭素原子を介して隣り合う2つの置換基が互いに結合し、該炭素原子と共に環構造を形成してもよい。さらに、 R^7 と R^8 が互いに直接又は酸素原子を介して結合し、該炭素原子と共に環構造を形成してもよい。

20

【0017】

(発明3)さらに水素供与性化合物を含む発明1又は2に記載の光重合性組成物。

【0018】

(発明4)水素供与性化合物が、分子内にアミノ基、水酸基、エーテル結合、メルカプト基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する化合物であることを特徴とする発明3に記載の光重合性組成物。

【0019】

(発明5)さらにベンゾフェノン骨格を有する化合物及びアントラセン骨格を有する化合物以外の光ラジカル重合開始剤を含む発明1乃至4のいずれか一つに記載の光重合性組成物。

30

【0020】

(発明6)光ラジカル重合開始剤が、光照射により分子が開裂してラジカルを発生するような化合物であることを特徴とする発明5に記載の光重合性組成物。

【0021】

(発明7)ラジカル重合性化合物が、少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有する化合物であることを特徴とする発明1乃至6のいずれか一つに記載の光重合性組成物。

【0022】

(発明8)発明1乃至7のいずれか一つに記載の光重合性組成物を重合することにより得られる硬化物。

【0023】

(発明9)発明1乃至7のいずれか一つに記載の光重合性組成物にエネルギー線を照射することによる硬化物の製造方法。

40

【0024】

(発明10)照射するエネルギー線が300nm～500nmの波長範囲の光を含有することを特徴とする、発明9記載の硬化物の製造方法。

【発明の効果】

【0025】

本発明の光重合性組成物は、広い波長範囲の光照射によって重合、硬化することが可能である。特に365nm以上の長波長側の光照射によっても迅速な硬化が可能であり、さらにそれらの重合物、硬化物の着色を抑制することができる。

50

【発明を実施するための形態】

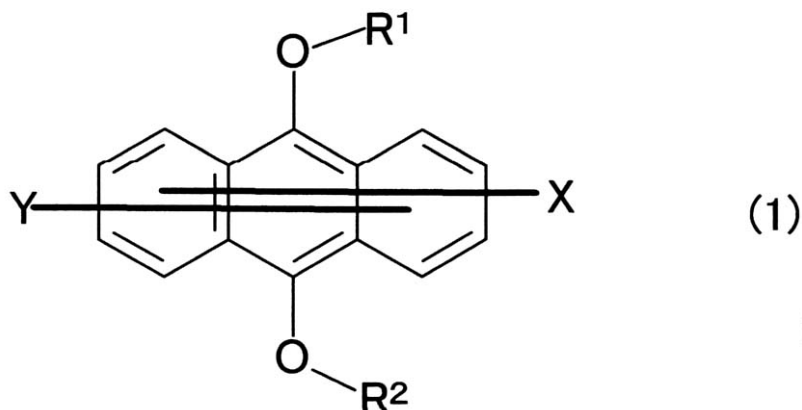
【0026】

(アントラセン骨格を有する化合物)

本発明におけるアントラセン骨格を有する化合物は、一般式(1)の構造を有する化合物である。

【0027】

【化3】



10

20

【0028】

一般式(1)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数6から20のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基を示し、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。また、 X 、 Y は水素原子又は炭素数1から8のアルキル基を示し、 X 、 Y は同一であっても異なってもよい。

【0029】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 で表される炭素数1から20のアルキル基としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 n -アミル基、 i -アミル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -イコシル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。炭素数6から20のアリール基としては置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。

30

【0030】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 で表される炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基、 n -ブタノイル基、 i so-ブタノイル基、 n -ペンタノイル基、 n -ヘキサノイル基、 n -ヘプタノイル基、 n -オクタノイル基、2-エチルヘキサノイル基、 n -ノナノイル基、 n -デカノイル基、 n -ドデカノイル基等が挙げられる。また、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基としては、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

40

【0031】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 で表される炭素数1から20のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 i -ブトキシカルボニル基、 sec -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカ

50

ルボニル基、*n* - ペンチルオキシカルボニル基、2, 2 - ジメチルプロピルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、*n* - ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、*n* - ヘプチルオキシカルボニル基、2 - メチルペンチルオキシカルボニル基、*n* - オクチルオキシカルボニル基、2 - エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n* - ノニルオキシカルボニル基、*n* - デシルオキシカルボニル基、*n* - ウンデシルオキシカルボニル基、*n* - ドデシルオキシカルボニル基、*n* - トリデシルオキシカルボニル基、*n* - テトラデシルオキシカルボニル基、*n* - ペンタデシルオキシカルボニル基、*n* - ヘキサデシルオキシカルボニル基、*n* - ヘプタデシルオキシカルボニル基、*n* - オクタデシルオキシカルボニル基、*n* - ノナデシルオキシカルボニル基、*n* - イコシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の直鎖状、分枝鎖状又は環状のアルキルオキシカルボニル基を挙げることができる。炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基、1 - ナフチルオキシカルボニル基、2 - ナフチルオキシカルボニル基、3 - フェナントリルオキシカルボニル基、2 - アントリルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

10

【0032】

一般式(1)中、X及びYで表される炭素数1から8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、*i* - プロピル基、*n* - ブチル基、*i* - ブチル基、*n* - アミル基、*i* - アミル基、*n* - ヘキシル基、*n* - ヘプチル基、*n* - オクチル基、2 - エチルヘキシル基等が挙げられる。

20

【0033】

一般式(1)で表される本発明のアントラセン骨格を有する化合物のうち、R¹及びR²がアルキル基又はアリール基である場合をアントラセン - 9, 10 - ジエーテル化合物と称するが、それらの例としては次のようなものが挙げられる。

【0034】

まず初めに、X、Yがともに水素原子である場合は、アントラセン - 9, 10 - ジメチルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジエチルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジプロピルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジブチルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジアミルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジヘキシルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジヘプチルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジオクチルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ビス(2 - エチルヘキシル)エーテル、アントラセン - 9, 10 - ジデシルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジドデシルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジフェニルエーテル、アントラセン - 9, 10 - ジナフチルエーテル等が挙げられる。

30

【0035】

次に、Xがアルキル基であり、Yが水素原子である場合の例としては、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジメチルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジエチルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジプロピルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジブチルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジアミルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジヘキシルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジヘプチルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジオクチルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ビス(2 - エチルヘキシル)エーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジデシルエーテル、2 - メチルアントラセン - 9, 10 - ジドデシルエーテル等が挙げられる。

40

【0036】

アントラセン - 9, 10 - ジエーテル化合物のその他の例としては、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジメチルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジエチルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジプロピルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジブチルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジアミルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジヘキシルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジヘプチルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ジオクチルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9, 10 - ビス(2 - エチルヘキシル)エーテル、2

50

- クロロアントラセン - 9 , 10 - ジデシルエーテル、2 - クロロアントラセン - 9 , 10 - ジドデシルエーテル等が挙げられる。

【0037】

アントラセン - 9 , 10 - ジエーテル化合物のさらにその他の例としては、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジメチルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジエチルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジブロピルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジブチルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジアミルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジヘキシルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジヘプチルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジオクチルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ビス(2 - エチルヘキシル)エーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジデシルエーテル、2 - フェノキシアントラセン - 9 , 10 - ジドデシルエーテル等も挙げられる。

10

【0038】

一般式(1)で表される本発明のアントラセン骨格を有する化合物のうちR¹及びR²がアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基である場合を9, 10 - ビス(置換アシルオキシ)アントラセン化合物と称するがその例としては、次の化合物が挙げられる。

【0039】

まず初めに、X、Yがともに水素原子である場合は、9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、9, 10 - ジブロピオニルオキシアントラセン、9, 10 - ビス(n - ブタノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(iso - ブタノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(n - ペタノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(n - ヘキサノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(n - ヘプタノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(n - オクタノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(2 - エチルヘキサノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(n - ノナノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(n - デカノイルオキシ)アントラセン、9, 10 - ビス(n - ドデカノイルオキシ)アントラセン等が挙げられる。

20

【0040】

次に、Xがアルキル基であり、Yが水素原子である場合の例としては、1 - メチル - 9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ジブロピオニルオキシアントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ブタノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(iso - ブタノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ヘキサノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ヘプタノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(n - オクタノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(2 - エチルヘキサノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ノナノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(n - デカノイルオキシ)アントラセン、1 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ドデカノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ジブロピオニルオキシアントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ブタノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(iso - ブタノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ヘキサノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ヘプタノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(n - オクタノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(2 - エチルヘキサノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ノナノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(n - デカノイルオキシ)アントラセン、2 - メチル - 9, 10 - ビス(n - ドデカノイルオキシ)アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ジブロピオニルオキシアントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス(n - ブタノイルオキシ)アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス(iso - ブタノイルオキシ)アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス(n - ヘキサノイルオキシ)アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス(iso -

30

40

50

シ) アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ヘプタノイルオキシ) アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス (n - オクタノイルオキシ) アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス (2 - エチルヘキサノイルオキシ) アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ノナノイルオキシ) アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス (n - デカノイルオキシ) アントラセン、1 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ドデカノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジプロピオニルオキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ブタノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (iso - ブタノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (n - オクタノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (2 - エチルヘキサノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ノナノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (n - デカノイルオキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ビス (n - ドデカノイルオキシ) アントラセン等が挙げられる。

10

【0041】

また、X、Y がともにアルキル基である場合の例としては、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ジプロピオニルオキシアントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (iso - ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - オクタノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (2 - エチルヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ノナノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - デカノイルオキシ) アントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ドデカノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ジプロピオニルオキシアントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (iso - ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - オクタノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (2 - エチルヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ノナノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - デカノイルオキシ) アントラセン、2, 6 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ドデカノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ジアセチルオキシアントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ジプロピオニルオキシアントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (iso - ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - オクタノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (2 - エチルヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ノナノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - デカノイルオキシ) アントラセン、2, 7 - ジメチル - 9, 10 - ビス (n - ドデカノイルオキシ) アントラセン等が挙げられる。

20

30

40

【0042】

次に、一般式 (1) で表される本発明のアントラセン骨格を有する化合物のうち R¹ 及び R² がアルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基である場合を 9, 10 - ビス (置換カルボニルオキシ) アントラセン化合物と称するがその例としては、次の

50

【 0 0 4 3 】

10

【 0 0 4 4 】

20

30

40

50

10

20

30

40

50

20

50

オキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(i-プロポキシカルボニル
 オキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(n-ブトキシカルボニルオ
 キシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキ
 シ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(n-ペンチルオキシカルボニル
 オキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(i-ペンチルオキシカルボ
 ニルオキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(n-ヘキシルオキシカル
 ボニルオキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(n-ヘプチルオキ
 シカルボニルオキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(n-オクチル
 オキシカルボニルオキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス(2-エチ
 ルヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2,7-ジエチル-9,10-ビス
 (アリルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(
 メトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(エトキ
 シカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(n-プロポキ
 シカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(i-プロポキ
 シカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(n-ブトキシ
 カルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(i-ブトキシカ
 ルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(n-ペンチルオキ
 シカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(i-ペンチル
 オキシカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(n-ヘキ
 シルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(n-
 ヘプチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビス(
 n-オクチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9,10-ビ
 ス(2-エチルヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1,5-ジエチル-9
 ,10-ビス(アリルオキシカルボニルオキシ)アントラセン等が挙げられる。

【0047】

以上述べたアントラセン-9,10-ジエーテル化合物、9,10-ビス(置換アシルオ
 キシ)アントラセン化合物及び9,10-ビス(置換カルボニルオキシ)アントラセン化
 合物の具体例の中でも、特に、合成の容易さと性能の高さから、アントラセン-9,10
 -ジメチルエーテル、アントラセン-9,10-ジエチルエーテル、アントラセン-9,
 10-ジプロピルエーテル、アントラセン-9,10-ジブチルエーテル、アントラセン
 -9,10-ジヘキシルエーテル、アントラセン-9,10-ジヘプチルエーテル、アン
 トラセン-9,10-ジオクチルエーテル、9,10-ジアセチルオキシアントラセン、
 9,10-ジプロピオニルオキシアントラセン、9,10-ビス(n-ブタノイルオキシ
)アントラセン、9,10-ビス(n-ヘキサノイルオキシ)アントラセン、9,10-
 ビス(n-ヘプタノイルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(n-オクタノイルオキ
 シ)アントラセン、9,10-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)アントラセン、9
 ,10-ビス(n-ノナノイルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(メトキシカルボ
 ニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(エトキシカルボニルオキシ)アントラセン
 、9,10-ビス(n-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(
 i-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(n-ブトキシカルボ
 ニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキシ)アント
 ラセン、9,10-ビス(2-エチルヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセンが好
 ましく、溶媒やモノマーへの溶解性の点等からはアントラセン-9,10-ジブチルエ
 ーテル、アントラセン-9,10-ジヘキシルエーテル、アントラセン-9,10-ジヘ
 プチルエーテル、アントラセン-9,10-ジオクチルエーテル、9,10-ビス(n-ヘ
 キサノイルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(n-ヘプタノイルオキシ)アント
 ラセン、9,10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(2-
 エチルヘキサノイルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(n-ノナノイルオキシ)ア
 ントラセン、9,10-ビス(メトキシカルボニルオキシ)アントラセン、9,10-ビ
 ス(エトキシカルボニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(n-プロポキシカルボ

10

20

30

40

50

ニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(i-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(n-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、9,10-ビス(2-エチルヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセンがさらに好ましい。

【0048】

本発明におけるアントラセン骨格を有する化合物の使用量は本発明の光重合性組成物中のラジカル重合性化合物に対して0.01重量%以上20重量%以下の範囲、好ましくは0.1重量%以上10重量%以下の範囲で用いられる。0.01重量%未満の場合は重合効率が十分に向上せず、20重量%を超えて用いると光の透過率を妨げることになりやはり重合効率が低下してしまう可能性がある。

10

【0049】

(アントラセン骨格を有する化合物の製造法)

上記一般式(1)で表されるアントラセン骨格を有する化合物のうち、アントラセン-9,10-ジエテル化合物は、例えば特開2003-104925号公報に記載の方法で製造することができる。すなわち、一般式(1)によって表されるアントラセン-9,10-ジエテル化合物に対応する9,10-ジヒドロキシアントラセン化合物にエーテル化剤を作用させることにより得ることができる。

【0050】

上記一般式(1)で表されるアントラセン骨格を有する化合物のうち、9,10-ビス(置換アシルオキシ)アントラセン化合物は、例えば特開2014-01442号公報に記載の方法で製造することができる。すなわち、一般式(1)によって表される9,10-ビス(置換アシルオキシ)アントラセン化合物に対応する9,10-ジヒドロキシアントラセン化合物を塩基性化合物存在下、アシル化剤を作用させることにより得ることができる。

20

【0051】

また、9,10-ビス(置換カルボニルオキシ)アントラセン化合物は、例えば特開2011-42743号公報、特開2014-70203号公報に記載のように、9,10-ビス(置換カルボニルオキシ)アントラセン化合物に対応する9,10-ジヒドロキシアントラセン化合物を塩基性化合物存在下、炭酸エステル化剤を作用させることにより得ることができる。

30

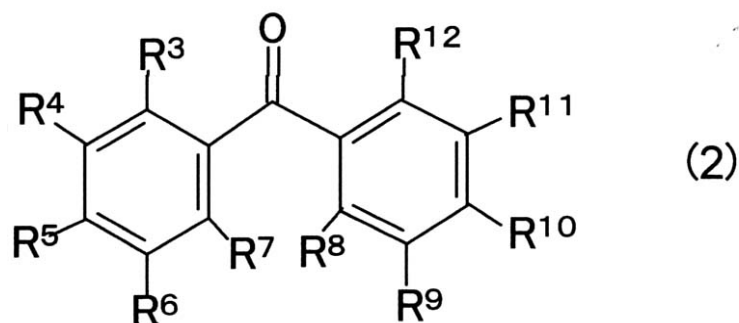
【0052】

(ベンゾフェノン骨格を有する化合物)

本発明におけるベンゾフェノン骨格を有する化合物は、ベンゾフェノン骨格を有すれば特に制限はない。そのような化合物の例としてたとえば一般式(2)に記したような化合物があげられる。

【0053】

【化4】



40

【0054】

一般式(2)において、 $R^3 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキ

50

シ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ハロゲン原子、ビニル基を表す。R³ ~ R¹² はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また芳香環の炭素原子を介して隣り合う2つの置換基が互いに結合し、該炭素原子と共に環構造を形成してもよい。さらにまたR⁷ とR⁸ が互いに直接又は酸素原子を介して結合し、該炭素原子と共に環構造を形成してもよい。

【0055】

このような化合物の具体例としては、ベンゾフェノン、キサントン、フルオレノン、2, 4 - ジクロロベンゾフェノン、2, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルスルフィド、3, 3' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、4, 4' - モルホリノベンゾフェノン、3, 3, 4, 4' - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0056】

本発明におけるベンゾフェノン骨格を有する化合物の使用量は、本発明の光重合性組成物中のラジカル重合性化合物に対して0.01重量%以上20重量%以下の範囲、好ましくは0.1重量%以上10重量%以下の範囲で用いられる。0.01重量%未満だと重合開始能が低下してしまい、20重量%を超えて添加すると光吸収が大きすぎてしまいこの場合も重合効率が低下する可能性がある。

【0057】

(ラジカル重合性化合物)

本発明で用いられるラジカル重合性化合物は、分子中にラジカルと反応しうる官能基(ラジカル重合性官能基)を有していれば特に限定されない。通常このような官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基等のエチレン性不飽和結合を有する官能基が挙げられ、これらを有する化合物としては以下のようなものが挙げられる。ラジカル重合性官能基は化合物中に少なくとも1つ含まれている必要があり、2以上含まれていても良い。

【0058】

このような化合物の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヒドロキシ(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシルポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェニルポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性ブチル(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性フェノキシ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド

(E O)変性フタル酸(メタ)アクリレート、E O変性コハク酸(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノ(メタ)アクリレート、E O変性リン酸(メタ)アクリレート等が挙げられる。イミド(メタ)アクリレート(製品名:M-140、東亜合成社製)のようなイミド基を有する(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0059】

また、2,2-ビス(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート、1,2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル等の二官能(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0060】

さらに、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート等のメタクリレート及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート等の三官能以上の(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0061】

さらにまた、スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類等のビニル化合物が挙げられ、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリル(イソ)シアヌレート、イソ(テレ)フタル酸ジアリル、イソシアヌル酸ジアリル、マレイン酸ジアリルトリス(2-アクリロイルオキシエチレン)イソシアヌレート等のアリル化合物、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類が挙げられる。

【0062】

また、上述の(メタ)アクリル基、ビニル基等のラジカル重合性官能基を含むオリゴマー、ポリマー等を用いることもできる。

【0063】

10

20

30

40

50

これらのラジカル重合性化合物は1種を用いても良いし、2種以上用いることもできる。これらのラジカル重合性化合物の中もラジカル重合性の高さや入手の容易な点等から(メタ)アクリレート類、スチレン誘導体が好ましい。

【0064】

また、これらのラジカル重合性化合物には分子中にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基等のアルカリ可溶となる置換基を有する光重合性化合物も用いることができる。アルカリ可溶となる重合性化合物を用いる場合、これらを含む光重合性組成物を、パターンを有するマスクを介して光照射し重合、硬化させた後、アルカリ現像により、マスクされた部分の未重合の光重合性組成物が取り除かれ、パターンを形成することが可能となる。

10

【0065】

また、重合性化合物中にキノンジアジド構造等を導入し光照射によってアルカリ可溶化させるようなこともできる。

【0066】

さらに、これらの光重合性化合物に単官能、多官能チオール類を混合しエネーチオール反応を生起させるような組成物とすることもできる。

【0067】

(水素供与性化合物)

本発明の光重合性組成物は、ベンゾフェノン骨格を有する化合物により、以下に示す重合開始機構で重合が開始する。すなわち、ベンゾフェノン骨格を有する化合物が光照射により励起状態となる。すると、該励起分子が近傍の化合物から水素を引き抜き、水素を引き抜かれた化合物上にラジカルが発生し、それがラジカル重合開始点となる。その結果、ベンゾフェノン骨格を有する化合物は、光ラジカル重合開始剤としての働きを示す。すなわち、ベンゾフェノン骨格を有する化合物とともに水素を引き抜かれうる化合物が存在していれば、上記重合開始機構により重合が開始する。よって、例えば、本発明で用いるラジカル重合性化合物から水素が引き抜かれれば、そこから重合が開始する可能性がある。

20

【0068】

一方で、本発明の光重合性組成物には、さらに水素が引き抜かれやすい水素供与性化合物を共存させることもできる。その場合、光照射により励起したベンゾフェノン骨格を有する化合物分子へ水素供与性化合物からの水素受け渡しがより円滑に行われ、重合がより効率的に進行しうる。

30

【0069】

本発明で用いる水素供与性化合物は、光照射により励起したベンゾフェノン骨格を有する化合物分子に対して水素を円滑に供与しうる化合物であれば良い。

【0070】

そのような化合物としては、例えば、ジエチルアミン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジエチルメチルアミン、ジプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリン、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル等のアミノ基を有する化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、フェノール等の水酸基を有する化合物、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、トリオキサン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル結合を有する化合物、ブタンチオール、プロパンチオール、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、n-ドデシルメルカプタン、ドデシル(4-メチルチオ)フェニルエーテル、ベンゼンチオール、4-ジメチルメルカプトベンゼン、2-メルカプトエタノール、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、メルカプトフェノール等のメルカプト化合物、又はそれらを酸化したジスルフィド類、チオグリコール酸ブチル、エチレングリコールビス

40

50

チオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビス(3-メルカプトイソブチレート)、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、1,4-ブタンジオールビスチオプロピオネート、-メルカプトプロピオン酸オクチル、-メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、トリスヒドロキシエチルトリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトイソブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、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)、トリメチロールプロパントリス(-チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、チオグリコール酸、チオサリチル酸、チオリンゴ酸、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタンスルホン酸、2-メルカプトニコチン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、4-メルカプトブタンスルホン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、2-メルカプト-3-ピリジノール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトエチルアミン、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、6-トリメルカプト-s-トリアジン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、N-(3-メルカプトプロピオニル)アラニン、ジイソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、チオホスファイト類、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のメルカプト基を有する化合物等が好適に用いられる。

【0071】

水素の受け渡しのエネルギーが低いという点でアミノ基を有する化合物が特に好適に用いられ、中でもN,N-ジメチル安息香酸エチル、N,N-ジエチルアミノ安息香酸エチル等がさらに好ましく用いられる。

【0072】

本発明における水素供与性化合物を用いる場合の使用量は、通常本発明の光重合性組成物中のラジカル重合性化合物に対して0.01重量%以上50重量%以下の範囲、好ましくは0.1重量%以上20重量%以下になるよう用いられる。

【0073】

(光ラジカル重合開始剤)

本発明の光重合性組成物は、上記組成のままで光重合を行うことができるが、さらにベンゾフェノン骨格を有する化合物及びアントラセン骨格を有する化合物以外の光ラジカル重合開始剤を加えて用いることも可能である。

【0074】

その場合、ベンゾフェノン骨格を有する化合物と同様の水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤を用いることもできるし、光を照射することにより化合物が分解しラジカルを発生する分子内開裂型の光ラジカル重合開始剤を用いることもできる。

【0075】

このような分子内開裂型の光ラジカル重合開始剤として、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名「イルガキュア651」、ビー・イー・エス・エフ社製、イルガキュアはビー・イー・エス・エフ社の登録商標)等のベンジルメチルケタール類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名「イルガキュア184」、ビー・イー・エス・エフ社製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名「ダロキュア1173」、ビー・イー・エス・エフ社製、ダロキュアはビー・イー・エス・エフ社の登録商標)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(商品名「イルガキュア2959」、ビー・イー・エス・エフ社製)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-1-オン(商

10

20

30

40

50

品名「イルガキュア 127」、ビー・エー・エス・エフ社製）等の - ヒドロキシアルキルフェノン類、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン（商品名「イルガキュア 907」、ビー・エー・エス・エフ社製）、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 (商品名「イルガキュア 369」、ビー・エー・エス・エフ社製）等の - アミノアセトフェノン類、アセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - エトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - メトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - イソプロポキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - イソブトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンジル、4, 4' - ジメトキシベンジル等のベンジル類、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン等のアントラキノン類、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類、1, 2 - オクタジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (o - ベンゾイルオキシム)] や 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (o - アセチルオキシム) 等の(ケト) オキシムエステル類等の他、チタノセン類、ベンゾフェノン類、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N - アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、アルミナート錯体、有機過酸化物、N - アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等を挙げることができる。もちろん本発明の趣旨を越えなければこれらの例に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるし、2 種以上を併用しても良い。

【0076】

光ラジカル重合開始剤を用いる場合の使用量は、本発明の光重合性組成物中のラジカル重合性化合物に対して通常 0.001 重量% 以上、20 重量% 以下の範囲で用いることができ、好ましくは 0.01 重量% 以上、10 重量% 以下の範囲で用いられる。またこれらは単独で用いることもできるし 2 種以上を併用しても良い。

【0077】

(そのほかの成分)

また、本発明の光重合性組成物には必要に応じて溶媒を加えることもできる。用いる溶媒は特に限定はないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の炭化水素系化合物、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン等のハロゲン置換炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系化合物、クロロベンゼン等のハロゲン置換芳香族、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメトキシアセテート、ジグリム等のエーテル系化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系化合物等が好適に用いられる。

【0078】

さらに、本発明の光重合性組成物には、ラジカル重合に係る重合禁止剤、連鎖移動剤等を配合することもできる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、t - ブチルカテコール、ナフトハイドロキノン等のフェノール類、1 - ナフトール、2 - ナフトール、4 - メトキシ - 1 - ナフトール等のナフトール類、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、ヒドロキシナフトキノン等のキノン類、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシ(TEMPO)、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシ等が挙げられる。

【0079】

本発明の光重合性組成物には、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、顔料、染料等の着色剤、有機又は無機の充填剤、レベリング剤、界面活性剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤、滑剤、可塑剤、撥水剤等の各種樹脂添加剤を、通常の使用範囲で配合することができる。

【0080】

着色剤としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、青色顔料、白色顔料等が挙げられる。

黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック等が挙げられる。黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ等が挙げられる。赤色顔料としては、例えば、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、レーキレッドDプリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、プリリアントカーミン3B等が挙げられる。青色顔料としては、例えば、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC等が挙げられる。白色顔料としては、例えば、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等が挙げられる。その他の顔料としては、例えば、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイต์カーボン、タルク、アルミナホワイト等が挙げられる。

10

【0081】

(光重合性組成物の重合、硬化)

本発明の光重合性組成物は、光照射することにより容易に重合、硬化させることができる。また、本発明に係る光重合性組成物は種々の方法で重合、硬化させることが可能である。例えば、適当な基材上に塗布したものや、該光重合性組成物をスペーサを配したガラス板等にはさみこんだもの等に光を照射して塗膜やフィルム、シートを得ることができる。また、光を透過するような型に該光重合性組成物を流し入れたもの等に光を照射することにより重合、硬化した成型物が得られる。また、該光重合性組成物を塗布しその後適当なパターンを有するマスクを介して光を照射することにより、パターンに応じた重合、硬化を行うこともできる。さらには、インクジェットプリンターのノズルから吐出された光重合性組成物に光を照射することにより基材上に塗布された組成物を重合、硬化させるもしくは組成物を重合させながら立体物の成形を行うこともできる。

20

【0082】

さらに、該光重合性組成物をフラスコ等の適当な反応器に仕込み必要に応じて攪拌を行いながら光照射することにより反応器内での光重合性化合物の光重合を行うことができる。これら光照射による重合は不活性雰囲気下で行っても良いし、通常の大気下で実施してもかまわない。例えば、本発明の光重合性組成物中にラジカル重合性化合物を含む場合不活性雰囲気下で光重合させることにより、発生するラジカルが酸素により消費されにくくなり重合が効率的に進行する場合がある。

30

【0083】

(光源)

本発明における光照射の際に用いられる光源としては、波長が300～500nmの波長の光を含む光源を使用することが好ましい。複数の波長成分を含む光源でもよいし、またLEDやレーザー光を用いるもので所謂単色光を発する光源でも構わない。具体的には、高圧水銀ランプ、超高圧水銀メタルハライドランプ、ガリウムドープドランプ、マイクロ波励起方式UVランプ(例えば、フュージョン(株)製のHバルブ、Dバルブ、Vバルブ)、365nm、375nm、385nm、395nm、405nm、436nm等の波長の光を発するLEDランプ又はレーザー光等が挙げられる。太陽光や白熱灯や蛍光灯等の照明器具の光の使用も可能である。特に、365nm、375nm、385nm、395nm、405nm、436nm等の波長の光を発するLEDランプが好ましい。

40

【0084】

(光重合性組成物の用途)

本発明に係る光重合性組成物は、光照射によって反応、重合、硬化させることができるコーティング剤、塗料、インク、成型材等に用いることができる。具体的には金属や樹脂、ガラス、紙、木材等の基材上に塗布する塗料、ハードコート剤、汚れ防止膜、反射防止膜

50

、衝撃緩衝膜、オーバーコート剤等のコーティング剤や保護膜材料、光硬化型の接着剤、粘着剤、光崩壊・分解型の塗料、塗膜、成型物、さらに、ホログラム材料等の光記録媒体又は光記録媒体向け材料、光造形用樹脂、3Dプリンタ用インク（樹脂）、電子回路や半導体製造用レジスト、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等のディスプレイ向けカラーフィルター用レジスト、ブラックマトリクス用レジスト、ドライフィルムレジスト等の電子材料向けレジスト、層間絶縁膜、保護膜、光取り出し膜、封止剤、シール材、スクリーン印刷・オフセット印刷・グラビア印刷等の印刷用インク、インクジェットプリンター向けの光硬化型インク、レーザパタニング用組成物、レンズ、レンズアレイ、光導波路、導光板、光拡散板、回折素子、光学用接着剤等の光学部材、ナノインプリンティング用材料等の種々の用途への適用が可能である。本発明の光重合増感剤組成物及び光重合性組成物は、その重合物、硬化物の着色が抑制されうることから特に、LCDや有機ELディスプレイのような映像関連デバイスやタッチパネル、レンズ等光学素子に用いるOCA（Optically Clear Adhesive）やOCR（Optical Clear Resin）等をはじめとする接着剤、粘着剤、コーティング剤等に好適に用いられる。

10

【実施例】

【0085】

以下、本発明をより具体的に説明するためにいくつかの実施例を示す。ただし、本発明の範囲はこれら実施例の範囲に限定されるものではない。

【0086】

20

<光DSC測定>

本実施例において、光DSC測定は下記のようにして行った。DSC測定装置は日立ハイテク社製XDS-7000を用い、それに光DSC測定用ユニットを装着し光を照射しながらDSC測定ができるよう設えた。

【0087】

光照射用の光源は、林時計工業社製LA-410UVを用い、バンドパスフィルターで405nm光又は365nm光を取り出してサンプルに照射できるようにした。光の照度は50mW/cm²、もしくは10mW・cm²とした。光源の光はガラスファイバーを用いてサンプル上部まで導けるようにし、光照射開始と同時にDSC測定ができるよう光源のシャッターをトリガー制御できるようにした。

30

【0088】

光DSCの測定は、サンプルを1mg程度測定用アルミパンの中に精秤し、DSC測定部に収めたのち光DSCユニットを装着した。その後測定部内を窒素雰囲気中に保ち5分間静置して、測定を開始した。測定は通常光を照射しながら10分間継続した。一回目の測定後、サンプルはそのまま再度同条件で測定を行い、一回目の測定結果から二回目の測定結果を差し引いた値を該サンプルの測定結果とした。結果は特に断らない限り光照射後1分間におけるサンプル1mgあたりの総発熱量で比較した。測定条件によっては1分間で光反応が完結しない場合もあるが光照射初期の反応挙動を比較するために1分間の総発熱量で比較した。

【0089】

40

光照射に伴ってサンプル（光重合性組成物）の重合が生じた場合、重合に伴う反応熱が生ずるが光DSCではその反応熱を測定することができる。そのため、光DSCによって光照射による重合進行の状況が測定できることになる。本実施例では光照射後1分間の総発熱量を測定しているが、同一のラジカル重合性化合物を用いている限りにおいてはその値を比較した場合値が大きいほど重合が効率的に進行していると考えることができる。

【0090】

<黄色度測定>

本実施例等における黄色度は無色又は白色から色相が黄方向に離れる度合いを示すものでJIS K 7373に記載のあるとおりである。

【0091】

50

本実施例等においては、黄色度は次のようにして求めた。即ち、島津製作所社製分光光度計UV-2600を用い波長380nm~780nm範囲における硬化塗膜の透過スペクトルを測定後、同じく島津製作所社製色相解析ソフト「カラー測定」ソフトウェアを用い黄色度を算出した。

【0092】

「実施例1」

アントラセン骨格を有する化合物として9,10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン(化合物DOA)を0.1重量部、ベンゾフェノン骨格を有する化合物としてベンゾフェノン(BP)を0.5重量部、ラジカル重合性化合物として100重量部のトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)を室温で攪拌しながら固形分が消失するまで混合し光重合性組成物を得た。当該光重合性化合物1mg程度を精秤し、測定用アルミバンの中にいれ、波長405nmの光を照度は50mW/cm²の強度の光を照射しながら該光重合性組成物の光DSC測定を行ったところ、光照射開始から1分間の総発熱量は6.2mJ/mgであった。その結果を表1に示した。

10

【0093】

「実施例2~4」

ベンゾフェノン骨格を有する化合物として、実施例1のベンゾフェノンに代えて実施例2では2-ベンゾイル安息香酸メチル(MBB)を、実施例3では4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルスルフィド(BMS)を、実施例4では4-フェニルベンゾフェノン(PBZ)を用いた以外は実施例1と同様にして、光DSC測定を行った。その結果を表1に示した。

20

【0094】

「実施例5~8」

実施例5から8では、実施例1~4の組成物にそれぞれさらに「水素供与体」として0.5重量部のN,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル(DMAEB)を加えて実施例1~4と同様にして、光DSC測定を行った。その結果を表1に示した。

【0095】

「実施例9~11」

実施例9~11では、ラジカル重合性化合物として、実施例1~3のトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)に代えて、ポリエチレングリコールジアクリレート(A-400)を用いた以外は実施例1~3と同様にして、光DSC測定を行った。その結果を表1に示した。

30

【0096】

「実施例12」

実施例12ではアントラセン骨格を有する化合物としてDOAの代わりにDBA(アントラセン-9,10-ジブチルエーテル)を用いた以外は実施例9と同様にして、光DSC測定を行った。その結果を表1に示した。

【0097】

「実施例13」

実施例13では、ラジカル重合性化合物として、実施例1のトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)に代えて、ポリプロピレングリコールジアクリレート(APG-400)を用いた以外は実施例1と同様にして、光DSC測定を行った。その結果を表1に示した。

40

【0098】

「実施例14」

実施例14では、アントラセン骨格を有する化合物として、実施例3の9,10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン(化合物DOA)に代えて、9,10-ビス(アセチルオキシ)アントラセン(化合物DAA)を用いた以外は実施例3と同様にして、光DSC測定を行った。その結果を表1に示した。

【0099】

50

「実施例 15」

実施例 15 では、実施例 14 の組成物にさらに「水素供与体」として 0.5 重量部の N、N - ジメチルアミノ安息香酸エチル (DMAEB) を加えて実施例 3 と同様に、光 DSC 測定を行った。その結果を表 1 に示した。

【0100】

「実施例 16」

実施例 16 では、アントラセン骨格を有する化合物として、実施例 3 の 9, 10 - ビス (n - オクタノイルオキシ) アントラセン (化合物 DOA) に代えて、9, 10 - ビス (イソブチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン (化合物 DBCA) を用いた以外は実施例 3 と同様に、光 DSC 測定を行った。その結果を表 1 に示した。

10

【0101】

「実施例 17」

実施例 17 では、実施例 16 の組成物にさらに「水素供与体」として 0.5 重量部の N、N - ジメチルアミノ安息香酸エチル (DMAEB) を加えて実施例 3 と同様に、光 DSC 測定を行った。その結果を表 1 に示した。

【0102】

「実施例 18」

100 重量部のポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製 A - 400) に 0.5 重量部のベンゾフェノン、0.1 重量部の 9, 10 - ビス (n - オクタノイルオキシ) アントラセン、及び 0.5 重量部のイルガキュア 651 (BASF 社製) を加え室温で固形分が消失するまで攪拌し光重合性組成物を得た。

20

これを光 DSC による測定を行ったところ光照射開始から 1 分間の総発熱量は 211 mJ / mg であった。この時の照射光波長は 405 nm で、照度は 10 mW / cm² とした。

【0103】

「実施例 19」

実施例 2 において光 DSC 測定時の照射光波長を 365 nm としたこと以外は実施例 2 と同じ光重合性組成物に対し光 DSC 測定を行ったところ光照射開始から 1 分間の総発熱量は 85.9 mJ / mg であった。

【0104】

「実施例 20」

実施例 1 で用いた光重合性組成物を厚さ 0.5 mm のシリコンスペーサを介したガラス版の間に挟み込みその一方のガラス面から中心波長 395 nm、照度 50 mW / cm² の LED 光を 3 分間照射した。組成物は光照射により硬化し、ガラスを取り去ることにより該組成物が硬化したシートが得られた。このシートの黄色度は 2.1 であり、硬化物の黄変は低いものであった。

30

【0105】

「比較例 1 ~ 11」

実施例 1 ~ 11 においてアントラセン骨格を有する化合物を用いなかったこと以外は実施例 1 ~ 11 と同様に組成物を調合し、同様の条件で、光 DSC 測定を行ったところ光照射開始から 1 分間の総発熱量は表 2 に記した通りであった。

40

【0106】

「比較例 12、13、14」

実施例 13、18、19 においてアントラセン骨格を有する化合物を用いなかったこと以外は実施例 13、18、19 と同様に組成物を調合し、同様の条件で、光 DSC 測定を行ったところ光照射開始から 1 分間の総発熱量は表 2 に記した通りであった。

【0107】

【表 1】

	照射波長 nm	ラジカル重合性 化合物	ベンゾフェノン 骨格を有する 化合物	アントラセン骨 格を有する化 合物	水素供与性化 合物	光ラジカル重合 開始剤	1分間の総発 熱量 mJ/mg
実施例1	405	TMPTA	BP	DOA	無し	無し	6.2
実施例2			MBB				3.0
実施例3			BMS				37.6
実施例4			PBZ				9.1
実施例5			BP		DMAEB		42.3
実施例6			MBB				16.6
実施例7			BMS				234.0
実施例8			PBZ				189.0
実施例9		A-400	BP	無し	94.3		
実施例10			MBB		19.3		
実施例11			BMS		42.5		
実施例12			BP		35.6		
実施例13		APG-400	BP	DOA	21.4		
実施例14		TMPTA	BMS	DAA	無し		61.5
実施例15					DMAEB		216.0
実施例16				DBCA	無し		67.8
実施例17					DMAEB		188.0
実施例18		A-400	BP	DOA	無し	イルガキュア651	211.0
実施例19	365	TMPTA	MBB	DOA	無し	無し	85.9

BP: ベンゾフェノン

MBB: 2-ベンゾイル安息香酸メチル

BMS: 4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルスルフィド

PBZ: 4-フェニルベンゾフェノン

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート

A-400: ポリエチレングリコールジアクリレート (新中村工業社製)

APG-400: ポリプロピレングリコールジアクリレート (新中村工業社製)

DMAEB: N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル

イルガキュア651: 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (BASF社製)

DOA: 9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン

DAA: 9, 10-ビス (アセチルオキシ) アントラセン

DBCA: 9, 10-ビス (イソブチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン

DBA: アントラセン-9, 10-ジブチルエーテル

【表 2】

	照射波長 nm	ラジカル重合性 化合物	ベンゾフェノン 骨格を有する 化合物	アントラセン骨 格を有する化 合物	水素供与性化 合物	光ラジカル重合 開始剤	1分間の総発 熱量 mJ/mg
比較例1	405	TMPTA	BP	無し	無し	無し	3.5
比較例2			MBB				0.0
比較例3			BMS				17.1
比較例4			PBZ				0.0
比較例5			BP		0.6		
比較例6			MBB		0.0		
比較例7			BMS		172.0		
比較例8			PBZ		80.9		
比較例9		A-400	BP		無し		23.1
比較例10			MBB				2.0
比較例11			BMS				24.9
比較例12		APG-400	BP				0.0
比較例13		TMPTA	BP		無し	イルガキュア651	38.5
比較例14	365	TMPTA	MBB	無し	無し	47.2	

BP: ベンゾフェノン

MBB: 2-ベンゾイル安息香酸メチル

BMS: 4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルスルフィド

PBZ: 4-フェニルベンゾフェノン

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート

A-400: ポリエチレングリコールジアクリレート(新中村工業社製)

APG-400: ポリプロピレングリコールジアクリレート(新中村工業社製)

DMAEB: N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル

イルガキュア651: 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF社製)

【0109】

実施例1～4と比較例1～4を比べることにより明らかなように、アントラセン骨格を有する化合物を添加することにより、1分間の総発熱量が比較例に比べてすべての例において増加しており、光照射による重合が促進されていることがわかる。その傾向は、水素供与性化合物を添加した実施例5～8と比較例5～8を比較しても明らかである。さらに、ラジカル重合性化合物を変更した実施例9～11、および実施例13と比較例9～12を比較しても同様に明らかである。また、実施例12と比較例9、実施例14、16と比較例3、実施例15、17と比較例7と比べることにより明らかなように、アントラセン骨格を有する化合物として9, 10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン(化合物DOA)に代えて、アントラセン-9, 10-ジブチルエーテル(化合物DBA)、9, 10-ビス(アセチルオキシ)アントラセン(化合物DAA)や9, 10-ビス(イソブチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン(化合物DBCA)を用いた場合でも光照射による重合が促進されていることがわかる。

【0110】

このアントラセン骨格を有する化合物を添加したことによる重合促進効果は、照射波長を365nmに変更した実施例19と比較例14の場合でも明らかである。また、イルガキュア651の様なラジカル重合開始剤をさらに添加した例である実施例18、比較例13の場合でも明らかである。

【0111】

これらの結果から、特定のアントラセン骨格を有する化合物がベンゾフェノン又はベンゾ

フェノン骨格を有する化合物に対し、相乗的に相互作用を及ぼし、その光反応、光励起を増幅、増感しているものと考えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 暁彦

神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川崎化成工業株式会社内

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開平04-195043(JP,A)

特開2005-314570(JP,A)

特開2001-081116(JP,A)

特開2007-114359(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60

CAplus/REGISTRY(STN)