

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

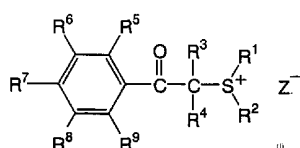
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/072640 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/00, 2/48 Tokyo (JP). 有島 真史 (ARISHIMA,Masashi) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 八木 弾生 (YAGI,Tadao) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02303
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 12 日 (12.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI,Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-67938 2001 年 3 月 12 日 (12.03.2001) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上杉 隆彦 (UE-SUGI,Takahiko) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合性組成物



(57) Abstract: A polymerizable composition comprising (A) a polymerization initiator represented by the general formula (1) and (B) a radical-polymerizable compound: (1) wherein R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, and R⁹ are each independently hydrogen, alkyl, alkoxy, hydroxyl, acyloxy, halogeno, or -NR¹⁰R¹¹, with the proviso that at least one of them must be -NR¹⁰R¹¹; R¹, R², R³, R⁴, R¹⁰, and R¹¹ are each independently hydrogen, alkyl, or aryl; and Z⁻ is an arbitrary anion.

[続葉有]

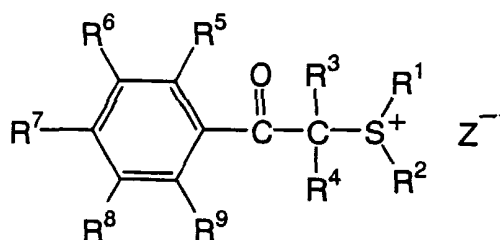
WO 02/072640 A1



(57) 要約:

一般式（１）で表される重合開始剤（Ａ）とラジカル重合性化合物（Ｂ）とを含んでなる重合性組成物。

一般式（１）



（ただし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子または $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ を表すが、少なくとも1つは、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。 Z^- は任意のアニオンを表す。

明 細 書

重合性組成物

技術分野

- 5 本発明は重合性組成物に関する。さらに詳しくは、エネルギー線、特にUV光の照射によりフリーラジカルを発生し、ラジカル重合性化合物を短時間に硬化させることのできる、良好な物性を持った重合物や硬化物を得るための重合性組成物に関する。例えば、成型樹脂、注型樹脂、光造形用樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、印刷インキ、塗料、印刷版用感光性樹脂、印刷用カラープルーフ、カラーフィルター用レジスト、ドライフィルムレジスト、プリント基板用レジスト、半導体用フォトレジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、ホログラム材料、オーバーコート材、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、各種デバイス等の分野において用いられる重合性化合物に関する。

15 背景技術

UV光の照射によって、アクリレート等の重合を引き起こす光重合開始剤は広い分野で用いられている。市販の光重合開始剤については、フォトポリマー懇話会編、「感光材料リストブック」、55～72頁、1996年（ぶんしん出版）などにまとめられている。

- 20 近年、これら市販の光重合開始剤を上回る高い感度を持った光重合開始剤の研究が活発に行われている。その一つに分子内に光を吸収する部位とフリーラジカルを発生する部位とを併せ持つ光重合開始剤が提案されている。これは、上記二つの部位を同一分子内に同居させるにより、これら二つの部位間の光誘起電子移動反応あるいは光エネルギー移動反応が起こりやすくなり、その結果フリーラジカルの発生効率が高まるという考えに基づいている。

- 例えば、光を吸収する部位としてベンゾフェノン構造やクマリン構造、ナフタレン構造を持ったアンモニウムカチオンと、ポレートアニオンとからなる光重合開始剤として以下の公知文献があげられる。PCT特許WO97/16406号。Journal of American Chemical Society誌、第117巻、11369～11370頁（1995年、米国化学会発行）。Macromolecules誌、第29巻、8047～8052頁（1996年、米国化学会発行）。Macromolecules誌、第31巻、951～954頁（1998年、米国化学会発行）。Macromolecules誌、第32巻、328～330頁（1999年、米国化学会発行）。Journal of Organic Chemistry誌、第64巻、458～463頁（1999年、米国化学会発行）。

- 35 さらに、これらのオニウムイオン型ラジカル重合開始剤のカチオン部分の電子

受容性と光分解効率の関係についても研究がなされており、種々の置換基を導入したオニウム塩が報告されている。例えば、Macromolecules誌、第31巻、6476～6480頁（1998年、米国化学会発行）には分子内にベンゾチエニル基あるいはベンゾフリル基を導入したアンモニウムボレートが報告されている。

- 5 この重合開始剤は365 nmに吸収を有するため、該波長の紫外線照射に対して増感部位一体型の重合開始剤として機能しうる。

また、高い感度を持った光重合開始剤の他の例として、分子内にフリーラジカルを発生する部位を二つ以上設けるという提案がある。この例としては以下の公知文献に記載されているスルホニウムボレート錯体があげられる。これらは、ミ
10 ヒラーズケトン、チオキサントン、ケトクマリン等の増感剤と併用した場合に、光照射によってスルホニウムカチオン、ボレートアニオン双方からフリーラジカルが発生して高い感度を示すといわれている。特開平5-213861号公報。特開平5-255347号公報。特開平5-255421号公報。特開平6-157623号公報。Journal of Chemical Society, Chemical Communication誌、
15 675～676頁（1997年、英国化学会発行）。Macromolecules誌、第31巻、6022～6029頁（1998年、米国化学会発行）。Journal of Photo
science誌、第5巻、63～67頁（1998年、韓国光化学会発行）。Macro
molecules誌、第32巻、6545～6551頁（1999年、米国化学会発
行）。Journal of Photopolymer Science and Technology誌、第12巻、115
20 ～120頁（1999年、フォトポリマー懇話会発行）。

近年、生産性の向上やコストダウンの観点から、従来公知の重合開始剤や添加剤を使用した重合性組成物と比較して、少ない添加量かつ少ない光照射エネルギーで硬化しうる材料、すなわち高感度な材料が普遍的に求められている。

また、これらの分野において色に関する特性が非常に厳しく管理されている場
25 合も多い。例えば、カラーフィルター用レジストは顔料や染料以外の成分による着色や変色がおこると、目的とする色を再現できなくなるため致命的な品質低下の原因となる。具体的には、青色カラーフィルター用レジストの場合、添加成分が黄色に着色してしまうと色純度が大きく低下し、最終的な製品である液晶ディスプレイの再現可能な色領域が大きく狭まることとなる。この色再現領域に対す
30 る要求は液晶ディスプレイの普及とともに近年特に強まってきている。

光硬化技術を応用した分野においては様々な照射波長が用いられているが、紫外線領域の照射波長としては365 nmおよび405 nmが最も良く用いられて
いる。また、メタルハライドランプの340 nmから420 nm領域の連続光等
もよく用いられている。これらの紫外線照射波長に対して、高い重合感度を発現
35 するには、重合性組成物中に含有される重合開始剤や増感剤がこれらの波長領域

に好適な吸収を有することが求められる。しかしながら、この紫外線照射波長領域に好適な吸収を有する公知の材料は400nm付近あるいはそれより長波長側まで吸収を有することが多く、黄色に着色している。逆に、着色の少ない材料はこれらの波長領域に好適な吸収を有さないため重合感度が低い場合が多い。重合性組成物にこのような好適な吸収を有さない材料を使用して高感度化を図るには、重合開始剤や増感剤の添加量を増加しなければならない。そのため、結果的に着色してしまったり、低分子化合物を大量に添加したことで膜特性の低下の原因につながる場合が多い。

従来公知のスルホニウムイオン型重合開始剤は水銀ランプの照射波長である365nmおよび405nmや、メタルハライドランプの照射光である340nmから420nmの連続光の領域に吸収を有さない。そのため、多くの増感剤の中から最適な増感剤を見出して組成比を決定した上で、併用して使用しなければならないという煩雑さがあった。また、ミヒラズケトン、チオキサントン、ケトクマリン等の公知の増感剤は着色している場合が多い。そして、光照射時に使用した増感剤の一部は分解するものの完全には消色することはない。そのため、重合後の組成物の着色は避けられず、先に述べたカラーフィルターに代表される色に対して厳しい管理を行っている用途には好ましくない。

また、分子内にベンゾフェノン構造やクマリン構造、ナフタレン構造、ナフチル基、ベンゾチエニル基あるいはベンゾフリル基を導入したアンモニウムポレートは着色は少ない。また、これらは、増感剤を併用しなくても365nm付近に吸収を有するため重合開始剤として機能しうる。しかし、365nmの吸収は非常に小さく、コストダウンや生産性の向上の観点から、より短時間でより少ない光照射量で硬化し得る高感度な重合性組成物が求められている中であっては、高価なポレート構造を導入している割には実用的な感度として不十分であった。上記問題点をすべて満足した高感度な重合性組成物はこれまで知られておらず、増感剤を併用しなくとも紫外線領域の波長の照射光、特に水銀ランプの365nmあるいは405nmの照射光や、メタルハライドランプの340nmから420nmの照射光領域に対して高い感度を発現し、着色度合いが小さい重合性組成物が求められていた。

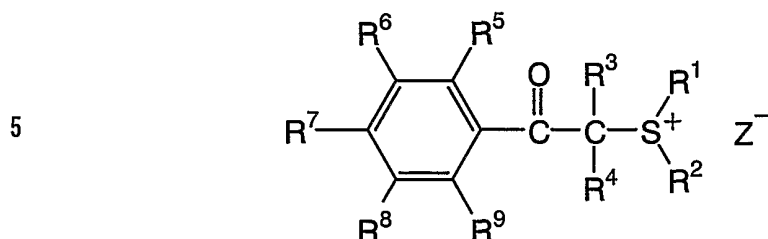
発明の開示

本発明者らは、上記の問題点を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

本発明は、紫外線で重合しうる重合性組成物であって、実質的に紫外線を直接吸収して重合を開始しうる下記一般式(1)で表される重合開始剤(A)とラジ

カル重合性化合物（Ｂ）とを含んでなる重合性組成物である。

一般式（１）



（ただし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子または
10 $-NR^{10}R^{11}$ を表すが、少なくとも１つは、 $-NR^{10}R^{11}$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。 Z^- は任意のアニオンを表す。）

上記アニオン Z^- は、下記一般式（２）で表されるボレートであってもよい。

一般式（２）



（ただし、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は炭素数６～１０の置換基を有していても良い
20 アリール基を、 R^{12} は炭素数６～１０の置換基を有していても良いアリール基または、炭素数１～８の一級アルキル基を表す。）

さらに、本発明は、上記重合性組成物を当該紫外線によって重合させた重合物をも包含する。

さらに、本発明は、上記重合性組成物を当該紫外線によって重合させる重合物
25 の製造方法をも包含する。

本明細書に開示の内容は、２００１年３月１２日に出願された日本国特許出願
２００１－０６７９６８号に包含される主題に関するものであり、参照のために
そのまま本明細書に組み込む。

30 図面の簡単な説明

第１図は、化合物（１）の吸収スペクトルである。

第２図は、化合物（２）の吸収スペクトルである。

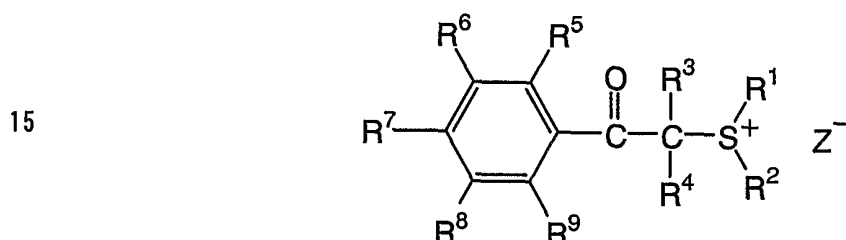
第３図は、実施例１の重合性組成物膜の吸収スペクトルである。

35 発明の好ましい形態

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

まず初めに、本発明の重合開始剤（A）について説明する。本発明の重合開始剤（A）は、一般式（1）に示される構造を有しており、ベンゼン環の水素がアミノ基で置換されたフェナシル基を有するスルホニウムカチオンを含むことを特徴とする。重合開始剤（A）はベンゼン環の水素がアミノ基で置換されたフェナシル基を直接スルホニウムに結合することにより、300 nmから400 nm付近にかけて大きな吸収極大を有する。従って、例えば最もよく用いられる紫外線領域の照射波長である365 nm、さらに構造によっては405 nmに好適な吸収を有するようになる。その結果として、スルホニウムカチオン構造自身が増感剤およびフリーラジカル発生部位として機能しうようになり、非常に高感度な自己増感型重合開始剤として機能すると考えられている。

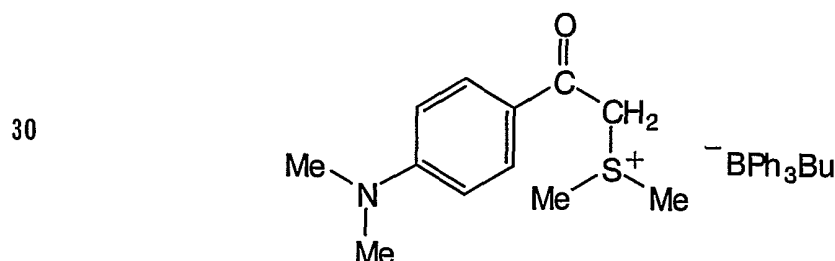
一般式（1）



（ただし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子または
20 $-NR^{10}R^{11}$ を表すが、少なくとも1つは、 $-NR^{10}R^{11}$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。 Z^- は任意のアニオンを表す。）

例えば、重合開始剤（A）として化合物（1）は、アセトニトリル中では353 nmに $\epsilon = 34800$ の吸収極大を有し、365 nmにおいても $\epsilon = 23000$ の大きな吸収を有する。そのため、非常に効率的に光を吸収することができる。
25 第1図に化合物（1）のアセトニトリル中での吸収スペクトルを示した。

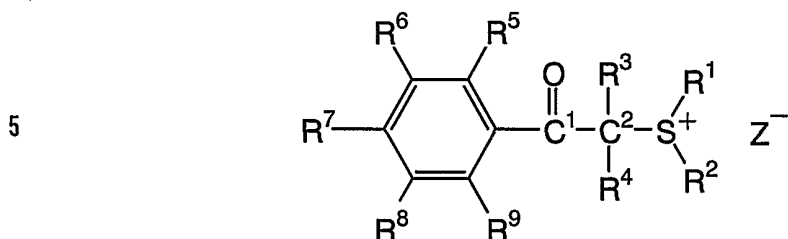
化合物（1）



重合開始剤（A）に対して紫外線領域の光を照射すると、一般式（3）に示した構造中の硫黄原子Sと炭素原子C²の間の結合が、高い選択性を持って効率的
35 に解裂しラジカルを発生すると考えられる。そして、発生したラジカルが、ラジ

カル重合性化合物（Ｂ）を攻撃することにより重合が進行して硬化する。

一般式（３）

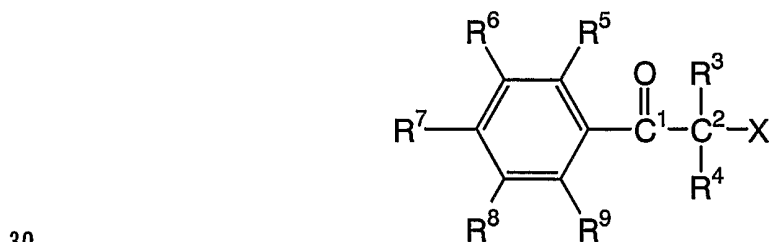


（ただし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子または
10 $-NR^{10}R^{11}$ を表すが、少なくとも1つは、 $-NR^{10}R^{11}$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリー
ル基を表す。 Z^- は任意のアニオンを表す。）

重合開始剤（Ａ）が光分解すると、一般式（４）に示した生成物が重合性組成
物内に生成すると考えられる。一般式（４）中の置換基 X は本発明の重合性組成
15 物に用いる材料の組み合わせにより変化するが、多くの場合、水素原子またはラ
ジカル重合性化合物（Ｂ）により形成された高分子鎖である。一般に、一般式

（４）に示される化合物の300 nmから400 nm付近の吸収極大は、重合開
始剤（Ａ）の吸収極大と比較すると数十nm短波長側に存在する。従って、重合
開始剤（Ａ）に紫外線領域の光を照射してラジカルを発生させると、本発明の重
20 合性組成物の吸収波長が短波長側にシフトすることとなる。例えば水銀ランプの
輝線である365 nmあるいは405 nmに好適な吸収を有する化合物は黄色の
着色を呈することが多い。本発明の重合開始剤（Ａ）も黄色の着色を呈する場合
があるが、光照射後は着色度合いが大きく減少してほぼ無色に変化することが可
能である。

25 一般式（４）



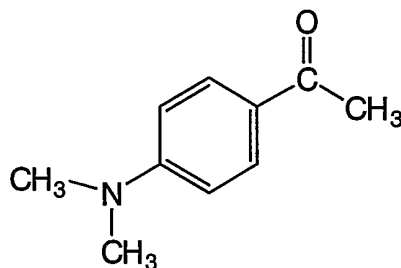
（ただし、 X は水素原子またはラジカル重合性化合物（Ｂ）が重合することによ
り形成された高分子鎖を表す。）

化合物（１）が光分解することにより生成する化合物の例として、化合物
（２）の、アセトニトリル中での吸収スペクトルを第２図に示した。化合物
35 （２）は330 nmに $\epsilon = 30100$ の吸収極大を有する。そのため、化合物

(1)と比較すると、スペクトル全体が大きく短波長シフトしていることがわかる。

化合物(2)

5



また、化合物(1)の吸収極大である353nmの吸収は、光照射後に生成すると考えられる化合物(2)において大きく減少し、そのかわりに透過率が上昇していることがわかる。本発明の重合性組成物はこのような効率的な褪色機能も有している。そのため、透過率の観点から不利と考えられる重合開始剤(A)の添加量が多い系や、膜厚の厚い系にも好適に使用することが可能である。

一般式(1)中の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 について説明する。一般式(1)中の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素原子、アルキル基およびアリール基から選ばれる置換基を表す。これらの置換基を適当に選択することにより、重合開始剤(A)の溶解度や熱安定性を調節することが可能である。

上記のアルキル基の例としては、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、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基等の直鎖または分岐したアルキル基や脂環式のアルキル基をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

上記のアリール基の例としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

これらのアルキル基やアリール基は、さらに他の置換基で置換されていても良く、例えばクロロメチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、シアノメチル基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、ベンジル基、フェナシル基等の置換アルキル基や、*o*-クロロフェニル基、*m*-フルオロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基等の置換アリール基が挙げられる。これらは、一般式(1)中の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 におけるアルキル基やアリール基の範疇に含まれる。この中で、置換基 R^1 および R^2 の好ましいアルキル基やアリール基としては、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、ドデシル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、ベンジル基、フェナシ

ル基をあげることができる。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して選択される。なお、置換基 R^1 と R^2 にアルキル基を使用する場合、それらは互いに該アルキル基の一部で共有結合し、環構造を形成していてもよい。このような構造の例としてはテトラヒドロチオフェン構造や、チオモルフォリン構造を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

次に一般式 (1) 中の置換基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 について説明する。置換基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、少なくとも一つが $-NR^{10}R^{11}$ で示されるアミノ基であり、該アミノ基以外の置換基は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基またはハロゲン原子から選ばれる置換基を表す。これらの置換基を適当に選択することにより、重合開始剤 (A) の吸収波長、溶解度を調整することが可能である。

上記のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子をあげることができる。

上記のアルキル基の例としては、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、sec-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらアルキル基がさらに他の置換基で置換されていても良く、例えばクロロメチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の置換アルキル基が挙げられる。これらも、置換基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 のうち、アミノ基以外の置換基に使用可能なアルキル基の範疇に含まれる。この中で特に好ましい置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基をあげることができる。

上記のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

上記のアシルオキシ基の例としては、アセトキシ基、エタノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等があげられるがこれらに限定されるものではない。

置換基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 の、それぞれの置換基は同一である必要はなく、上記した置換基を任意に組み合わせて用いることができる。また、複数の置換基が一部分で結合して環構造を形成していてもよい。置換基 R^5 および R^9 は置換基 R^1 または R^2 あるいは硫黄原子と結合して環構造を形成することが可能である。このような構造としては、3-オキシジヒドロベンゾチオフェン構造

や、イソチオクロマノン構造を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 のうちの少なくとも1つが $-NR^{10}R^{11}$ であるが、最も適当な光の吸収特性を与えるという理由から $-NR^{10}R^{11}$ は1つであるものが好適に用いられる。

- 5 次に $-NR^{10}R^{11}$ 中の置換基 R^{10} と R^{11} について説明する。 $-NR^{10}R^{11}$ 中の置換基 R^{10} および R^{11} は水素原子、アルキル基またはアリール基から選ばれる置換基を表す。

上記のアルキル基の例としては、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、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル
10 基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基等の直鎖または分岐したアルキル基や脂環式のアルキル基をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

上記のアリール基の例としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 5-キシリル基、1-ナフチル基、2
15 -ナフチル基等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

これらのアルキル基やアリール基は、さらに他の置換基で置換されていても良く、例えばクロロメチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、シアノメチル基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、ベンジル基、フェナシル基等の置換アルキル基や、*o*-クロロフェニル基、*m*-フルオロフェニル基、*p*-シアノ
20 フェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基等の置換アリール基が挙げられる。これらも、 $-NR^{10}R^{11}$ 中の置換基 R^{10} および R^{11} におけるアルキル基やアリール基の範疇に含まれる。この中で、置換基 R^{10} および R^{11} の好ましいアルキル基としては、光の吸収特性と溶解度が良好という理由からメチル基、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、ベンジル基、フェナシル基を
25 あげることができる。

置換基 R^{10} および R^{11} は同一である必要は無く、水素原子あるいは上記した置換基を任意に組み合わせて使用することが可能であるが、置換基 R^{10} および R^{11} ともにアルキル基の場合は光に対する感度が良好であるため、特に好ましい。

また、 $-NR^{10}R^{11}$ 中の置換基 R^{10} と R^{11} に水素原子以外を使用する場合、それらは互いに該アルキル基の一部分で共有結合し、環構造を形成していてもよい。
30 また、環構造を形成する場合、その環を形成する原子として酸素、硫黄、窒素原子等のヘテロ原子を用いることも可能である。このようなアミノ基の例としてはモルフォリノ基、チオモルフォリノ基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

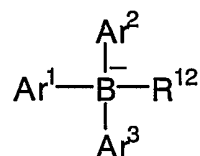
- 35 次に、一般式(1)におけるアニオン Z^- について説明する。一般式(1)中

のアニオン Z^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_3^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $CH_3SO_3^-$ 等の求核性アニオンがあげられる。また、p-トルエンスルホン酸や
 p-ドデシルベンゼンスルホン酸に代表されるアルキルベンゼンスルホン酸イオンも、アニオン Z^- として使用することが可能である。さらに、 BF_4^- 、 PF_6^- 、
 5 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3(CF_2)_3SO_3^-$ 等の非求核性アニオンもアニオン Z^- として用いることができる。また、アルキル基またはアリール
 基で置換されたボレートアニオンも、本発明のアニオン Z^- の範疇に含まれる。
 本発明の重合性組成物が親油性の場合には、上述の非求核性アニオンを持った重
 合開始剤(A)を用いることが好ましいが、特にこれらのアニオンに限定される
 10 ことはない。

さらに、一般式(1)のアニオン Z^- が下記一般式(2)で表されるボレート
 アニオンの場合、上述のスルホニウムカチオン部位のみならずボレートアニオン
 も分解してフリーラジカルを発生するため、より一層の高い感度を示す。

一般式(2)

15



(ただし、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は炭素数6~10の置換基を有していても良
 いアリール基を、 R^{12} は炭素数6~10の置換基を有していても良いアリール基また
 20 は、炭素数1~8の一級アルキル基を表す。)

上記の炭素数6~10の置換基を有していても良いアリール基としては、フェニル
 基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-
 キシリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基に加え、o-ク
 ロロフェニル基、m-フルオロフェニル基、p-シアノフェニル基、p-メトキ
 25 シフェニル基等の置換アリール基があげられる。この内好ましいものとしては、
 フェニル基、o-トリル基、p-トリル基、m-フルオロフェニル基があげられ
 る。

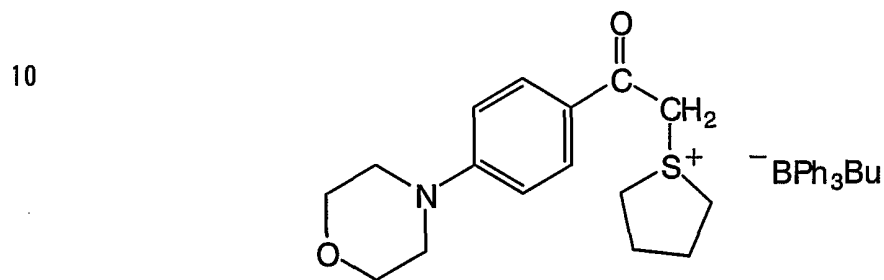
上記の炭素数6~10の置換基を有していても良いアリール基としては、上述の置
 換基 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 で表される炭素数6~10の置換基を有してても良
 30 いアリール基と同じものをあげることができるが、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 と R^{12}
 とは必ずしも同じものでなくても構わない。

上記の炭素数1~8の一級アルキル基としては、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、ペンチル基、イソペンチル基、
 ヘキシル基、オクチル基等をあげることができる。一般式(2)の置換基の組み
 35 合わせとしては、 R^{12} が炭素数1~8の一級アルキル基の場合の方が、炭素数6

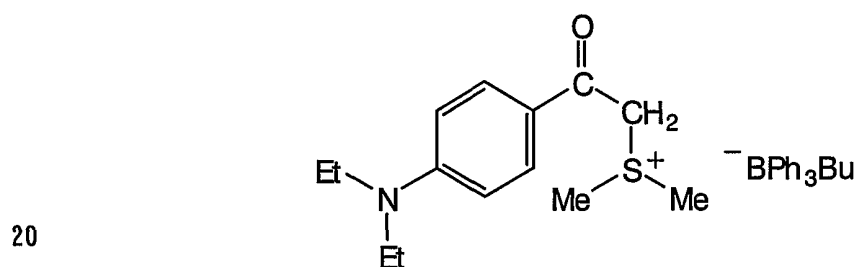
～10の置換基を有しても良いアリール基の場合よりも感度的に優れているため好ましい。これらの置換基を適当に選択することにより、重合開始剤(A)の結晶性や感度を調節することが可能である。

以上述べた本発明の重合開始剤(A)として特に好ましい具体例としては、先に述べた化合物(1)の他に、下記の化合物(3)～化合物(25)をあげることができる(ただし、Meはメチル基、Etはエチル基、Buはブチル基、Hexはヘキシル基、Phはフェニル基を表す)。

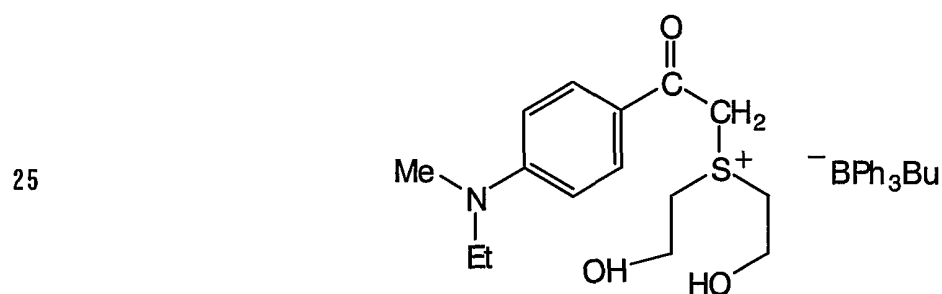
化合物(3)



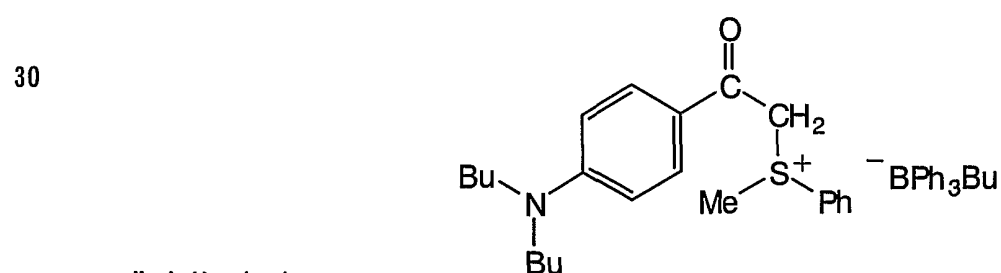
15 化合物(4)



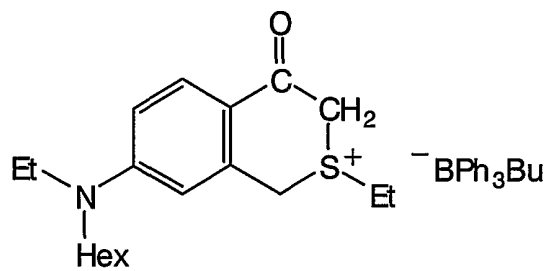
化合物(5)



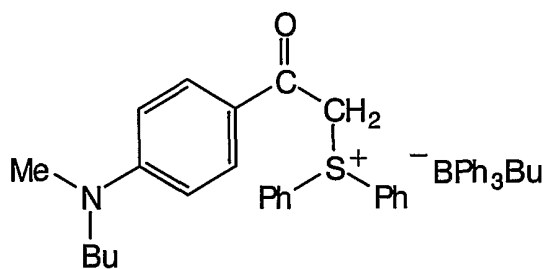
化合物(6)



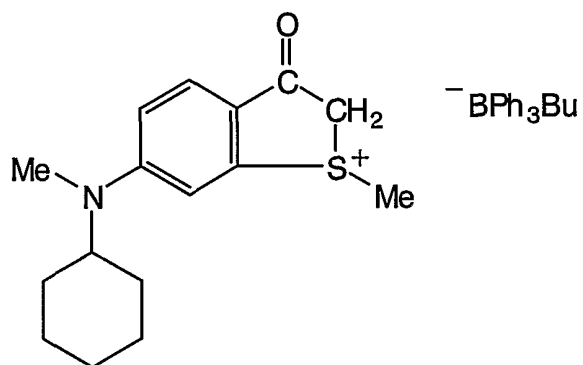
化合物(7)



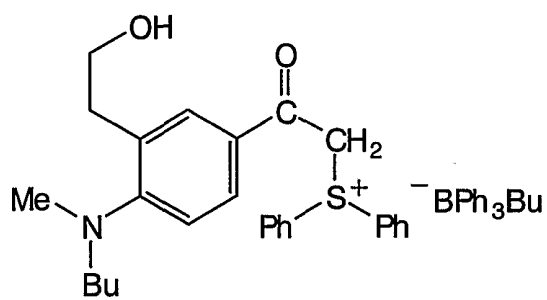
化合物 (8)



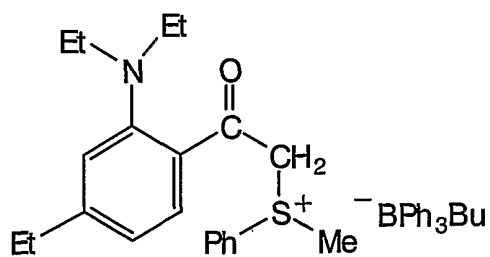
化合物 (9)



化合物 (10)

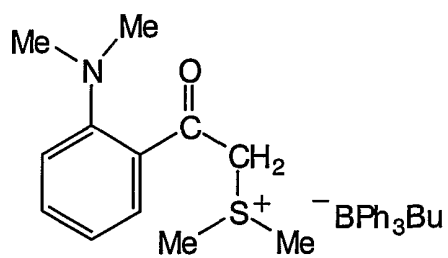


化合物 (11)



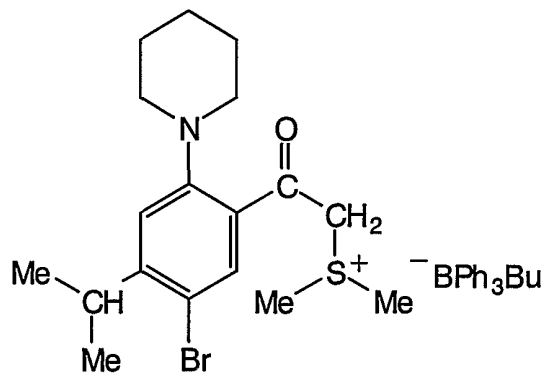
化合物 (12)

5



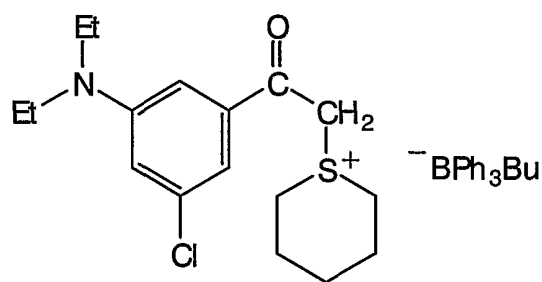
化合物 (13)

10



化合物 (14)

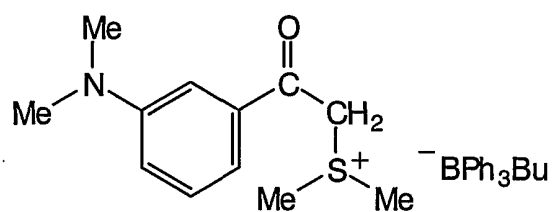
15



20

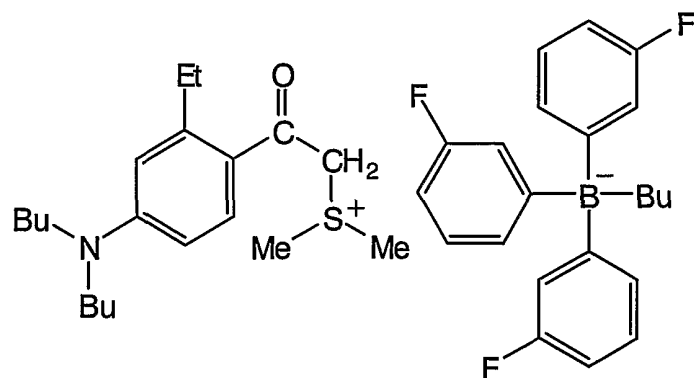
化合物 (15)

25



化合物 (16)

30

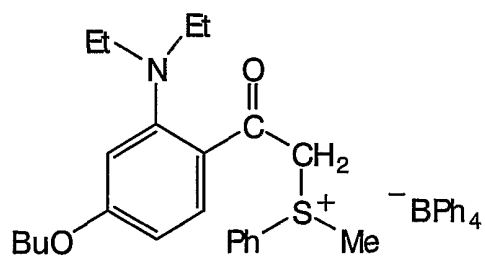


35

化合物 (17)

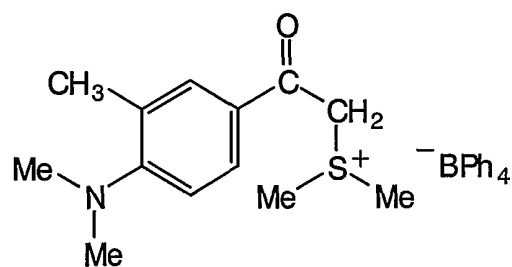
5

化合物 (18)



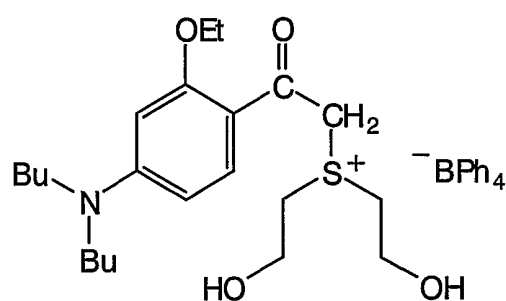
10

化合物 (19)



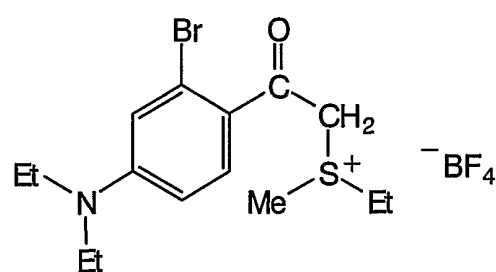
15

化合物 (20)



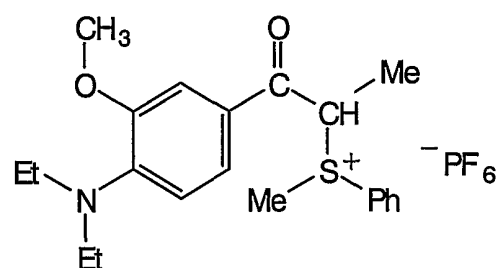
20

化合物 (21)

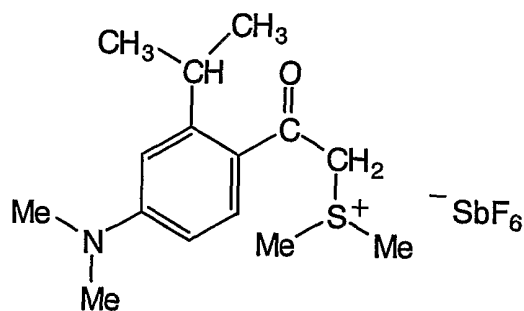


30

化合物 (22)

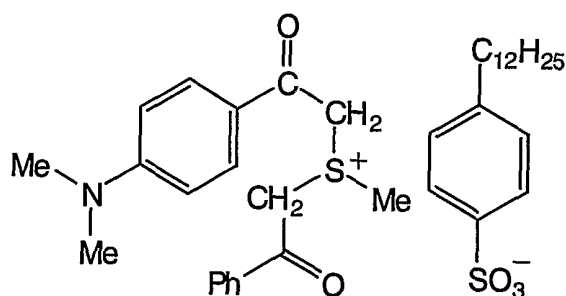


5



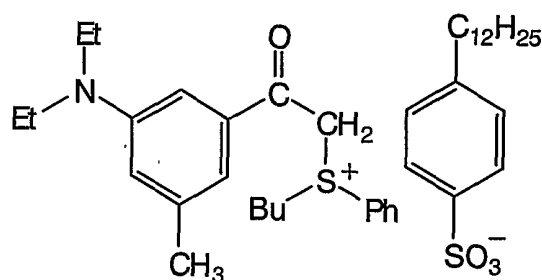
化合物 (23)

10



化合物 (24)

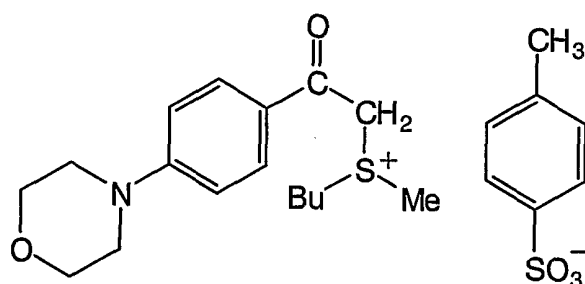
15



20

化合物 (25)

25



つぎに、本発明に用いるラジカル重合性化合物 (B) について説明する。本発明におけるラジカル重合性化合物 (B) とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を少なくとも一つ以上を有する化合物を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体のモノマー、オリゴマーないしポリマーの化学形態を持つものである。

このようなラジカル重合性化合物 (B) の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸およびそれらの塩、エステル、ウレタン、酸アミドや酸無水物があげられ、

さらには、アクリロニトリル、スチレン誘導体、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタン等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下に、本発明におけるラジカル重合性化合物（B）の具体例をあげる。

5 アクリレート類の例：

単官能アルキルアクリレート類の例：

- メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート。

単官能含ヒドロキシアクリレート類の例：

- 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

単官能含ハロゲンアクリレート類の例：

- 2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニルアクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチルアクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノール3EO付加アクリレート。

25 単官能含エーテル基アクリレート類の例：

- 2-メトキシエチルアクリレート、1, 3-ブチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、クレジルポリエチレングリコールアクリレート、p-ノニルフェノキシエチルアクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリ

レート、グリシジルアクリレート。

単官能含カルボキシアクリレート類の例：

- 5 β -カルボキシエチルアクリレート、こはく酸モノアクリロイルオキシエチル
エステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロ
イルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルハ
イドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロ
ゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフ
タレート。

その他の単官能アクリレート類の例：

- 10 N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピ
ルアクリレート、モルホリノエチルアクリレート、トリメチルシロキシエチルア
クリレート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、2-ア
クリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性-2-アク
リロイルオキシエチルアシッドホスフェート。
- 15 二官能アクリレート類の例：

- 1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリ
レート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアク
リレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール
200 ジアクリレート、ポリエチレングリコール# 300 ジアクリレート、ポ
20 リエチレングリコール# 400 ジアクリレート、ポリエチレングリコール# 60
0 ジアクリレート、ジプロピレングリコ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、テトラプロピ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# 400 ジアクリレート、ポリプロピレングリコール# 70
0 ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリ
25 コールPO変性ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコール
エステルジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステ
ルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールビス(2-
ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル)エーテル、1, 9-ノナンジ
オールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリ
30 トールジアクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジアクリレート
モノベンゾエート、ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノール
Aジアクリレート、PO変性ビスフェノールAジアクリレート、水素化ビスフェ
ノールAジアクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、P
O変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレー
35 ト、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、PO変性ビスフェノールFジア

クリレート、EO変性テトラブプロモビスフェノールAジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート。三官能アクリレート類の例：

- グリセリンPO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性 ϵ -カプロラクトン変性トリアクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレートトリプロピオネート。

- 10 四官能以上のアクリレート類の例：

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アクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルテトラアクリレート、トリス（アクリロイルオキシ）ホスフェート。

- 15 メタクリレート類の例：

単官能アルキルメタクリレート類の例：

- メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート。

単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：

- 25 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

- 30 単官能含ハロゲンメタクリレート類の例：

- 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニルメタクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチルメ

タクリレート、2, 4, 6-トリブプロモフェノール3EO付加メタクリレート。
単官能含エーテル基メタクリレート類の例：

2-メトキシエチルメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールメチルエー
テルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレング
5 リコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400メタクリレ
ート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリプロピレ
ングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレ
ート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、2-エチルヘキシルカルビ
10 トールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェノキシエ
チルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノ
キシポリエチレングリコールメタクリレート、クレジルポリエチレングリコール
メタクリレート、p-ノニルフェノキシエチルメタクリレート、p-ノニルフェ
ノキシポリエチレングリコールメタクリレート、グリシジルメタクリレート。

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

15 β -カルボキシエチルメタクリレート、こはく酸モノメタクリロイルオキシエ
チルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート、2-メ
タクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシ
プロピルハイドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルヘキサヒ
20 ドロハイドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルテトラヒドロ
ハイドロゲンフタレート。

その他の単官能メタクリレート類の例：

N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロ
ピルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、トリメチルシロキシエ
チルメタクリレート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェー
25 ト、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変
性-2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート。

二官能メタクリレート類の例：

1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタ
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
30 ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレン
グリコール#200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#300ジメタ
クリレート、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート、ポリエチレン
グリコール#600ジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレ
ート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコール
35 ジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート、ポリ

- プロピレングリコール#700ジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメ
 タクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジメタクリレート、ヒドロキシ
 ピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、ヒドロキシピバ
 リン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジメタクリレー
 5 ト、1, 6-ヘキサンジオールビス(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキ
 シプロピル)エーテル、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、ペンタエリ
 スリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステ
 アレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノベンゾエート、ビスフェ
 ノールAジメタクリレート、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、PO
 10 変性ビスフェノールAジメタクリレート、水素化ビスフェノールAジメタクリレ
 ート、EO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性水素化ビス
 フェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性
 ビスフェノールFジメタクリレート、PO変性ビスフェノールFジメタクリレー
 ト、EO変性テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカ
 15 ンジメチロールジメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジメタクリレート。

三官能メタクリレート類の例：

- グリセリンPO変性トリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタク
 リレート、トリメチロールプロパンEO変性トリメタクリレート、トリメチロー
 ルプロパンPO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリメタクリ
 20 レート、イソシアヌル酸EO変性ε-カプロラクトン変性トリメタクリレート、
 1, 3, 5-トリメタクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ペンタエリス
 リトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレートトリ
 プロピオネート。

四官能以上のメタクリレート類の例：

- 25 ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ
 メタクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレ
 ート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、オリゴエステルテトラメ
 タクリレート、トリス(メタクリロイルオキシ)ホスフェート。

アリレート類の例：

- 30 アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、
 イソシアヌル酸トリアリレート。

酸アミド類の例：

- アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、
 N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-イソ
 35 プロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリルアミド、N-メ

チロールメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N，N－ジメチルメタクリルアミド、N，N－ジエチルメタクリルアミド、N－イソプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルモルホリン。

スチレン類の例：

- 5 スチレン、p－ヒドロキシスチレン、p－クロロスチレン、p－ブロモスチレン、p－メチルスチレン、p－メトキシスチレン、p－t－ブトキシスチレン、p－t－ブトキシカルボニルスチレン、p－t－ブトキシカルボニルオキシスチレン、2，4－ジフェニル－4－メチル－1－ペンテン。

他のビニル化合物の例：

- 10 酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、2－エチルヘキサン酸ビニル、N－ビニルカルバゾール、N－ビニルピロリドン等。

- 上記のラジカル重合性化合物（B）は、以下に示すメーカーの市販品として、
15 容易に入手することができる。例えば、共栄社油脂化学工業（株）社製の「ライトアクリレート」、「ライトエステル」、「エポキシエステル」、「ウレタンアクリレート」および「高機能性オリゴマー」シリーズ、新中村化学（株）社製の「NKエステル」および「NKオリゴ」シリーズ、日立化成工業（株）社製の「ファンクリル」シリーズ、東亜合成化学（株）社製の「アロニックスM」シリーズ、大八化学工業（株）社製の「機能性モノマー」シリーズ、大阪有機化学工業（株）社製の「特殊アクリルモノマー」シリーズ、三菱レイヨン（株）社製の「アクリエステル」および「ダイヤビームオリゴマー」シリーズ、日本化薬（株）社製の「カヤラッド」および「カヤマー」シリーズ、（株）日本触媒社製の「アクリル酸／メタクリル酸エステルモノマー」シリーズ、日本合成化学工業
20 （株）社製の「N I C H I G O－UV 紫光ウレタンアクリレートオリゴマー」シリーズ、信越酢酸ビニル（株）社製の「カルボン酸ビニルエステルモノマー」シリーズ、（株）興人社製の「機能性モノマー」シリーズ等があげられる。

また以下に示す環状化合物もラジカル重合性化合物（B）としてあげられる。

三員環化合物の例：

- 30 ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション（J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.）、第17巻、3169頁（1979年）記載のビニルシクロプロパン類、マクロモレキュラー・ケミー・ラピッド・コミュニケーション（Makromol. Chem. Rapid Commun.）、第5巻、63頁（1984年）記載の1－フェニル－2－ビニルシクロプロパン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション（J. Polym. Sci. P
35

olym.Chem.Ed.)、第23巻、1931頁(1985年)およびジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.)、第21巻、4331頁(1983年)記載の2-フェニル-3-ビニルオキシラン類、日本化学会第50春期年会講演予稿集、1564頁
5 (1985年)記載の2,3-ジビニルオキシラン類。

環状ケテンアセタール類の例:

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.)、第20巻、3021頁(1982年)およびジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション
10 (J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.)、第21巻、373頁(1983年)記載の2-メチレン-1,3-ジオキセパン、ポリマー・プレプレプリント(Polym.Preprints)、第34巻、152頁(1985年)記載のジオキソラン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.)、第20巻、361頁(1982年)、マクロモレキ
15 ュラー・ケミー(Makromol.Chem.)、第183巻、1913頁(1982年)およびマクロモレキュラー・ケミー(Makromol.Chem.)、第186巻、1543頁(1985年)記載の2-メチレン-4-フェニル-1,3-ジオキセパン、マクロモレキュルズ(Macromolecules)、第15巻、1711頁(1982年)記載の4,7-ジメチル-2-メチレン-1,3-ジオキセパン、ポリマー・プレ
20 プレプリント(Polym.Preprints)、第34巻、154頁(1985年)記載の5,6-ベンゾ-2-メチレン-1,3-ジオセパン。

さらに、ラジカル重合性化合物(B)は、以下に示す文献に記載のものもあげることができる。例えば、山下晋三ら編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年、大成社)や加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」、(1985年、高分子刊行会)、ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)、赤松清編、「新・感光性樹脂の実際技術」、(1987年、シーエムシー)、遠藤剛編、「熱硬化性高分子の精密化」、(1986年、シーエムシー)、滝山榮一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)があげられる。
25

さらに本発明の重合性組成物は、フォトレジスト材料として画像形成用に用いるなどの目的のために下記に示すカルボキシル基含有ポリマー(C)を添加して用いてもよい。ここでカルボキシル基含有ポリマー(C)とは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル[以下、(メタ)アクリル酸エステルと略記する]とアクリル酸との共重合体、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。これら
35

の共重合体は単独であるいは２種以上混合しても差し支えない。

ここで（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタ
5 クリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート
等が挙げられる。

また、（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとしては、テトラヒドリフルフリルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、２，２，２－トリフルオ
10 ロエチルアクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルアクリレート、
テトラヒドリフルフリルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、
グリシジルメタクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート、
アクリルアミド、スチレン等が挙げられる。

本発明のラジカル重合性化合物（Ｂ）は、ただ一種のみ用いても、所望とする
15 特性を向上するために任意の比率で二種以上混合したものを用いても構わない。
また本発明の重合開始剤（Ａ）は、ラジカル重合性化合物（Ｂ）１００重量部
に対して０．０１から２０重量部の範囲で用いるのが好ましく、さらに、良好な特
性を有する重合物を得るという観点から０．１から１０重量部の範囲で用いるの
がより好ましい。重合開始剤（Ａ）が０．０１重量部より少ない場合は、充分な
20 重合が進行しない傾向にあり、また、２０重量部より多い場合は生成した重合物
の強度などの特性が低下する傾向にある。

またカルボキシル基含有ポリマー（Ｃ）は、ラジカル重合性化合物（Ｂ）１０
０重量部に対して２０から５００重量部の範囲で用いるのが好ましく、フォトレ
ジスト材料などとして使用する場合には５０から１５０重量部の範囲で用いるの
25 がより好ましい。カルボキシル基含有ポリマー（Ｃ）が上記の範囲外であると、
良好な画像パターンが得えない傾向にある。

本発明の重合性組成物は、有機高分子重合体等のバインダーと混合し、ガラス
板やアルミニウム板、その他の金属板、ポリエチレンテレフタレートやポリエチ
レン等のポリマーフィルムに塗布して使用することが可能である。

30 上記のバインダーとしては、ポリアクリレート類、ポリ－ α －アルキルアクリ
レート類、ポリアミド類、ポリビニルアセタール類、ポリホルムアルデヒド類、
ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリビニルエステル類
等の重合体、共重合体があげられる。さらに具体的には、ポリメタクリレート、
ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾー
35 ル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ノ

ポラック樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂その他、赤松清監修、「新・感光性樹脂の実際技術」、(シーエムシー、1987年)や「10188の化学商品」、657～767頁(化学工業日報社、1988年)記載の業界公知の有機高分子重合体があげられる。

- 5 本発明の重合性組成物は、粘度調整をはじめとする塗工適正の向上等を目的として、必要に応じて溶媒を添加して使用することも可能である。本発明の重合性組成物に添加して使用することのできる溶媒は特に限定されず、本発明の重合性組成物と均一に混合することのできる溶媒であればいかなるものも使用可能である。例えば、アルコール系、ケトン系、エステル系、芳香族系、炭化水素系、ハ
10 ロゲン化炭化水素系等の公知の溶媒等があげられるが、例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸イソアミル、酢酸ブチルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- また、本発明の重合性組成物は他の増感剤を用いなくとも十分な感度を有して
15 いるが、さらに感度向上や硬化後の膜特性を向上させる目的で、増感剤や他の光重合開始剤と併用することが可能である。上記の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、クマリン
20 1、クマリン338、クマリン102等のクマリン類、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)等のケトクマリン類、さらにチバスペシャリテーケミカルズ光重合開始剤総合カタログ(1997年発行)記載のイルガキュアー651、イルガキュアー184、ダロキュアー1173、イルガキュアー500、イルガキュアー1000、イルガキュアー2959、イルガキュアー90
25 7、イルガキュアー369、イルガキュアー1700、イルガキュアー149、イルガキュアー1800、イルガキュアー1850、イルガキュアー819、イルガキュアー784、イルガキュアー261があげられるが、これらに限定されない。

- また、特公昭59-1281号公報、特公昭61-9621号公報ならびに特
30 開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体、米国特許第2848328号、特公昭36-22062号公報、特公昭37-13109号公報、特公昭38-18015号公報ならびに特公昭45-9610号公報記載のオルト-キノンジアジド類、特公昭55-39162号公報、特開昭59-140203号な公報らびにMacromolecules誌、第10巻、第1307頁(1977年、米国化学会発行)記載のヨードニウム化合物をはじめとする各種オニウム化合物、特開
35

昭59-142205号公報記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109851号公報、ヨーロッパ特許第126712号、Journal of Imaging Science誌、第30巻、第174頁（1986年）記載の金属アレン錯体、特開昭61-151197号公報記載のチタノセン類、特開昭55-127550公報号ならびに特開昭60-202437号公報記載の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等も併用可能な光重合開始剤としてあげることができる。

10 また、本発明の重合性組成物は保存時の重合を防止する目的で熱重合防止剤を添加することが可能である。上記の熱重合防止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル置換ハイドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等をあげることができるが、これらに限定されない。これらの熱重合防止剤は、ラジカル重合性化合物（B）100
15 重量部に対して0.001から5重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

また、本発明の重合性組成物はさらに重合を促進する目的で、アミンやチオール、ジスルフィド等に代表される重合促進剤や連鎖移動触媒を添加することが可能である。上記の重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、N-フェニルグリシン、トリエタノールアミン、N, N-ジエチルアニリン等のアミン
20 類、米国特許第4414312号や特開昭64-13144号公報記載のチオール類、特開平2-291561号公報記載のジスルフィド類、英国特許第3558322号や特開昭64-17048号公報記載のチオン類、特開平2-291560号公報記載のo-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類があげられるが、これらに限定されない。

25 本発明の重合性組成物はさらに目的に応じて、染料や有機顔料、無機顔料、ホスフィンやホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤、還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、着色剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、色素前駆体、紫外線吸収剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体、希釈を目的とした有機溶剤等と混合して使用しても良い。

30 故に、バインダーその他とともに基板上に塗布してインキ、刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、ホログラム材料等の感光材料やマイクロカプセル等の各種記録媒体、さらには接着剤、粘着剤、粘接着剤、封止剤および各種塗料に応用することが可能である。本発明の重合性組成物を基材上に塗布して使用する場合、膜厚は任意の厚みに設定することが可能である。

35 本発明の重合性組成物を硬化させるために用いる紫外線光源としては公知のい

かなる光源も使用可能である。光源の例としては、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、各種レーザー等が挙げられる。特に本発明の重合開始剤（Ａ）が好適な吸収を有する 300 nm から 400 nm 付近の領域に照射波長を有する光源を用いることが好ましい。また、光照射に際しては、公知のフィルターを使用して波長を選択したり照射エネルギー量を適当に調節することも可能である。

（作用）

本発明の重合開始剤（Ａ）は、紫外線領域の照射光に対して鋭敏なラジカル重合開始剤として機能する。また、重合開始剤（Ａ）は光照射前は黄色味を呈していても、光分解後には着色度合いが大きく低下してほとんど無色に変化する特徴を有している。その反応メカニズムについては以下のように考えられる。重合開始剤（Ａ）中のスルホニウム構造はそれ自身が、例えば 365 nm や 405 nm の水銀ランプの輝線やメタルハライドランプの 340 nm から 420 nm の連続光といった照射光領域に好適な吸収を有しているため、増感機能を併せ持った重合開始剤として機能する。すなわち、紫外線で光励起された場合、分子内で効率的な電子移動あるいはエネルギー移動を起こして、非常に速やかに光分解してラジカルを生成することが可能であるため高感度な重合開始剤として機能していると考えられる。重合開始剤（Ａ）中のスルホニウム構造は、これらの紫外線照射光領域に比較的大きな吸収を有するため黄色味に着色することがあるが、この吸収はラジカル発生、すなわち光分解により短波長側にシフトするため、光照射後においては着色度合いが大きく減少し、無色あるいはほぼ無色の重合物を得ることが可能である。また重合開始剤（Ａ）中のスルホニウムイオンは電子受容性が高いため、光励起された際には自身の分解だけでなく、カウンターアニオンが電子供与性を有する場合にはさらに効率的に分解が進行すると考えられる。一般式（１）中のアニオン Z^- が一般式（２）で表されるボレートアニオンの場合には、該ボレートアニオンは電子供与性が高いだけでなく、アニオン自身も分解してフリーラジカルを発生する。したがってこの場合、フリーラジカルは、スルホニウムカチオン、ボレートアニオン双方から発生するため極めて高い感度が得られる。

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例のみに、なんら限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、例中、部とは重量部を示す。まず、実施例に先だって、上述した本発明の重合開始剤（Ａ）の合成例のいくつかを示す。

（合成例１）

化合物（１）の合成

ジメチル(2-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-2-オキシエチル) スルホニウム
ブロマイド (dimethyl (2-(4-N,N-Dimethylaminophenyl)-2-oxoethyl) sulfonium
bromide) 0.99部をイオン交換水100部に溶解せしめ、攪拌しながら、
ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1.0
5 0部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した。生成した
淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(1) 1.24部
を得た。

元素分析 $C_{34}H_{42}BNOS$

理論値 C, 77.99; H, 8.09; N, 2.68; S, 6.12

10 測定値 C, 78.00; H, 8.08; N, 2.69; S, 6.10

(合成例2)

化合物(3)の合成

1-[2-(4-モルホリン-4-イル-フェニル)-2-オキシエチル] テトラヒドロチオフ
ェニウム ブロマイド (1-[2-(4-Morpholin-4-yl-phenyl)-2-oxoethyl] tetrahyd
15 rothiophenium bromide) 1.21部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、
攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylb
orate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下
した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水に
て洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(3) 1.14部を得た。

20 元素分析 $C_{38}H_{46}BN_2O_2S$

理論値 C, 77.14; H, 7.84; N, 2.37; S, 5.42

測定値 C, 77.12; H, 7.84; N, 2.38; S, 5.40

(合成例3)

化合物(4)の合成

25 (2-(4-N,N-ジエチルアミノフェニル)-2-オキシエチル) ジメチルスルホニウムブ
ロマイド ((2-(4-N,N-Diethylaminophenyl)-2-oxoethyl) dimethylsulfonium br
omide) 1.08部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブ
チルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1.00部
を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換
30 水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾
燥し、化合物(4) 1.20部を得た。

元素分析 $C_{36}H_{46}BNOS$

理論値 C, 78.38; H, 8.41; N, 2.54; S, 5.81

測定値 C, 78.30; H, 8.40; N, 2.53; S, 5.77

35 (合成例4)

化合物（５）の合成

ビス(2-ヒドロキシエチル) [2- [4-(N-エチル-N-メチルアミノ)フェニル] -2-オキソエチル] スルホニウムブロマイド (bis(2-hydroxyethyl) [2-[4-(N-ethyl-N-methylamino)phenyl]-2-oxoethyl]sulfonium bromide) 1. 23部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1. 00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物（５）1. 24部を得た。

10 元素分析 $C_{37}H_{48}BN_3O_3S$

理論値 C, 74.36; H, 8.10; N, 2.34; S, 5.37

測定値 C, 74.40; H, 8.12; N, 2.31; S, 5.37

(合成例5)

化合物（６）の合成

15 [2-(4-N,N-ジブチルアミノフェニル)-2-オキソエチル] メチルフェニルスルホニウムブロマイド ([2-(4-N,N-Dibutylaminophenyl)-2-oxoethyl]methylphenyl sulfonium bromide) 1. 47部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1. 00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物（６）1. 28部を得た。

元素分析 $C_{45}H_{56}BNOS$

理論値 C, 80.69; H, 8.43; N, 2.09; S, 4.79

測定値 C, 80.69; H, 8.40; N, 2.10; S, 4.77

25 (合成例6)

化合物（７）の合成

2-エチル-7-(N-エチル-N-ヘキシルアミノ)-4-オキソイソチオクロマニウムブロマイド (2-Ethyl-7-(N-ethyl-N-hexylamino)-4-oxoisothiochromanium bromide) 1. 05部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1. 00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物（７）1. 40部を得た。

元素分析 $C_{41}H_{54}BNOS$

35 理論値 C, 79.46; H, 8.78; N, 2.26; S, 5.17

測定値 C, 79.40; H, 8.71; N, 2.28; S, 5.16

(合成例 7)

化合物 (8) の合成

[2-[4-N-ブチル-N-メチルアミノ)フェニル]-2-オキソエチル] ジフェニルスル
ホニウムブロマイド ([2-[4-(N-Butyl-N-methylamino)phenyl]-2-oxoethyl]dip
henylsulfonium bromide) 1. 54部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、
攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylb
orate) 1. 00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下
した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水に
て洗浄後、減圧下乾燥し、化合物 (8) 1. 14部を得た。

元素分析 C₄₇H₅₂BNOS

理論値 C, 81.84; H, 7.60; N, 2.03; S, 4.65

測定値 C, 81.80; H, 7.54; N, 2.02; S, 4.66

(合成例 8)

化合物 (9) の合成

6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-1-メチル-3-オキソ-2,3-ジヒドロベンゾ
[b] チオフェニウムブロマイド (6-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-1-methyl-
3-oxo-2,3-dihydrobenzo[b]thiophenium bromide) 1. 18部をアセトニトリ
ル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム
(Lithium butyltriphenylborate) 1. 00部を含んだ水溶液100部を、10
分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡
黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物 (9) 1. 21部を
得た。

元素分析 C₃₈H₄₆BNOS

理論値 C, 79.28; H, 8.05; N, 2.43; S, 5.57

測定値 C, 79.23; H, 8.00; N, 2.44; S, 5.50

(合成例 9)

化合物 (10) の合成

[2-[4-N-ブチル-N-メチルアミノ)-3-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-2-オキソ
エチル] ジフェニルスルホニウムブロマイド ([2-[4-(N-Butyl-N-methylamino)
-3-(2-hydroxyethyl)phenyl]-2-oxoethyl]diphenylsulfonium bromide) 1. 6
8部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニ
ルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1. 00部を含んだ水溶液
100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加
えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物

(10) 1. 44部を得た。

元素分析 $C_{49}H_{56}BN_2S$

理論値 C, 80.20; H, 7.69; N, 1.91; S, 4.37

測定値 C, 80.14; H, 7.69; N, 1.92; S, 4.34

5 (合成例10)

化合物(11)の合成

[2-(2-ジエチルアミノ-4-エチルフェニル)-2-オキシエチル]メチルフェニルスルホニウムブロマイド ([2-(2-Diethylamino-4-ethylphenyl)-2-oxoethyl]methylphenylsulfonium bromide) 1.38部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(11) 1.34部を得た。

元素分析 $C_{43}H_{52}BNOS$

15 理論値 C, 80.48; H, 8.17; N, 2.18; S, 5.00

測定値 C, 80.49; H, 8.18; N, 2.12; S, 5.01

(合成例11)

化合物(12)の合成

ジメチル[2-(2-ジメチルアミノフェニル)-2-オキシエチル]スルホニウムブロマイド (dimethyl[2-(2-Dimethylaminophenyl)-2-oxoethyl]sulfonium bromide) 0.99部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(12) 1.25部を得た。

元素分析 $C_{34}H_{42}BNOS$

理論値 C, 77.99; H, 8.09; N, 2.68; S, 6.12

測定値 C, 78.01; H, 8.09; N, 2.68; S, 6.11

(合成例12)

30 化合物(13)の合成

[2-(5-ブロモ-4-イソプロピル-2-ピペリジン-1-イルフェニル)-2-オキシエチル]ジメチルスルホニウムブロマイド ([2-(5-Bromo-4-isopropyl-2-piperidin-1-ylphenyl)-2-oxoethyl]dimethylsulfonium bromide) 1.52部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、1

0 分間かけて 25 °C にて滴下した後、イオン交換水 500 部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物 (13) 1.49 部を得た。

元素分析 $C_{40}H_{51}BBrNOS$

5 理論値 C, 70.17; H, 7.51; N, 2.05; S, 4.68

測定値 C, 70.10; H, 7.58; N, 2.05; S, 4.66

(合成例 13)

化合物 (14) の合成

1-[2-(3-クロロ-5-N,N-ジエチルアミノフェニル)-2-オキシエチル]テトラヒドロ
10 チオピラニウムブロマイド (1-[2-(3-Chloro-5-N,N-diethylaminophenyl)-2-oxoethyl]tetrahydrothiopyranium bromide) 1.33 部をアセトニトリル 100 部に溶解せしめ、攪拌しながら、ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1.00 部を含んだ水溶液 100 部を、10 分間かけて 25 °C にて滴下した後、イオン交換水 500 部を加えた。生成した淡黄色結晶
15 を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物 (14) 1.49 部を得た。

元素分析 $C_{39}H_{49}BCINOS$

理論値 C, 74.81; H, 7.89; N, 2.24; S, 5.12

測定値 C, 74.88; H, 7.89; N, 2.24; S, 5.09

(合成例 14)

20 化合物 (15) の合成

ジメチル[2-(3-N,N-ジメチルアミノフェニル)-2-オキシエチル]スルホニウム
ブロマイド (dimethyl[2-(3-N,N-Dimethylaminophenyl)-2-oxoethyl]sulfonium b
romide) 0.99 部をアセトニトリル 100 部に溶解せしめ、攪拌しながら、
ブチルトリフェニルホウ酸リチウム (Lithium butyltriphenylborate) 1.00
25 部を含んだ水溶液 100 部を、10 分間かけて 25 °C にて滴下した後、イオン交換水 500 部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物 (15) 1.21 部を得た。

元素分析 $C_{34}H_{42}BNOS$

理論値 C, 77.99; H, 8.09; N, 2.68; S, 6.12

30 測定値 C, 77.91; H, 8.02; N, 2.64; S, 6.10

(合成例 15)

化合物 (16) の合成

[2-(4-ジブチルアミノ-2-エチルフェニル)-2-オキシエチル]ジメチルスルホニウ
ムブロマイド ([2-(4-Dibutylamino-2-ethylphenyl)-2-oxoethyl]dimethylsulf
35 onium bromide) 1.15 部をアセトニトリル 100 部に溶解せしめ、攪拌しな

がら、リチウムブチルトリス(3-フルオロフェニル)ボレート (Lithium butyltris(3-fluorophenyl)borate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(16) 0.99部を得た。

5 元素分析 $C_{42}H_{55}BF_3NOS$

理論値 C, 73.13; H, 8.04; N, 2.03; S, 4.65

測定値 C, 73.05; H, 8.06; N, 2.04; S, 4.69

(合成例16)

化合物(17)の合成

- 10 [2-(4-)ブトキシ-2-N,N-ジエチルアミノフェニル)-2-オキシエチル]メチルフェニルスルホニウムブロマイド ([2-(4-Butoxy-2-N,N-diethylaminophenyl)-2-oxoethyl]methylphenylsulfonium bromide) 1.37部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、テトラフェニルホウ酸ナトリウム (Sodium tetraphenylborate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水を500部加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(17) 1.24部を得た。

元素分析 $C_{47}H_{52}BN_2O_2S$

理論値 C, 79.98; H, 7.43; N, 1.98; S, 4.54

測定値 C, 80.00; H, 7.43; N, 1.99; S, 4.50

20 (合成例17)

化合物(18)の合成

- [2-(4-)ジメチルアミノ-3-メチルフェニル)-2-オキシエチル]ジメチルスルホニウムブロマイド ([2-(4-Dimethylamino-3-methylphenyl)-2-oxoethyl]dimethylsulfonium bromide) 0.93部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、テトラフェニルホウ酸ナトリウム (Sodium tetraphenylborate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水を500部加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(18) 1.04部を得た。

元素分析 $C_{37}H_{40}BNOS$

- 30 理論値 C, 79.70; H, 7.23; N, 2.51; S, 5.75

測定値 C, 79.71; H, 7.24; N, 2.52; S, 5.78

(合成例18)

化合物(19)の合成

- 35 [2-(4-)ジブチルアミノ-2-エトキシフェニル)-2-オキシエチル]ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホニウムブロマイド ([2-(4-Dibutylamino-2-ethoxyphenyl)-2-oxoethyl]bis(2-hydroxyethyl)sulfonium bromide)

5 xoethyl] bis(2-hydroxyethyl)sulfonium bromide) 1.44部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、テトラフェニルホウ酸ナトリウム (Sodium tetraphenylborate) 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水を500部加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(19) 1.04部を得た。

元素分析 $C_{46}H_{58}BN_4O_4S$

理論値 C, 75.49; H, 7.99; N, 1.91; S, 4.38

測定値 C, 75.44; H, 7.98; N, 1.92; S, 4.34

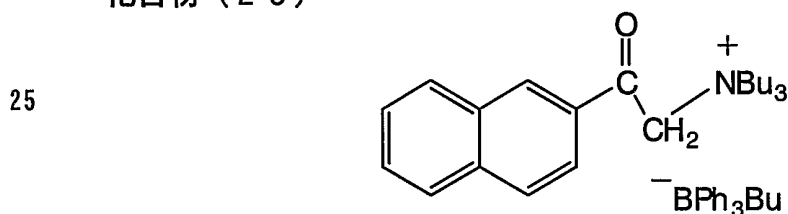
(実施例1～実施例15および比較例1～比較例15)

10 重合開始剤(A) 6部、ラジカル重合性化合物(B)としてペンタエリスリトールトリアクリレート100部、溶剤としてシクロヘキサノン1600部および増感剤0部または3部からなる重合性組成物を第1表に示す組成にて配合し、塗工液を調製した。

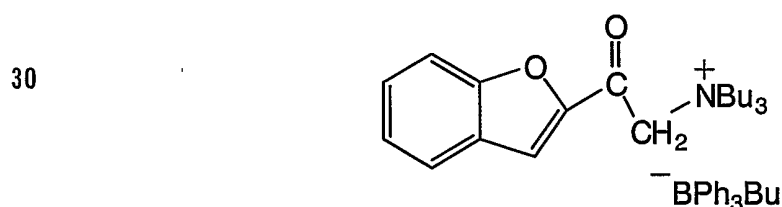
この塗工液をスピンコーターを用いてガラス板に塗工し、60℃で10分間乾燥した。乾燥により溶媒を除去した後の膜厚は約1.5 μm であった。この塗工物の塗工面に25 μm のPETフィルムを密着させて重合性組成物のサンプルを作成した。このサンプルに対して、350～380 nmの光を選択的に透過するバンドパスフィルターを通して高圧水銀ランプの光を照射することにより5 mJ / cm^2 のエネルギーを与えた。

20 光照射後における重合性組成物の膜のタックと、光照射前後における重合性組成物の膜の色味を評価した結果について第1表に示した。比較例に使用した重合開始剤および増感剤は以下に示す構造を有する。

化合物(26)

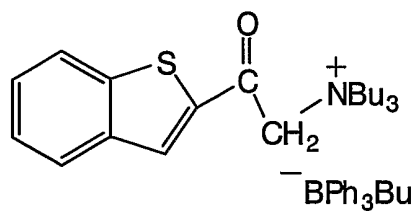


化合物(27)



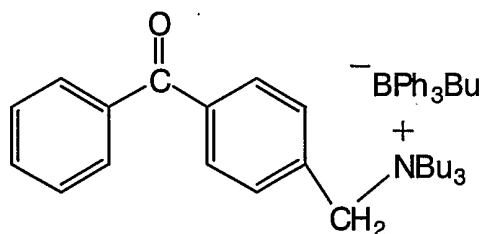
化合物(28)

5 化合物 (29)



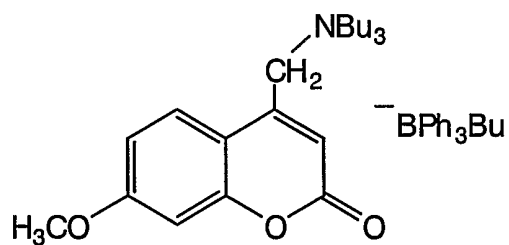
10

化合物 (30)



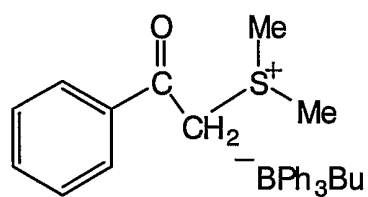
15

化合物 (31)



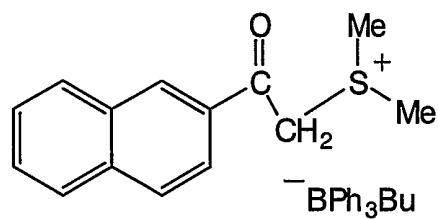
20

化合物 (32)



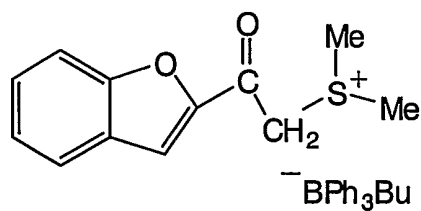
25

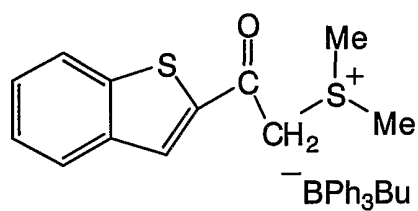
化合物 (33)



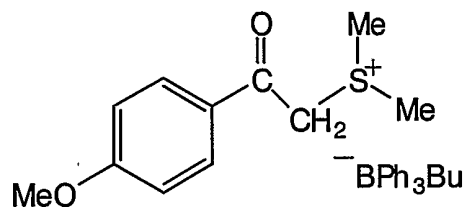
30

化合物 (34)

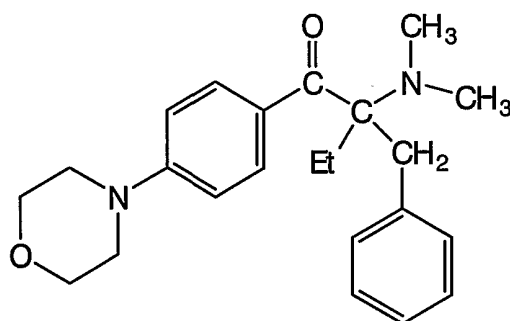




5 化合物 (35)

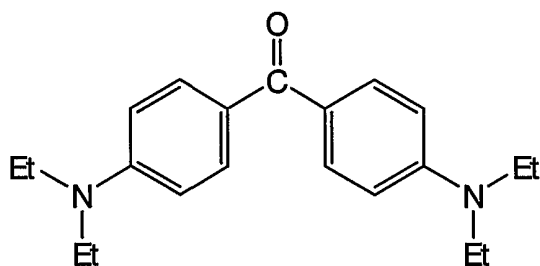


10 化合物 (36)



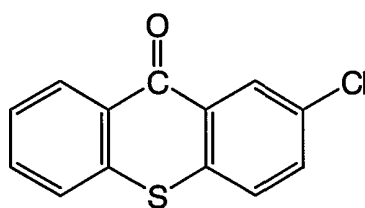
15

化合物 (37)



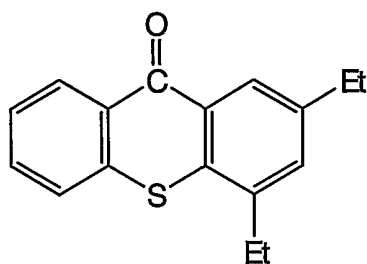
20

化合物 (38)



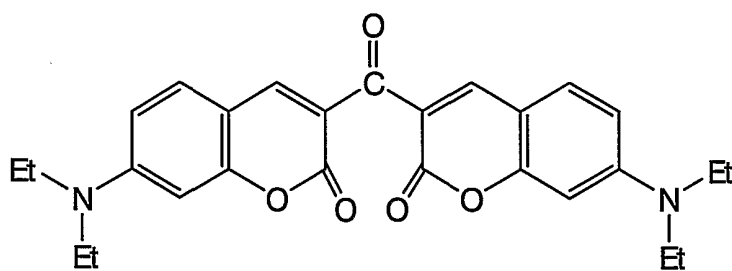
25

化合物 (39)



30

化合物 (40)



5

第1表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	光照射後の タック	膜の色	
				光照射前	光照射後
実施例 1	化合物(1)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 2	化合物(3)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 3	化合物(4)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 4	化合物(5)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 5	化合物(6)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 6	化合物(7)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 7	化合物(8)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 8	化合物(9)	なし	○	淡黄色	無色
実施例 9	化合物(10)	なし	○	淡黄色	無色
実施例10	化合物(11)	なし	○	淡黄色	無色
実施例11	化合物(12)	なし	○	淡黄色	無色
実施例12	化合物(13)	なし	○	淡黄色	無色
実施例13	化合物(14)	なし	○	淡黄色	無色
実施例14	化合物(15)	なし	○	淡黄色	無色
実施例15	化合物(16)	なし	○	淡黄色	無色
比較例 1	化合物(26)	なし	×	無色	無色
比較例 2	化合物(27)	なし	×	無色	無色
比較例 3	化合物(28)	なし	×	無色	無色
比較例 4	化合物(29)	なし	×	無色	無色
比較例 5	化合物(30)	なし	×	無色	無色
比較例 6	化合物(31)	なし	×	無色	無色
比較例 7	化合物(32)	なし	×	無色	無色
比較例 8	化合物(33)	なし	×	無色	無色
比較例 9	化合物(34)	なし	×	無色	無色
比較例10	化合物(35)	なし	×	無色	無色
比較例11	化合物(36)	なし	×	無色	無色
比較例12	化合物(31)	化合物(37)	△	黄色	黄色
比較例13	化合物(31)	化合物(38)	△	黄色	黄色
比較例14	化合物(31)	化合物(39)	△	黄色	黄色
比較例15	化合物(31)	化合物(40)	△	濃い黄色	濃い黄色

*タックの評価 ○:なし、若干タックがある:△、タックがある:×

実施例 1 の重合性組成部の膜は光照射前は極薄い黄色みを呈していたが光照射後には、完全に無色になっていた。実施例 1 の重合性組成物の膜の吸収スペクトルおよび、光照射後の硬化した該重合性組成物の吸収スペクトルを第 3 図に示した。実施例 1 の重合性組成物の膜は 365 nm 付近に非常に大きな吸収極大を有しており 400 nm 付近にも若干の吸収を有していた。しかし、光照射後においては吸収極大が短波長側にシフトし、400 nm 付近の吸収が完全に消失していることが確認された。

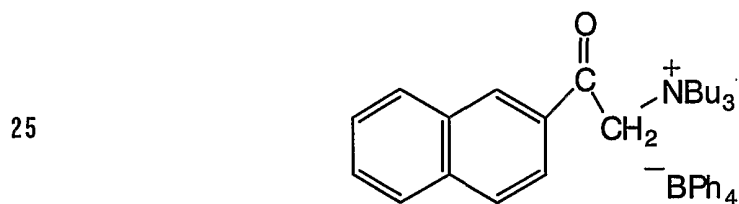
(実施例 16 ～ 実施例 18 および 比較例 16 ～ 比較例 25)

重合開始剤 (A) 6 部、ラジカル重合性化合物 (B) としてペンタエリスリトールトリアクリレート 100 部、溶剤としてシクロヘキサノン 1600 部および増感剤 0 部または 3 部からなる重合性組成物を第 2 表に示す組成にて配合し、塗工液を調製した。

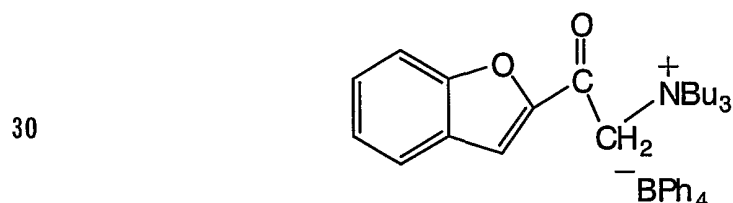
この塗工液をスピンコーターを用いてガラス板に塗工し、60℃で10分間乾燥した。乾燥により溶媒を除去した後の膜厚は約 1.5 μm であった。この塗工物の塗工面に 25 μm の PET フィルムを密着させて重合性組成物のサンプルを作成した。このサンプルに対して、350～380 nm の光を選択的に透過するバンドパスフィルターを通して高圧水銀ランプの光を照射することにより 40 mJ / cm² のエネルギーを与えた。

光照射後における重合性組成物膜のタックと、光照射前後における重合性組成物の膜の色味を評価した結果についても第 2 表に示した。比較例に使用した重合開始剤は以下に示す構造を有する。

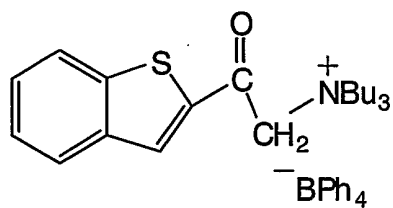
化合物 (41)



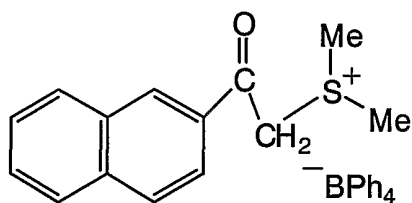
化合物 (42)



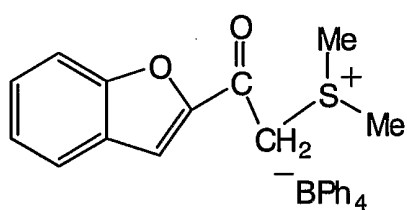
化合物 (43)



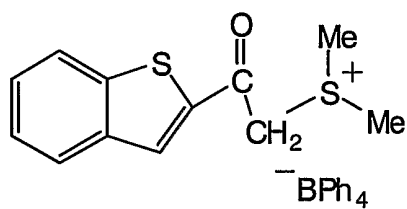
5 化合物 (4 4)



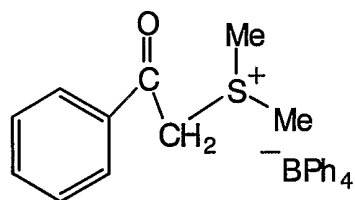
10 化合物 (4 5)



15 化合物 (4 6)



20 化合物 (4 7)



25

第2表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	光照射後の タック	膜の色	
				光照射前	光照射後
実施例16	化合物(17)	なし	○	淡黄色	無色
実施例17	化合物(18)	なし	○	淡黄色	無色
実施例18	化合物(19)	なし	○	淡黄色	無色
比較例16	化合物(41)	なし	△	無色	無色
比較例17	化合物(42)	なし	△	無色	無色
比較例18	化合物(43)	なし	×	無色	無色
比較例19	化合物(44)	なし	△	無色	無色
比較例20	化合物(45)	なし	△	無色	無色
比較例21	化合物(46)	なし	△	無色	無色
比較例22	化合物(47)	なし	×	無色	無色
比較例23	化合物(47)	化合物(38)	○	黄色	黄色
比較例24	化合物(47)	化合物(39)	△	黄色	黄色
比較例25	化合物(47)	化合物(40)	△	濃い黄色	濃い黄色

*タックの評価 ○:なし、若干タックがある:△、タックがある:×

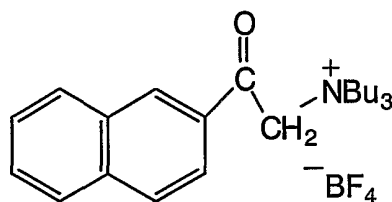
(実施例 19～実施例 24 および比較例 26～比較例 35)

重合開始剤 (A) 6 部、ラジカル重合性化合物 (B) としてペンタエリスリトールトリアクリレート 100 部、溶剤としてシクロヘキサノン 1600 部および増感剤 0 部または 3 部からなる重合性組成物を第 3 表に示す組成にて配合し、塗工液を調製した。

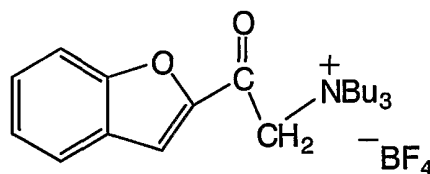
この塗工液をスピンコーターを用いてガラス板に塗工し、60℃で10分間乾燥した。乾燥により溶媒を除去した後の膜厚は約1.5μmであった。この塗工物の塗工面に25μmのPETフィルムを密着させて重合性組成物のサンプルを作成した。このサンプルに対して、350～380nmの光を選択的に透過するバンドパスフィルターを通して高圧水銀ランプの光を照射することにより70mJ/cm²のエネルギーを与えた。

光照射後における重合性組成物の膜のタックと、光照射前後における重合性組成物の膜の色味を評価した結果についても第3表に示した。比較例に使用した重合開始剤は以下に示す構造を有する。

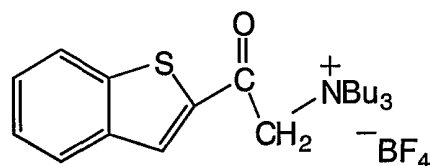
15 化合物 (48)



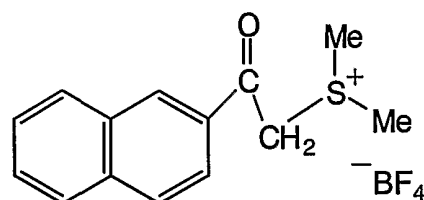
20 化合物 (49)



25 化合物 (50)

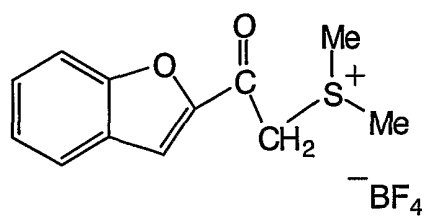


30 化合物 (51)

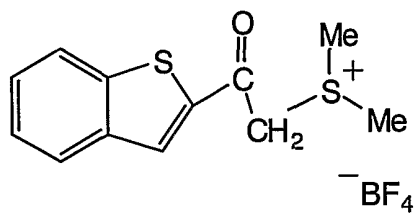


35 化合物 (52)

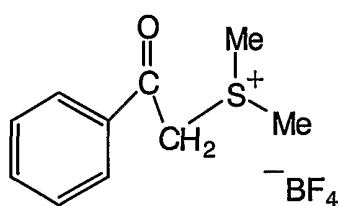
5 化合物 (5 3)



10 化合物 (5 4)



15



第3表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	光照射後の タック	膜の色	
				光照射前	光照射後
実施例19	化合物(20)	なし	○	淡黄色	無色
実施例20	化合物(21)	なし	○	淡黄色	無色
実施例21	化合物(22)	なし	○	淡黄色	無色
実施例22	化合物(23)	なし	○	淡黄色	無色
実施例23	化合物(24)	なし	○	淡黄色	無色
実施例24	化合物(25)	なし	○	淡黄色	無色
比較例26	化合物(48)	なし	×	無色	無色
比較例27	化合物(49)	なし	×	無色	無色
比較例28	化合物(50)	なし	×	無色	無色
比較例29	化合物(51)	なし	△	無色	無色
比較例30	化合物(52)	なし	△	無色	無色
比較例31	化合物(53)	なし	△	無色	無色
比較例32	化合物(54)	なし	×	無色	無色
比較例33	化合物(54)	化合物(38)	○	黄色	黄色
比較例34	化合物(54)	化合物(39)	△	黄色	黄色
比較例35	化合物(54)	化合物(40)	○	濃い黄色	濃い黄色

*タックの評価 ○:なし、若干タックがある:△、タックがある:×

(実施例 25 ～ 実施例 40)

実施例 1 におけるペンタエリスリトールトリアクリレート 100 部のかわりに、
第 4 表に示したラジカル重合性化合物 (B) 各々 100 部にかえた他は、実施例
1 と全く同様の操作で、実験をそれぞれ行った。いずれの実施例もタックフリー
5 の膜が得られた。また、実施例 25 ～ 実施例 40 の重合性組成物の膜は光照射前
はいずれも淡黄色を呈していたが、光照射後は着色程度が大きく減少し、ほぼ無
色になっていることが確認された。

第 4 表

実施例 ラジカル重合性化合物 (B)		
5	25	トリメチロールフ [°] ロハ [°] ントリアクリレート
	26	2-エチルヘキシルアクリレート
	27	2-ヒト [°] ロキシエチルアクリレート
	28	1, 6-ヘキサンジ [°] オールジ [°] アクリレート
	29	エチレンジ [°] リコールジ [°] アクリレート
10	30	ホ [°] リフ [°] ロヒ [°] レンジ [°] リコールジ [°] アクリレート
	31	ハ [°] ンタエリスリトールジ [°] アクリレート
	32	ハ [°] ンタエリスリトールテトラアクリレート
	33	ジ [°] ハ [°] ンタエリスリトールヘキサアクリレート
	34	2-エチルヘキシルメタクリレート
15	35	グ [°] リシジ [°] ルメタクリレート
	36	1, 6-ヘキサンジ [°] オールジ [°] メタクリレート
	37	ジ [°] エチレンジ [°] リコールジ [°] メタクリレート
	38	トリメチロールフ [°] ロハ [°] ントリメタクリレート
	39	ジ [°] アリルフタレート
20	40	トリアリルトリメリテート

(実施例 4 1 ～実施例 5 5 および比較例 3 6 ～5 0)

重合開始剤 (A) 3 部、ラジカル重合性化合物 (B) としてペンタエリスリトールトリアクリレート 5 0 部、カルボキシシル基含有ポリマー (C) としてメタクリル酸／メチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／2－エチルヘキシルアクリレート共重合体 (共重合比＝重量換算で 2 5／5 0／5／2 0、重量平均分子量 1 0 万) 5 0 部、溶剤としてメチルエチルケトン 1 6 0 0 部、増感剤 0 部または 2 部からなる組成物を第 5 表のように配合した。

これを、スピンコーターを用いて乾燥後の膜厚が約 1. 5 μ m の厚みになるようにガラス板上に塗布した。この重合性組成物が塗布されたガラス板をオーブン
10 中 6 0℃にて 1 分間保持して乾燥させた後、該ガラス板を日本分光 (株) S S－2 5 C P 型分光照射装置を用いて露光した。

露光後、1 %炭酸ナトリウム水溶液にて該ガラス板を現像し、3 6 5 nm における不溶化した段数と光照射前後における重合性組成物の膜の色味を評価した結果を第 5 表に示した。この実験では硬化した段数の値が大きいほど高い感度を有
15 している。

第5表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	感度段数	膜の色	
				光照射前	光照射後
実施例41	化合物(1)	なし	13	淡黄色	無色
実施例42	化合物(3)	なし	13	淡黄色	無色
実施例43	化合物(4)	なし	13	淡黄色	無色
実施例44	化合物(5)	なし	13	淡黄色	無色
実施例45	化合物(6)	なし	13	淡黄色	無色
実施例46	化合物(7)	なし	13	淡黄色	無色
実施例47	化合物(8)	なし	13	淡黄色	無色
実施例48	化合物(9)	なし	13	淡黄色	無色
実施例49	化合物(10)	なし	13	淡黄色	無色
実施例50	化合物(11)	なし	13	淡黄色	無色
実施例51	化合物(12)	なし	13	淡黄色	無色
実施例52	化合物(13)	なし	13	淡黄色	無色
実施例53	化合物(14)	なし	13	淡黄色	無色
実施例54	化合物(15)	なし	13	淡黄色	無色
実施例55	化合物(16)	なし	13	淡黄色	無色
比較例36	化合物(26)	なし	5	無色	無色
比較例37	化合物(27)	なし	6	無色	無色
比較例38	化合物(28)	なし	6	無色	無色
比較例39	化合物(29)	なし	4	無色	無色
比較例40	化合物(30)	なし	6	無色	無色
比較例41	化合物(31)	なし	0	無色	無色
比較例42	化合物(32)	なし	9	無色	無色
比較例43	化合物(33)	なし	8	無色	無色
比較例44	化合物(34)	なし	9	無色	無色
比較例45	化合物(35)	なし	0	無色	無色
比較例46	化合物(36)	なし	8	無色	無色
比較例47	化合物(31)	化合物(37)	12	黄色	黄色
比較例48	化合物(31)	化合物(38)	11	黄色	黄色
比較例49	化合物(31)	化合物(39)	11	黄色	黄色
比較例50	化合物(31)	化合物(40)	11	濃い黄色	濃い黄色

(実施例 56～実施例 70 および比較例 51～65)

重合開始剤 (A) 5 部、ラジカル重合性化合物 (B) としてペンタエリスリ
ールトリアクリレート 100 部、バインダーとしてポリメチルメタクリレート 1
00 部、溶剤としてシクロヘキサノン 1600 部、増感剤 0 部または 3 部からな
5 る組成物を第 6 表のように配合し、均一な塗工液を調製した。

この塗工液をスピンコーターを用いてステンレス板上に塗布し、オーブン中 4
0℃にて 10 分間乾燥した。溶媒を除去した後の重合性組成物層の膜厚は 1.5
μm であった。この重合性組成物層の上にポリビニルアルコール水溶液を塗工し、
オーブン中 40℃にて 10 分間乾燥した。乾燥後のポリビニルアルコール層の膜
10 厚は約 5 μm であった。このサンプルに対して、350～380 nm の光を選択
的に透過するバンドパスフィルターを介して高圧水銀ランプの光 (0.3 mW/
cm²) を照射しながら、重合性組成物層の IR スペクトル (反射) を測定し、
アクリル基の特性吸収である 810 cm⁻¹ の強度をモニターした。

この IR の測定結果をもとに、光照射開始から 20 秒後の時点において、重合
15 により消費されたアクリル基の割合を光照射前を基準に算出した結果を第 6 表に
示した。また、光照射後における重合性組成物の膜の色味を評価した結果につい
ても第 6 表に示した。

第6表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	アクリル基の 消費率(%)	膜の色	
				光照射前	光照射後
実施例56	化合物(1)	なし	21	淡黄色	無色
実施例57	化合物(3)	なし	20	淡黄色	無色
実施例58	化合物(4)	なし	22	淡黄色	無色
実施例59	化合物(5)	なし	21	淡黄色	無色
実施例60	化合物(6)	なし	22	淡黄色	無色
実施例61	化合物(7)	なし	22	淡黄色	無色
実施例62	化合物(8)	なし	22	淡黄色	無色
実施例63	化合物(9)	なし	21	淡黄色	無色
実施例64	化合物(10)	なし	18	淡黄色	無色
実施例65	化合物(11)	なし	20	淡黄色	無色
実施例66	化合物(12)	なし	19	淡黄色	無色
実施例67	化合物(13)	なし	19	淡黄色	無色
実施例68	化合物(14)	なし	18	淡黄色	無色
実施例69	化合物(15)	なし	18	淡黄色	無色
実施例70	化合物(16)	なし	22	淡黄色	無色
比較例51	化合物(26)	なし	7	無色	無色
比較例52	化合物(27)	なし	5	無色	無色
比較例53	化合物(28)	なし	7	無色	無色
比較例54	化合物(29)	なし	2	無色	無色
比較例55	化合物(30)	なし	6	無色	無色
比較例56	化合物(31)	なし	0	無色	無色
比較例57	化合物(32)	なし	8	無色	無色
比較例58	化合物(33)	なし	6	無色	無色
比較例59	化合物(34)	なし	8	無色	無色
比較例60	化合物(35)	なし	0	無色	無色
比較例61	化合物(36)	なし	9	無色	無色
比較例62	化合物(31)	化合物(37)	13	黄色	黄色
比較例63	化合物(31)	化合物(38)	14	黄色	黄色
比較例64	化合物(31)	化合物(39)	13	黄色	黄色
比較例65	化合物(31)	化合物(40)	14	濃い黄色	濃い黄色

*タックの評価 ○:なし、若干タックがある:△、タックがある:×

産業上の利用可能性

本発明の重合開始剤（Ａ）はラジカル重合性化合物（Ｂ）の重合開始剤として有効であり、これらからなる重合性組成物は、光の照射により良好な物性をもった硬化物を得ることが可能である。

- 5 また、紫外線に領域の照射光に対して非常に高感度であるため、低エネルギーの露光によっても効率的に硬化することが可能である。

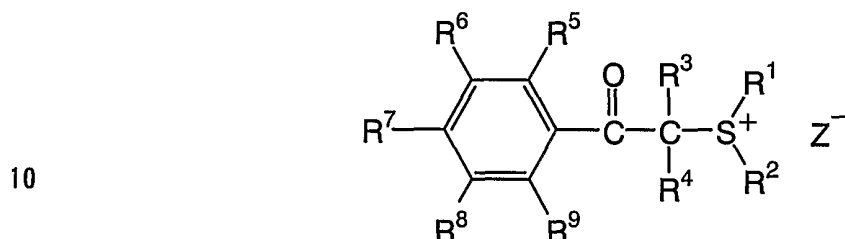
- したがって、本発明の重合性組成物は、成型樹脂、注型樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、光造形樹脂、プリント基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、ドライフィルムレジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、印刷版用
10 感光性樹脂、感光性インキジェット、印刷（オフセット、グラビア、シルクスクリーン）用インキ、印刷校正用カラープルーフ、塗料、表面コート剤、接着剤、粘着剤、離型剤、ホログラム記録材料等の各種材料に使用できる。

- また、本発明の重合性組成物は光照射後において可視領域の吸収が大きく減少するため、カラーフィルター用レジストに代表される特に色の管理が厳しい用途
15 においても好適に使用することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 紫外線で重合しうる重合性組成物であって、実質的に紫外線を直接吸収して重合を開始しうる下記一般式（1）で表される重合開始剤（A）とラジカル重合性化合物（B）とを含んでなる重合性組成物。

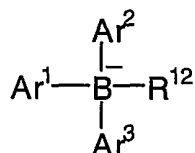
一般式（1）



- （ただし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子または $-NR^{10}R^{11}$ を表すが、少なくとも1つは、 $-NR^{10}R^{11}$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。 Z^- は任意のアニオンを表す。）

2. 一般式（1）記載のアニオン Z^- が下記一般式（2）で表されるボレートである請求項1記載の重合性組成物。

一般式（2）



- （ただし、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基を、 R^{12} は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基または、炭素数1～8の一級アルキル基を表す。）

3. 請求項1または請求項2記載の重合性組成物を当該紫外線によって重合させた重合物。

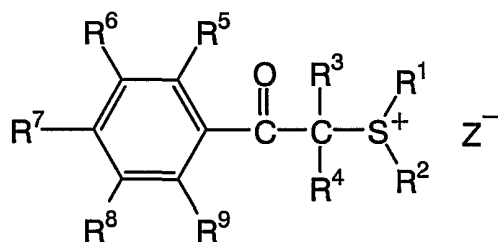
4. 請求項1または請求項2記載の重合性組成物を当該紫外線によって重合させる重合物の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2002年7月11日 (11. 07. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
1及び4は補正された；新しい請求の範囲5が加えられた；
他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) 実質的に紫外線を直接吸収して重合を開始しうる下記一般式(1)で表される自己増感型の重合開始剤(A)とラジカル重合性化合物(B)とを含んでなる紫外線で重合しうる重合性組成物。

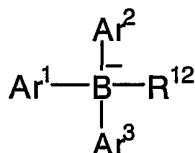
一般式(1)



(ただし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子または $-NR^{10}R^{11}$ を表すが、少なくとも1つは、 $-NR^{10}R^{11}$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。 Z^- は任意のアニオンを表す。)

2. 一般式(1)記載のアニオン Z^- は下記一般式(2)で表されるボレートである請求項1記載の重合性組成物。

一般式(2)



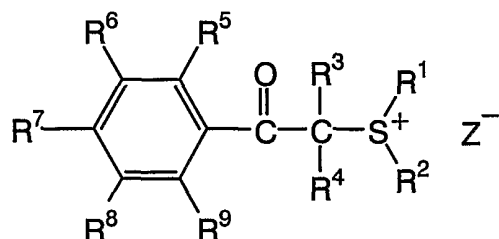
(ただし、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基を、 R^{12} は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基または、炭素数1～8の一级アルキル基を表す。)

3. 請求項1又は2に記載の重合性組成物を紫外線によって重合させた重合物。

4. (補正後) 実質的に紫外線を直接吸収して重合を開始しうる下記一般式(1)で表される自己増感型の重合開始剤(A)とラジカル重合性化合物(B)とを含んでなる重合性組成物を調整する段階と、

前記重合性組成物に紫外線を照射して重合させる段階とを備える重合物の製造方法。

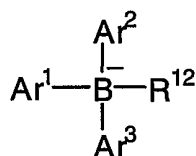
一般式 (1)



(ただし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子または $-NR^{10}R^{11}$ を表すが、少なくとも1つは、 $-NR^{10}R^{11}$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。 Z^- は任意のアニオンを表す。)

5. (追加) 一般式 (1) 記載のアニオン Z^- は下記一般式 (2) で表されるボレートである請求項4記載の重合物の製造方法。

一般式 (2)



(ただし、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基を、 R^{12} は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基または、炭素数1～8の一級アルキル基を表す。)

条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、重合開始剤 (A) が自己増感型の重合開始剤であることを明確にした。「自己増感型の重合開始剤」については、明細書 5 頁 11 行にサポートされている。

請求の範囲第 4 項は、国際出願時の請求の範囲第 4 項に記載されていた重合物の製造方法の各工程を明確にした。また、重合開始剤 (A) が自己増感型の重合開始剤であることも明確にした。

請求の範囲第 5 項は、第 4 項に記載のアニオン Z^- を限定した。

FIG.1
化合物(1)の吸収スペクトル(濃度 $c=10^{-5}$ M)

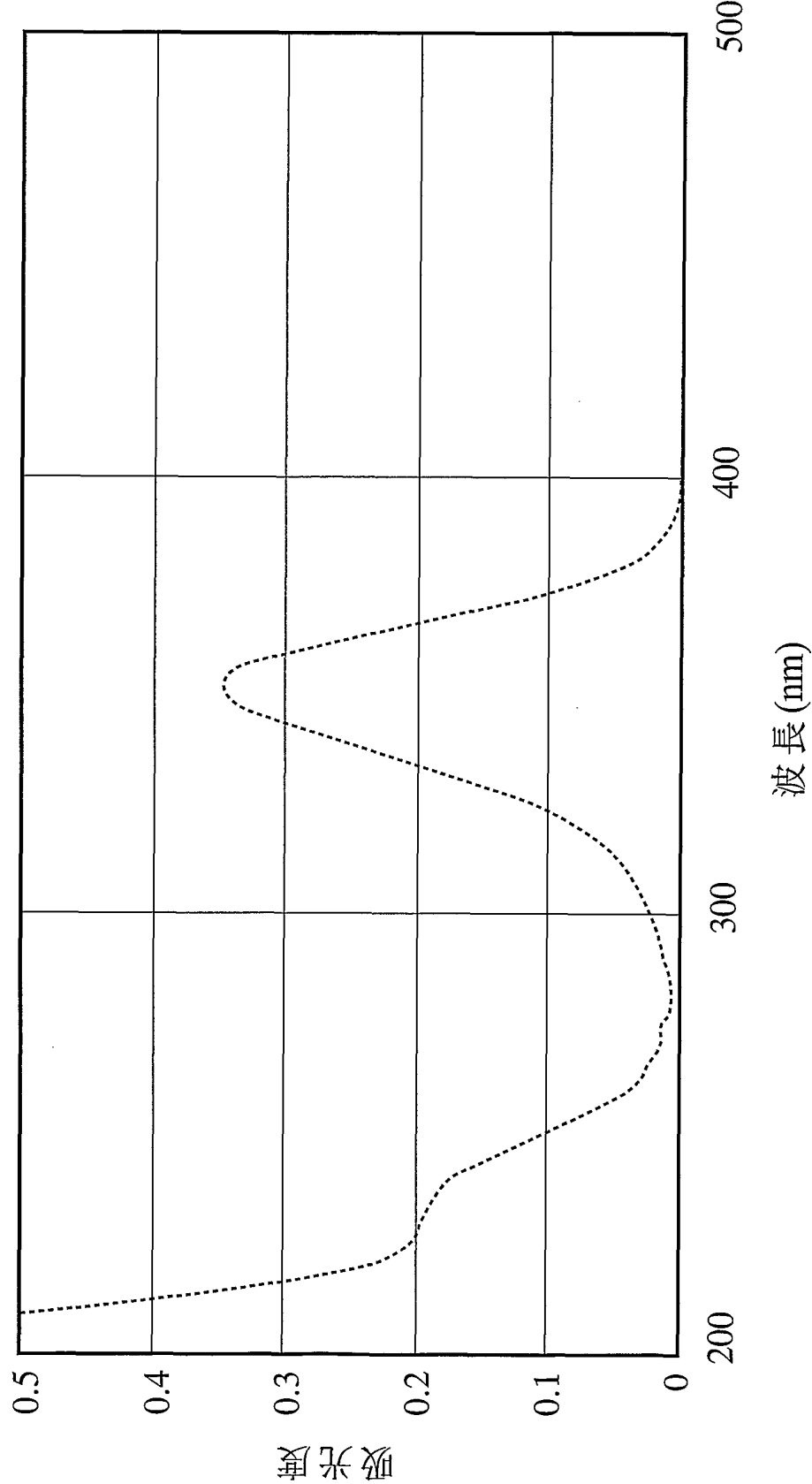


FIG.2
化合物(2)の吸収スペクトル(濃度 $c=10^{-5}$ M)

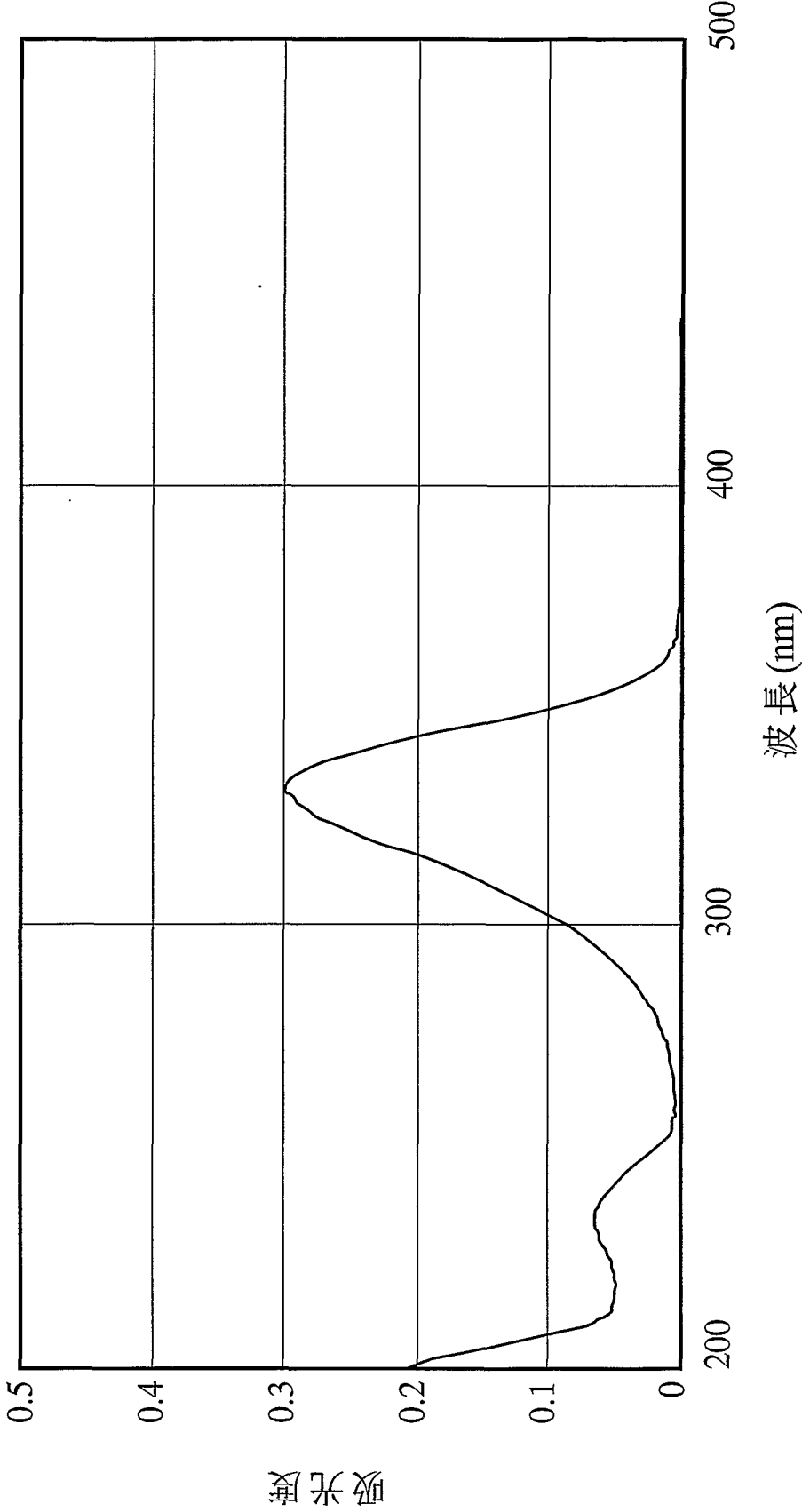
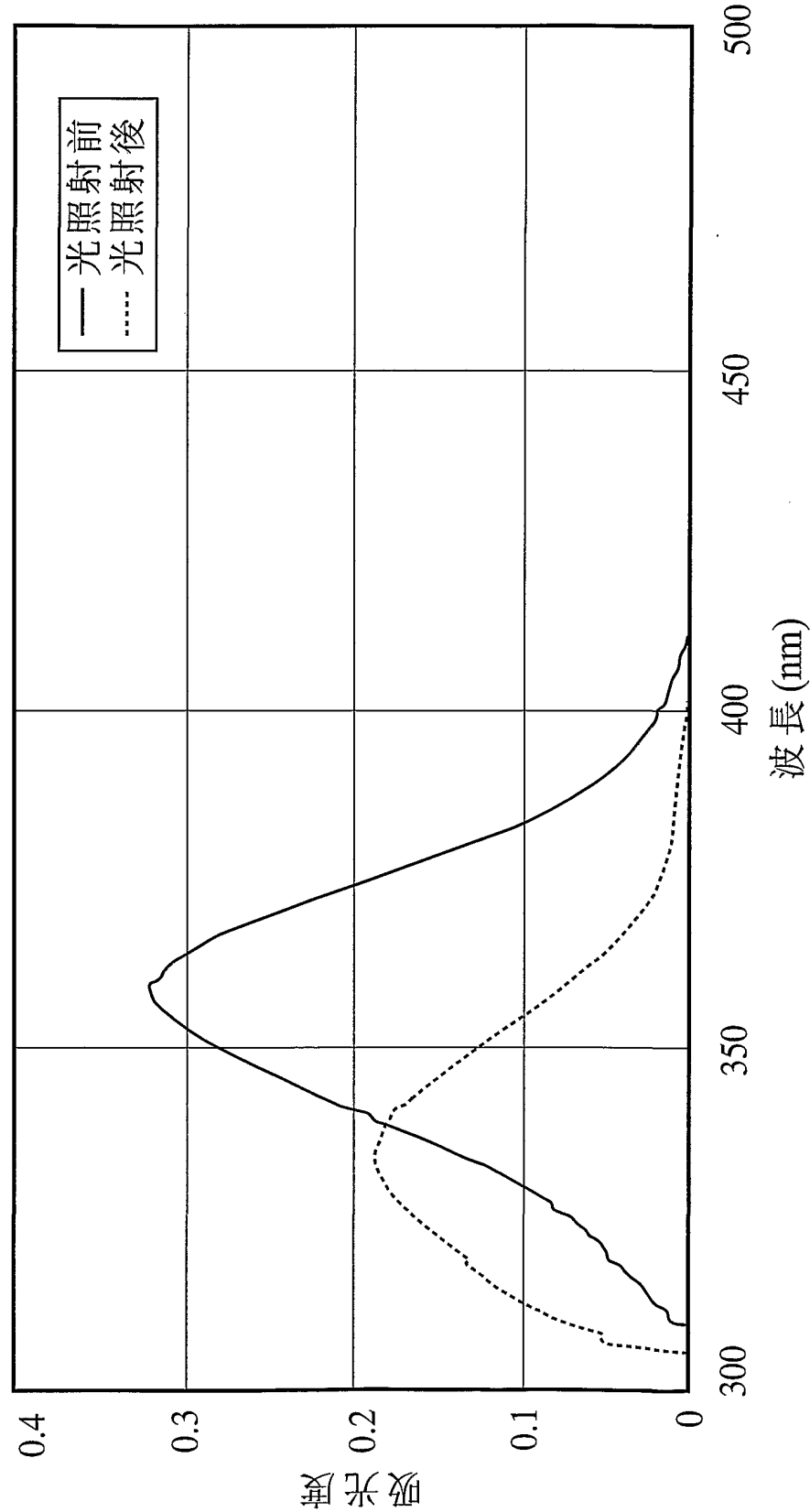


FIG.3
重合性組成物膜(実施例(1))の吸収スペクトル



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08F4/00, C08F2/48 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) Int.Cl ⁷ C08F4/00-4/82 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5500453, A (Yasumasa TOBA et al.), 19 March, 1996 (19.03.96), Claims; column 5, lines 9 to 12; column 12, lines 32 to 44; example 48 & JP 5-213861 A & JP 5-255421 A	1-4
X Y	GB, 1526923, A (Joseph NEMCEK), 04 October, 1978 (04.10.78), Claims; page 1, lines 6 to 18; page 2, line 29 to 37; page 3, lines 23 to 26; example 12 & DE 2541709 & FR 2285423 A1 & JP 51-56885 A	1, 3, 4 2
☐ 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 document 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 02 April, 2002 (02.04.02)		Date of mailing of the international search report 16 April, 2002 (16.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/00, C08F 2/48

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))

Int. Cl⁷, C08F 4/00-4/82

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 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002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)

CAS ONLINE

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 請求の範囲の番号
X	US 5500453 A (Yasumasa Toba et al), 1996. 03. 19, Claims, 第5欄9-12行, 第12欄32-44行, example 48 &JP 5-213861 A &JP 5-255421 A	1-4
X	GB 1526923 A (JOSEPH NEMCEK), 1978. 10. 04, Claims, 1頁6-18 行, 2頁29-37行, 3頁23-26行, example 12	1, 3, 4
Y	&DE 2 541 709 &FR 2 285 423 A1 &JP 51-56885 A	2

☐ 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矛盾するものではなく、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

02.04.02

国際調査報告の発送日

16.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也



4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493