



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I883089 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：109143758

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08F2/50 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/13 日本

2019-225693

(71)申請人：日商K J化成品股份有限公司(日本) KJ CHEMICALS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：平田明理 HIRATA, MEIRI (JP)；小林大輔 KOBAYASHI, DAISUKE (JP)；竹田賀美 TAKEDA, YOSHIMI (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

(56)參考文獻：

CN 1727320A

CN 103201296A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

光聚合起始劑與其製造方法、光硬化性樹脂組成物、塗佈組成物、油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物以及立體造形用組成物

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種光聚合起始劑，係與併用單體之相溶性高，抑制臭氣或滲出問題，並且對長波長光線之感度高。本發明係發現了於分子內具有一個以上之乙烯性不飽和鍵及一個以上之光聚合起始性官能基的光聚合起始劑，以至達成了本發明。可較佳地使用選自丙烯醯胺基、丙烯酸酯基、乙烯基、烯丙基、馬來醯亞胺基等中之一種以上作為乙烯性不飽和鍵，可較佳地使用具有特定結構之二苯甲酮化合物作為光聚合起始性官能基。

Photoinitiators having one or more ethylenically unsaturated bonds and one or more photo-initiating functional groups in the molecule are provided, in which the ethylenically unsaturated bond is at least selected from an acrylamide group, an acrylate group, a vinyl group, an allyl group and a maleimide group ect., and the photo-initiating functional groups are benzophenone compounds having specific structures. These photoinitiators have good compatibility with common monomers, give low odor and low bleeding out when used in photopolymerizable resin compositions and show high sensitivity to long wavelength rays.



I883089

【發明摘要】

【中文發明名稱】 光聚合起始劑與其製造方法、光硬化性樹脂組成物、塗佈組成物、油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物以及立體造形用組成物

【英文發明名稱】 PHOTOINITIATOR AND PRODUCTION METHOD THEREOF, PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITIONS, COATING COMPOSITIONS, INK COMPOSITIONS, ADHESIVE COMPOSITIONS, BONDING COMPOSITIONS AND COMPOSITIONS FOR THREE-DIMENSIONAL MODELING

【中文】

本發明之課題在於提供一種光聚合起始劑，係與併用單體之相溶性高，抑制臭氣或滲出問題，並且對長波長光線之感度高。本發明係發現了於分子內具有一個以上之乙烯性不飽和鍵及一個以上之光聚合起始性官能基的光聚合起始劑，以至達成了本發明。可較佳地使用選自丙烯醯胺基、丙烯酸酯基、乙烯基、烯丙基、馬來醯亞胺基等中之一種以上作為乙烯性不飽和鍵，可較佳地使用具有特定結構之二苯甲酮化合物作為光聚合起始性官能基。

【英文】

Photoinitiators having one or more ethylenically unsaturated bonds and one or more photo-initiating functional groups in the molecule are provided, in which the ethylenically unsaturated bond is at least selected from an acrylamide group, an acrylate group, a vinyl group, an allyl group and a maleimide group ect., and the photo-initiating functional groups are benzophenone compounds having specific structures. These photoinitiators have good compatibility with common

monomers, give low odor and low bleeding out when used in photopolymerizable resin compositions and show high sensitivity to long wavelength rays.

【指定代表圖】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光聚合起始劑與其製造方法、光硬化性樹脂組成物、塗佈組成物、油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物以及立體造形用組成物

【英文發明名稱】 PHOTOINITIATOR AND PRODUCTION METHOD THEREOF, PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITIONS, COATING COMPOSITIONS, INK COMPOSITIONS, ADHESIVE COMPOSITIONS, BONDING COMPOSITIONS AND COMPOSITIONS FOR THREE-DIMENSIONAL MODELING

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具有不飽和鍵之光聚合起始劑及含有該光聚合起始劑之光硬化性樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 使用UV(Ultraviolet；紫外線)等活性能量線之光硬化反應一般而言係藉由對添加有光聚合起始劑之組成物進行光照射而產生自由基(自由基系)或離子(陽離子系或陰離子系)，使具有不飽和基或環氧基等之原料進行聚合，使液體之組成物於短時間固形化(硬化)，且被用於塗料或塗佈材、黏著材或接著劑、彈性體系之材料、噴墨油墨、封口用材料或密封材、牙科衛生材料、光學材料等廣泛之領域。尤其就可於任意場所硬化或以任意形狀硬化之方面而言，被廣泛地用作凝膠指甲等指甲化妝料，或者作為三維光造形用之材料而被廣泛地運用於3D(Three Dimension；三維)印表機。

【0003】 其中，使用自由基系光聚合起始劑之光硬化性樹脂組成物係硬化性高，藉由組合通用之單官能或多官能之(甲基)丙烯酸單體或者導入有(甲基)丙

烯酸基之寡聚物或聚合物等，而能夠實現廣泛之物性，故而被廣泛地使用。另外，近年來隨著UV硬化性油墨或塗料等之普及，在UV硬化裝置之大型化之同時，對完全不照射300nm以下之光線等針對光源之安全性強化的要求不斷高漲，提出有無汞燈、LED(Light Emitting Diode；發光二極體)燈或black light等光源。然而，這些光源的主要之輸出光線為365nm(black light)、375nm(UV-LED燈)及405nm(LED燈)，即便能夠確保光線之安全性，但通用之光聚合起始劑之吸收波長最長僅為350nm左右，幾乎未見375nm以上之吸收，而會發生新的問題：硬化不完全或所需之硬化時間長，因不均勻硬化導致硬化物之物性無法令人滿意。

【0004】 自由基系光聚合起始劑可列舉藉由光照射而產生自由基活性種之分子內裂解型及奪氫型。分子內裂解型光聚合起始劑雖然光聚合之起始效率高，但對熱之穩定性低，故而在起始劑及調配有該起始劑之樹脂組成物之保存穩定性有問題。另外，未反應之起始劑或反應(分子內裂解)後之殘基作為低分子化合物而殘留於硬化物中，這些殘基自硬化物中經時性地滲出，故而導致硬化物之物性降低、耐久性降低、產生臭氣等，尤其安全性被視為問題。

【0005】 後者之奪氫型光聚合起始劑具有如二苯甲酮般之二芳基酮結構，自供氫體奪取氫而產生自由基活性種，故而能夠改善反應後之殘基問題，近年來關注度不斷提高。然而，該類型之起始劑雖然對熱之穩定性高，但另一方面光聚合起始之效率低，需要與作為添加劑之胺等供氫體或光增感劑、硬化促進劑併用，未反應之添加劑或反應後之殘基、分解物等亦為低分子化合物，這些殘留於硬化物中，同樣可能導致產生硬化物之物性降低、耐久性之降低、產生臭氣及經時著色等問題。

【0006】 為了提高作為奪氫型之二苯甲酮類光聚合起始劑之課題的自由基活性種之產生效率，專利文獻1合成了於分子中具有多數個過酸酯結構之二苯甲酮衍生物作為高感度之光聚合起始劑。然而，雖然能夠藉由導入過酸酯結構而提高感度，但已知過酸酯結構本身容易因光或熱而分解，存在有於藉由光照射進行聚合反應後產生作為殘渣之低分子化合物之課題。

【0007】 另外，專利文獻2提出了一種高分子光起始劑，係具有作為光活性部分之二苯甲酮基、以及作為起始助劑發揮作用之胺官能基或三級胺基。根據專利文獻2，能夠藉由含有胺基而減少氧所致的阻礙，而硬化速度提高。然而，胺與胺基均通常被認為是具有胺臭之官能基，另外已知這些官能基非常容易因光照射而著色。進而，專利文獻2之光聚合起始劑為高分子量，故而顯示低移動性，一般而言存在有自由基生成之效率與光聚合之反應性(硬化速度)均降低之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻 1]日本特開 2000-159827 號公報。

[專利文獻 2]日本特開 2013-500303 號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 本發明之課題在於提供一種具有光硬化性之光聚合起始劑，係藉由光照射而產生自由基、陽離子或陰離子的成長活性種，使光硬化性組成物進

行硬化，並且可利用分子中之不飽和鍵，作為光硬化性組成物之構成成分藉由光硬化反應而組入至硬化物。

[用以解決課題之手段]

【0010】 本發明人進行了潛心研究之結果發現，於分子內具有一個以上之乙烯性不飽和鍵及一個以上之光聚合起始性官能基的光聚合起始劑能夠解決前述課題，以至達成了本發明。該光聚合起始劑係兼具光聚合起始性官能基與光聚合性官能基，並且對波長300nm以上之長波長光線的感度高，對通用單體或寡聚物具有良好之溶解性。該光聚合起始劑作為光硬化性樹脂之構成成分而成為硬化後之硬化物之一部分，另外於產生成長活性種時不副產出低分子分解物，可獲取低臭氣、高安全性之硬化物。進而，於分子內具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基作為乙烯性不飽和鍵之情形時，能夠獲取對波長360nm以上之高安全性光線的感度高，光硬化性良好，具有良好之強度或伸度、耐久性、耐水解性之硬化物。

【0011】 亦即，本發明提供下述內容。

(1)一種光聚合起始劑，係於分子內具有一個以上之乙烯性不飽和鍵及一個以上之光聚合起始性官能基。

(2)如前述(1)所記載之光聚合起始劑，其中乙烯性不飽和鍵為選自由(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯醚基、烷基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的一種或兩種以上之鍵。

(3)如前述(1)或(2)所記載之光聚合起始劑，係具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基作為乙烯性不飽和鍵。

(4)如前述(1)至(3)中任一項所記載之光聚合起始劑，係藉由光照射而產生自由基、陽離子、陰離子中任一種以上之成長活性種。

(5)如前述(1)至(4)中任一項所記載之光聚合起始劑，係藉由光照射而產生自由基、以及陽離子或陰離子之成長活性種。

(6)如前述(1)至(5)中任一項所記載之光聚合起始劑，係具有藉由在分子內及／或分子間所產生之奪氫反應而產生自由基的光聚合起始性官能基。

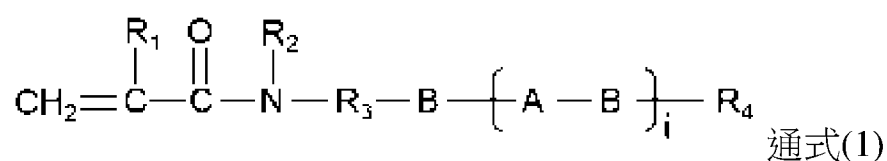
(7)如前述(1)至(6)中任一項所記載之光聚合起始劑，其中於分子內，光聚合起始性官能基之個數與乙烯性不飽和鍵之個數之比為 1／10 至 10／1。

(8)如前述(1)至(7)中任一項所記載之光聚合起始劑，係於分子內具有一個以上之二苯甲酮結構作為光聚合起始性官能基。

(9)如前述(8)所記載之光聚合起始劑，於分子內具有一個以上之胺基甲酸乙酯鍵。

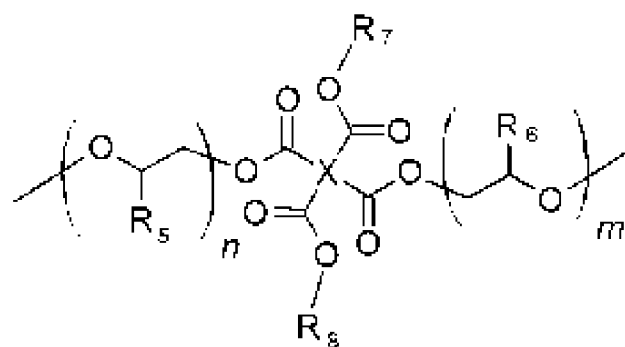
(10)如前述(1)至(9)中任一項所記載之光聚合起始劑，係由通式(1)表示。

[化 1]



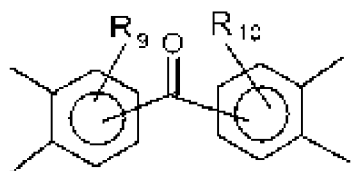
式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子或碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基或羥基伸烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴， R_3 表示碳數 1 至 24 之直鏈狀之伸烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基伸烷基、碳數 3 至 36 之分支狀之伸烷基、碳數 6 至 24 之芳香族烴， R_4 表示可經乙烯性不飽和鍵取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基或羥基伸烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀

之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴。另外， R_4 中之乙烯性不飽和鍵為選自由(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯醚基、烷基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的一種或兩種以上之鍵。 A 表示通式(2)所示之二苯甲酮衍生物， B 表示具有胺基甲酸乙酯基、脲基、酯基、醯胺基或醯亞胺基之二價以上之有機基， i 表示 1 至 25 之整數。



通式(2)

式中， R_5 及 R_6 分別獨立地表示醚基、環狀醚基、酯基或可經鹵素基取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴。 R_7 及 R_8 分別獨立地表示可經鹵素基取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴。 X 表示通式(3)所示之四價之有機基。 n 、 m 分別獨立地表示 1 至 10 之整數。



通式(3)

式中， R_9 、 R_{10} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 8 之直鏈狀之烷基、碳數 3 至 8 之分支狀烷基。

(11)如前述(10)所記載之光聚合起始劑，其中前述通式(1)所記載之光聚合起始劑係 **B** 為具有一個以上之胺基甲酸乙酯基的二價以上之有機基，並且數量平均分子量為 1,000 至 10 萬。

(12)如前述(1)至(11)中任一項所記載之光聚合起始劑，係具有對波長 300nm 至 450nm 之光的聚合起始性。

(13)一種光硬化性樹脂組成物，係含有如前述(1)至(12)中任一項所記載之光聚合起始劑。

[發明功效]

【0012】 根據本發明，具有不飽和鍵之光聚合起始劑能夠藉由光照射而產生成長活性種，使光硬化性樹脂組成物進行硬化，並且該光聚合起始劑亦藉由光硬化反應而作為構成成分組入至硬化物中，而獲取低臭氣且高安全性之硬化物。另外，本發明之光聚合起始劑於使用(甲基)丙烯醯胺作為不飽和鍵之情形時，對波長300nm以上之長波長光線的感度提高，對通用單體或寡聚物之溶解性得到改善，進而所得之硬化物之強度、伸度或耐久性、耐水解性等亦呈良好。發明人推測，這些特異功效係由具有平面結構單元的低極性之具有光聚合起始功能之官能基、與高極性且具有不飽和鍵之(甲基)丙烯醯胺基的協作所得。大多數具有光聚合起始功能之官能基具有芳香族之平面結構單元，且大多顯示拉電子性。可認為，藉由在此導入強力之供電子性之醯胺基而使電子之共軛區域變廣，使對長波長光線之吸收感度變高，硬化性亦提高。

【0013】 尤其作為本發明之一實施形態的含有於分子內具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基及一個以上之胺基甲酸乙酯鍵的二苯甲酮衍生物之光聚合起始劑係具有優異之光聚合起始功能及光硬化性，故而無需併用提高硬化性之胺

系供氫體或噻噸酮系增感劑等。發明人推測原因在於，藉由胺基甲酸乙酯基存在於二苯甲酮四酯結構附近以及／或者於分子內含有(甲基)丙烯醯胺基，而能夠實現光聚合起始劑之分子內及／或分子間的有效率之奪氫。進而，於在二苯甲酮四酯結構之附近具有胺基甲酸乙酯鍵之情形時，對波長360nm以上之長波長光線至波長450nm左右之可見光的感度提高，即便不使用特殊之光照射裝置，仍能夠較佳地用作光聚合起始劑。

【實施方式】

【0014】 以下，詳細說明本實施形態。

本揭示之光聚合起始劑係於分子內具有一個以上之乙烯性不飽和鍵及一個以上之光聚合起始性官能基。另外，就提高對長波長光線之光聚合起始性及光硬化性之觀點、以及於光聚合起始後可靠地經由共價鍵進入至硬化物中之觀點而言，較佳為具有兩個以上之分子內之乙烯性不飽和鍵。進而，分子內之乙烯性不飽和鍵與光聚合起始性官能基之個數之比較佳為 1／10 至 10／1，更佳為 1／8 至 8／1，尤佳為 1／5 至 5／1。於該個數之比未達 0.1(1／10)之情形時，光聚合起始劑即便光聚合反應(硬化)結束，亦未經由共價鍵作為結構單元而被固定於硬化物中，結果雖然亦取決於光聚合起始劑之分子量，但有低分子量之光聚合起始劑作為自由之低分子而存在於硬化物中，無法充分解決硬化物之臭氣問題或容易經時著色之問題之虞。另一方面，於該個數之比超過 10.0(10／1)之情形時，雖然亦取決於光硬化性樹脂組成物中之光聚合起始劑之含量，但有光硬化性樹脂組成物之光聚合速度明顯提高，使溫度因聚合熱而急遽上升，難以用作適於塑膠基材之黏著劑、接著劑、光學零件用密封材，亦難以用作凝膠指甲等指甲用化妝料的缺點。

【0015】 本揭示之光聚合起始劑所具有之乙烯性不飽和鍵為選自由(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯醚基、甲基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的一種或兩種以上之鍵。另外，於光聚合起始劑具有兩個以上之乙烯性不飽和鍵之情形時，這些乙烯性不飽和鍵可相同亦可不同。進而，較佳為具有至少一個(甲基)丙烯醯胺基作為乙烯性不飽和鍵。自由基系光聚合起始劑中，藉由含有(甲基)丙烯醯胺基而使光之吸收波長朝長波長側位移，由於可不使用高能量且危險性高之低波長光線，故而光硬化反應之安全性變高，另外，(甲基)丙烯醯胺基之聚合性高，故而含有該(甲基)丙烯醯胺基之樹脂組成物之光硬化性變高。於陽離子系光聚合起始劑與陰離子系光聚合起始劑中，(甲基)丙烯醯胺基於酸性條件下與鹼性條件下均具有優異之耐水解性，故而硬化前之組成物之穩定性與硬化後之硬化物之耐久性均變良好。

【0016】 光聚合起始劑中，藉由光照射而產生自由基作為成長活性種的是光自由基聚合起始劑，藉由光照射而產生酸(陽離子)作為成長活性種的是光陽離子聚合起始劑，藉由光照射而產生鹼(陰離子)作為成長活性種的是光陰離子聚合起始劑。本揭示之光聚合起始劑所用之光聚合起始性官能基係藉由光照射而產生自由基、陽離子、陰離子中任一種以上之成長活性種。另外，存在針對相同波長之光而產生不同種類之成長活性種的光聚合起始性官能基、或者針對不同波長之光而產生同種或不同種類的成長活性種的光聚合起始性官能基。當中，自由基系係一直以來所通用，故而較佳為產生自由基作為成長活性種。進而，就能夠改善自由基系所特有之氧對聚合的抑制之觀點而言，更佳為同時產生自由基與陽離子或者同時產生自由基與陰離子之混合式。本揭示之光聚合起始劑亦可用於併用熱聚合起始劑之雙重式。光聚合與熱聚合可同時或以前後任意之

順序進行，但由於光聚合雖然速度快但殘留單體多，故而較佳為先進行光聚合，然後藉由熱聚合來完成聚合反應或交聯反應。

【0017】 本揭示之光聚合起始劑所用之光自由基聚合起始性官能基只要藉由光照射而產生活性自由基，則並無特別限定。可列舉例如：於吸收光後藉由分子內裂解而產生自由基之分子內裂解型、藉由奪取氫或電子而產生自由基之奪氫型與供電子型之光自由基聚合起始性官能基。另外，就於光聚合反應後能夠經由共價鍵作為結構單元而存在於硬化物中之觀點以及於工業上容易獲取、製造之觀點而言，光聚合起始劑較佳為具有奪氫型光自由基聚合起始性官能基。這些光聚合起始性官能基可使用一種或組合使用兩種以上。

【0018】 本揭示之光聚合起始劑所用之光自由基聚合起始性官能基中，作為分子內裂解型之光聚合起始性官能基，可列舉：安息香衍生物、苯偶醯縮酮、 α -羥苯乙酮、 α -胺苯乙酮、醯基氧化膦、二茂鈦類及鄰醯基肟型。這些光聚合起始性官能基可使用一種或組合使用兩種以上。

【0019】 本揭示之光聚合起始劑所用之光自由基聚合起始性官能基中，作為奪氫型之光聚合起始性官能基，可列舉：二苯甲酮、烷基二胺基二苯甲酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚等具有二芳基酮骨架之二苯甲酮衍生物；2-羥基噻噸酮等具有噻噸酮骨架之噻噸酮衍生物。另外，就能夠兼具高光聚合起始性與良好耐著色性之觀點而言，較佳為二苯甲酮衍生物。這些光聚合起始性官能基可使用一種或組合使用兩種以上。

【0020】 本揭示之光聚合起始劑所用之光陽離子聚合起始性官能基係藉由光之照射而生成酸(陽離子)，本揭示之光聚合起始劑所具有之乙烯性不飽和鍵(例如乙烯醚基之雙鍵等)藉由這些酸而裂解、聚合。另外，亦能夠藉由這些酸而

使環氧基或氧雜環丁基裂解，於將含有這些官能基之化合物作為光硬化性樹脂組成物之構成成分而併用之情形時，能夠藉由光聚合起始劑來引發光陽離子聚合，或者同時進行光自由基聚合與光陽離子聚合。作為光陽離子聚合起始性官能基，可列舉：重氮鹽、鎢鹽、三芳基銻鹽等銻鹽、鎘鹽等鎘鹽系之化合物。這些化合物可使用一種或組合使用兩種以上。

【0021】本揭示之光聚合起始劑所用之光陰離子聚合起始性官能基係藉由光之照射而生成鹼(陰離子)，藉由這些鹼而促進本揭示之光聚合起始劑所具有之乙烯性不飽和鍵(例如乙烯基等)之聚合。另外，亦可藉由這些鹼而引發、促進環氧基或硫醇基之光聚合反應或者矽烷醇之縮合反應，於將含有這些官能基之化合物作為光硬化性樹脂組成物之構成成分而併用之情形時，能夠藉由光聚合起始劑來引發光陰離子聚合，或者同時進行光自由基聚合與光陰離子聚合。作為光陰離子聚合起始性官能基，可列舉：鄰硝基苄基胺甲酸酯衍生物、鄰醯氧基衍生物、鄰胺甲醯基胍肼衍生物、胺基甲酸鹽、烷基胍鹽、胍鹽等。這些化合物可使用一種或組合使用兩種以上。

【0022】於本揭示之光聚合起始劑導入各種光聚合性官能基之方法並無特別限定，可列舉例如：通用之具有羥基之光聚合起始劑與具有不飽和鍵之羧酸或環氧化物、異氰酸酯、醇等的反應；通用之具有胺基之光聚合起始劑與具有不飽和鍵之羧酸的中和反應；或利用具有不飽和鍵之四級化劑所進行的四級化反應等。另外，藉由適當選定作為原料的具有各種光聚合性官能基及不飽和鍵之各種反應性化合物的結構、分子量並加以組合，而能夠任意地調整光聚合起始劑之極性、溶解性、分子量等。

【0023】 本揭示之光聚合起始劑可使用前述各種原料(光聚合起始劑或具有光聚合起始性官能基之化合物、具有不飽和鍵之各種反應性化合物等)藉由公知之方法而製造。該製造方法並無限定，可列舉例如：(1)使具有羥基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之羧酸或酸酐、羧醯鹵化物、環氧化合物進行反應，獲得具有酯結構之光聚合起始劑的方法；(2)使具有羥基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之醇進行反應，獲得具有醚結構之光聚合起始劑的方法；(3)使具有羥基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之異氰酸酯進行反應，獲得具有胺基甲酸乙酯結構之光聚合起始劑的方法；(4)使具有羥基之光聚合起始劑與具有複數個乙烯性不飽和鍵之化合物進行反應，獲得具有麥可加成物結構之光聚合起始劑的方法；(5)使具有胺基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之羧酸或酸酐、羧醯鹵化物進行反應，獲得具有醯胺結構之光聚合起始劑的方法；(6)使具有胺基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之環氧化合物進行反應，獲得具有胺基及羥基之光聚合起始劑的方法；(7)使具有胺基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之異氰酸酯進行反應，獲得具有脲結構之光聚合起始劑的方法；(8)使具有胺基之光聚合起始劑與具有複數個乙烯性不飽和鍵之化合物進行反應，獲得具有麥可加成物結構之光聚合起始劑的方法；(9)使具有胺基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之酯化合物反應，獲得具有醯胺結構之光聚合起始劑的方法；(10)使具有胺基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之羧酸、磺酸等有機酸進行中和反應，獲得具有中和鹽結構之光聚合起始劑之方法；(11)使具有三級胺之胺基之光聚合起始劑與具有乙烯性不飽和鍵之四級化劑進行反應，獲得具有四級鹽結構之光聚合起始劑的方法；以及(12)使具有羧基、磺基等有機酸官能基、硫醇基、酚基、噁唑啉基等反應性基之光聚合起始劑與具

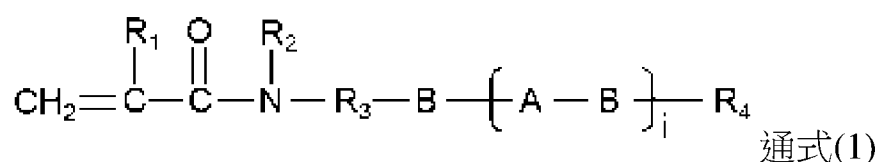
有乙烯性不飽和鍵的能與這些反應性基反應之化合物進行反應，獲得具有各種結構之光聚合起始劑的方法。

【0024】本揭示之光聚合起始劑之分子量可藉由將前述各原料之分子量加以組合而任意調整，以數量平均計而較佳為200至100,000。若數量平均分子量為200以上，則一分子之光聚合起始劑能夠具有一個以上之乙烯性不飽和鍵，另外，若數量平均分子量為100,000以下，則容易調整所得之光聚合起始劑之極性(親水性與疏水性之平衡)，對光硬化性樹脂組成物所用之各成分的溶解性高，能夠將溶解有光聚合起始劑之組成物之黏度控制在適於塗佈、噴射、擠出等各種作業之範圍內，亦能夠確保光硬化性樹脂組成物之透明性。進而，本發明之光聚合起始劑可根據分子量而分類為低分子量之單體型(數量平均分子量為200至未達1,000)、中分子量之寡聚物型光聚合起始劑(數量平均分子量為1,000至未達10,000)及高分子量之聚合物型(數量平均分子量為10,000至100,000)。單體型之光聚合起始劑係主要具有光聚合起始官能基及乙烯性不飽和鍵，寡聚物型之光聚合起始劑係主要具有選自聚酯骨架、聚醚骨架、聚碳酸酯骨架、聚烯烴骨架、聚丙烯酸骨架中之一種以上骨架、光聚合起始官能基以及乙烯性不飽和鍵，另外，聚合物型之光聚合起始劑係主要具有選自聚碳酸酯骨架、聚烯烴骨架、聚丙烯酸骨架中之一種以上之骨架、光聚合起始官能基以及乙烯性不飽和鍵，且重複含有這些成分。當中，寡聚物型之光聚合起始劑係對光硬化性樹脂組成物所用之各種通用之有機溶媒、自由基系、陽離子系及陰離子系聚合性單體及聚合性寡聚物之溶解性良好，可適當調整光硬化性樹脂組成物之黏度，具有優異之作業性，並且對光之聚合起始性、尤其是對300nm至450nm之長波長光線的感度高，故而尤佳。

【0025】於本揭示之光聚合起始劑為奪氫型之光自由基聚合起始性官能基之情形時，較佳為於分子內具有可成為供氫基之官能基。作為可成為供氫基之官能基，並無特別限定，可列舉例如：醯胺基、胺基甲酸乙酯基、脲基、羥基、硫醇基、羧酸等。當中，更佳為具有耐著色性優異之胺基甲酸乙酯基。另外，可成為供氫基之官能基亦可直接鍵結於光聚合起始性官能基，經由其他官能基來鍵結之情況下，奪氫係於分子間與分子內均能夠進行，對波長360nm起之高安全性之長波長光亦顯示充分之聚合起始性，故而尤佳。

【0026】本揭示之光聚合起始劑只要於分子內具有一個以上之乙烯性不飽和鍵及一個以上之光聚合起始性官能基，則其結構並無特別限定，具有通式(1)所表示之(甲基)丙烯醯胺基之二苯甲酮衍生物係可容易地調整光聚合起始性、光硬化性、與構成光硬化性樹脂組成物之其他成分之溶解性、及所得之光硬化物之性能，而尤佳。

[化4]

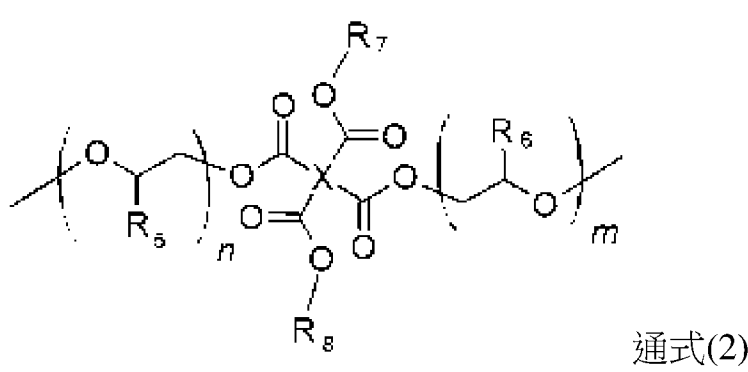


式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子或碳數1至24之直鏈狀之烷基或羥基伸烷基、碳數2至24之烯基或伸烷氧基烷基、碳數3至24之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數6至24之芳香族烴， R_3 表示碳數1至24之直鏈狀之烷基、碳數2至24之烯基或伸烷氧基烷基、碳數3至36之分支狀之伸烷基、碳數6至24之芳香族烴， R_4 表示可經乙烯性不飽和鍵取代的碳數1至24之直鏈狀之烷基或羥基伸烷基、碳數2至24之烯基或伸烷氧基烷基、碳數3至24之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數6至24之芳香族烴。另外， R_4 中之乙烯性不飽和鍵為選自

由(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯醚基、烷基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的一種或兩種以上之鍵。

A 表示通式(2)所示之二苯甲酮衍生物，B 表示具有胺基甲酸乙酯基、脲基、酯基、醯胺基或醯亞胺基之二價以上之有機基，i 表示 1 至 25 之整數。

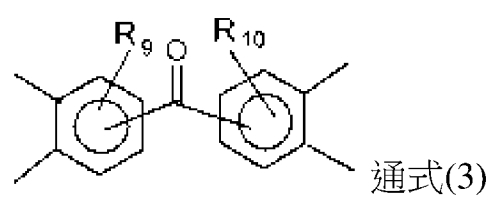
[化 5]



式中，R₅及 R₆分別獨立地表示醚基、環狀醚基、酯基或可經鹵素基取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴。R₇及 R₈分別獨立地表示可經鹵素基取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴。

X 表示通式(3)所示之四價之有機基。n、m 分別獨立地表示 1 至 10 之整數。

[化 6]



式中，R₉、R₁₀分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 8 之直鏈狀之烷基、碳數 3 至 8 之分支狀烷基。

【0027】關於具有前述通式(1)所表示之(甲基)丙烯醯胺基之二苯甲酮衍生物的製造方法，只要能夠獲取本揭示預定之目標化合物，則並無特別限定，例如可藉由使(1)於分子中具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基及一個以上之反應性基之化合物、(2)於分子中具有一個以上之二苯甲酮衍生物及一個以上之反應性基之化合物、以及(3)於分子中具有兩個以上之反應性基之化合物進行反應而獲得。本揭示中之所謂反應性基，為選自由羥基、硫醇基、氨基、胺基、羧酸、酸酐、磺酸、異氰酸酯、噁唑啉基、碳二亞胺基、縮水甘油基、鹵素基、乙烯性不飽和基、四級化劑、有機或無機之酸及鹼所組成之群組中的一種以上。另外，(3)之反應性基能夠與(1)及(2)之反應性基進行有機反應或無機反應(中和等)。結果，(3)成為(1)與(2)之連結部分，而獲取具有(甲基)丙烯醯胺基之二苯甲酮衍生物。

【0028】於前述(2)於分子中具有一個以上之二苯甲酮衍生物及一個以上之反應性基之化合物例如為具有兩個以上之羥基作為反應性基之化合物(具有二苯甲酮衍生物之多元醇)的情形時，作為該化合物之製造方法，可列舉例如下述方法。再者，具有二苯甲酮衍生物之多元醇之製造方法不限定於下述方法。例如，可藉由具有二苯甲酮基之羧酸、含環氧基之化合物及含羥基之化合物的總括或依次之反應或者具有二苯甲酮基之羧酸酐、含環氧基之化合物及含羥基之化合物的總括或依次之反應而獲得。製造可依據公知之條件進行。原料可為總括饋入，亦可為一個以上之原料之滴加饋入，反應溫度較佳為室溫至90℃。對應於需要，亦可使用溶劑、觸媒、其他添加劑。為了抑制原料及產物所具有之二苯甲酮基或二苯甲酮基衍生物因光照射而產生成長活性種，較佳為使這些於將吸收波長之光加以阻斷之環境下進行反應。具體而言，較佳為於遮光下進行

反應，或者於主要吸收紫外線之情形時，較佳為於不照射紫外線之螢光燈下或紅色之暗室用安全燈下等進行反應。

【0029】 作為具有二苯甲酮基之羧酸或羧酸酐，可列舉例如：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3-(3,4-羧基苯甲醯基)-1,2-苯二羧酸、3,3'-羰基雙(1,2-苯二羧酸)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-羰基雙(1,3-異苯并呋喃二酮)等。當中，就工業上容易獲取之方面而言，較佳為3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐。具有二苯甲酮基之羧酸或羧酸酐可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0030】 作為含環氧基之化合物，可列舉：具有醚基、環狀醚基、酯基或可經鹵素基取代的碳數1至24之直鏈狀之烷基、碳數2至24之烯基或伸烷氧基烷基、碳數3至24之分支狀之烷基或脂環式烴基、碳數6至24之芳香族烴基的環氧化合物，可列舉例如：1,2-環氧丁烷、1,2-環氧己烷、1,2-環氧十二烷、1,2-環氧十四烷、1,2-環氧十六烷、2-(2-甲基丙基)環氧乙烷、2-(2,5-二甲基己基)環氧乙烷、2-(5,7-二乙基辛基)環氧乙烷、2-乙氧基環氧乙烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]環氧乙烷、丁基縮水甘油醚、縮水甘油基苯基醚、2-乙基己基縮水甘油醚、十二烷基縮水甘油醚、十三烷基縮水甘油醚、十四烷基縮水甘油醚、2-[(丁氧基甲氧基)甲基]環氧乙烷、1,2-環氧環己烷、2-(2-苯基丁基)環氧乙烷、2-(2-環丙基丙基)環氧乙烷、環氧乙烷-2-乙醇、1,2-環氧-4-丁基-4-辛醇、環氧乙烷-2-戊醇、1-(2-環氧乙烷基)-2-丙酮、5-羥基-1-(2-環氧乙烷基)-2-戊酮、3-甲基-4-(2-環氧乙烷基)-2-丁酮、環氧乙烷-2-羧酸甲酯、4-(環氧乙烷-2-基)丁酸甲酯、1-(環氧乙烷-2-基)丙烷-2-酮、3-(環氧乙烷-2-基)-2-氧代丙酸甲酯、新癸酸環氧乙烷基甲酯等。當中，較佳為所得之具有二苯甲酮衍生物之多元醇的溶解性良好之1,2-環氧丁

烷、丁基縮水甘油醚、縮水甘油基苯基醚、2-乙基己基縮水甘油醚、十二烷基縮水甘油醚、十三烷基縮水甘油醚、十四烷基縮水甘油醚、2-[(丁氧基甲氧基)甲基]環氧乙烷、1,2-環氧十二烷、1,2-環氧十四烷、1,2-環氧十六烷。含環氧基之化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0031】 含羥基之化合物可使用於分子內具有一個羥基之單醇與具有兩個以上之羥基之多元醇兩者。單醇只要為於分子內具有一個羥基之化合物，則無特別限定。可列舉例如：具有可經鹵素基取代的碳數1至24之直鏈狀之烷基、碳數2至24之烯基或伸烷氧基烷基、碳數3至24之分支狀之烷基或脂環式羥基、碳數6至24之芳香族羥基的單醇。具體可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、癸醇、月桂醇、硬脂醇、環己醇、環己烷甲醇、苧醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、三氟乙醇、四氟丙醇等。當中，就工業上容易獲取之方面而言，較佳為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇。含羥基之化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0032】 多元醇只要為於分子內具有兩個以上之羥基之化合物，則無特別限定，可列舉：具有可經鹵素基取代的碳數1至24之直鏈狀之烷基或羥基伸烷基、碳數2至24之烯基或伸烷氧基烷基、碳數3至24之分支狀之烷基或脂環式羥基、碳數6至24之芳香族羥基的二醇。具體可列舉：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,24-二十四烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羥甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1,4-環庚烷二醇、2,7-降冰片烷二醇等。

【0033】 於製造前述(2)於分子中具有一個以上之二苯甲酮衍生物及一個以上之反應性基之化合物時，亦可使用溶媒。於使用有機溶劑作為溶媒之情形時，作為例可列舉：甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二氯甲烷、N,N'-二甲基甲醯胺、3-甲氧基-N,N'-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N'-二甲基丙醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。亦可使用不與原料及產物進行反應之聚合性(利用光或熱之自由基系、陽離子系或陰離子系聚合)化合物作為溶媒。可列舉例如：導入有鏈狀及／或環狀烴基(碳數1至22)或烷氧基(碳數1至22)作為取代基之各種(甲基)丙烯酸酯、各種N-取代(甲基)丙烯醯胺及N,N-二取代(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯基嗎啉等。

【0034】 作為製造前述(2)於分子中具有一個以上之二苯甲酮衍生物及一個以上之反應性基之化合物時所用的反應觸媒，可列舉例如：四級銨鹽、四級磷鹽、三級磷衍生物、三級胺衍生物、有機金屬化合物等。作為四級銨鹽，可列舉例如：溴化四丁基銨、氯化三乙基苄基銨。作為四級磷鹽，可列舉例如：溴化四丁基磷、溴化四苯基磷。作為三級磷，可列舉例如：三苯基磷、三苄基磷、三甲苯基磷等三芳基磷；三環己基磷等三環烷基磷；三乙基磷、三丙基磷、三丁基磷、三辛基磷等三烷基磷等。作為三級胺，可列舉例如：三乙基胺、三丁基胺等三烷基胺；二甲基苄基胺、二乙基苄基胺等二烷基芳基胺；三乙醇胺等。作為有機金屬化合物，只要為用於環氧基之開環反應的觸媒則均可使用，可列舉例如：鋅、錫、鉛、鋇、鉍、鈷、錳、鐵等金屬與辛烯酸、環烷酸等有機酸之金屬鹽等；二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、2-乙基己酸錫、二乙醯丙酮酸二丁基錫、四乙醯丙酮酸鋇、乙醯丙酮酸鈦、乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮

鈷、乙醯丙酮鐵、乙醯丙酮銅、乙醯丙酮鋅之金屬螯合化合物等；烷基膦酸之鉀或鈉鹽等；碳數8至20之脂肪酸之鈉、鉀鹽等。另外，這些可單獨使用或組合使用兩種以上。當中，更佳為觸媒效果高之四級銨鹽、四級磷鹽、三級膦衍生物、錫系、鋅系、鐵系之有機金屬化合物。

【0035】 前述反應觸媒使用量並無特別限制，較佳為相對於各原料之總質量以質量比計為0.001%至5.0%。若為0.001%以上，則反應能夠迅速進行，於5.0%以下之情形時，能夠抑制觸媒所致之著色，故而較佳。進而更佳為0.01%至1.0%。

【0036】 前述(1)於分子中具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基及一個以上之反應性基之化合物並無特別限定。較佳為於分子內具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基，而且具有選自羥基、胺基、羧基中之任一種以上之結構的化合物。

【0037】 具有羥基之含(甲基)丙烯醯胺基之化合物只要為具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基及一個以上之羥基之化合物，則可使用。可列舉例如：N-羥基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥基丙基(甲基)丙烯醯胺等N-羥基烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺；N-甲基羥基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基羥基丙基(甲基)丙烯醯胺等N-烷基(碳數1至22)羥基烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺；N,N-二羥基甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二羥基乙基(甲基)丙烯醯胺等N,N-二羥基烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺等。尤其N-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺係由於具有高折射率(1.502)故而能夠提供優異之透明性，由於皮膚刺激性(PII(Primary Irritation Index；主要刺激指數)=0)低故而安全性高而容易操作，而且可價廉地獲取高純度之工業品，故而較佳。這些具有羥基之含(甲基)丙烯醯胺基之化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0038】 作為具有胺基之含(甲基)丙烯醯胺基之化合物，只要為具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基及一個以上之胺基之化合物，則並無特別限定，可列舉例如：N-胺基烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺、N-胺基烷基(碳數1至22)-N-烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺、N,N-二胺基烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺等。這些具有胺基之(甲基)丙烯醯胺可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0039】 作為具有羧基之含(甲基)丙烯醯胺基之化合物，只要為具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基及一個以上之胺基之化合物，則並無特別限定，可列舉例如：N-羧基烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺、N-羧基烷基(碳數1至22)-N-烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺、N,N-二羧基烷基(碳數1至22)(甲基)丙烯醯胺等。這些具有羧基之(甲基)丙烯醯胺可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0040】 前述(3)於分子中具有兩個以上反應性基之化合物只要為能夠與前述(1)及(2)反應之化合物即可，並無特別限定。該化合物所具有之反應性基可對應於前述(1)及(2)之反應性基適當選定。另外，就前述通式(1)所記載之B較佳為具有胺基甲酸乙酯基、脲基、酯基、醯胺基或醯亞胺基之二價以上之有機基的觀點而言，該化合物所具有之反應性基較佳為異氰酸酯基、氨基、胺基、羧酸基。藉由這些反應性基與作為前述(1)及(2)之反應性基的羥基、胺基、羧酸酐等進行反應，而能夠於本揭示之光聚合起始劑之分子內導入胺基甲酸乙酯基、脲基、酯基、醯胺基或醯亞胺基作為供氫官能基，光聚合起始性提高。

【0041】 於使前述(1)、(2)與(3)反應所得之光聚合起始劑具有酯基直接鍵結於二苯甲酮基之結構的情形時，二苯甲酮基之光聚合起始性提高，故而較佳。就同樣之觀點而言，更佳為具有通式(2)所示之二苯甲酮四酯結構。另外，明確之機制雖尚未明朗，但於二苯甲酮基、直接鍵結於二苯甲酮基之四個酯基及胺

基甲酸乙酯鍵全部含有於同一分子內之情形時，藉由分子間及／或分子內之這些官能基之相互作用，光聚合起始性變高，同時對具有360nm以上之波長之長波長光線的感度亦提高，而尤佳。進而，具有此種結構之光聚合起始劑係對光硬化性樹脂組成物中所併用之單體或寡聚物、有機溶劑等之溶解性高，可對應於目標用途而適當調整光硬化性樹脂組成物之黏度，可獲取於光硬化後耐著色性良好之硬化物。

【0042】 前述(3)於分子中具有兩個以上之反應性基之化合物於具有兩個以上之異氰酸酯基作為反應性基之情形時，可為通用之聚異氰酸酯，亦可為使通用之聚異氰酸酯與多元醇反應所得的具有多元醇骨架之聚異氰酸酯。

【0043】 通用之聚異氰酸酯為於分子內具有兩個以上之異氰酸酯基之化合物，具體可列舉：三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、1,2-伸丙基二異氰酸酯、1,2-伸丁基二異氰酸酯、2,3-伸丁基二異氰酸酯、1,3-伸丁基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯；1,3-伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-二甲苯二異氰酸酯、1,4-二甲苯二異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯；伸環戊基二異氰酸酯、伸環己基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,3-氫化二甲苯二異氰酸酯、1,4-氫化二甲苯二異氰酸酯、2,5-降冰片烷二異氰酸酯、2,6-降冰片烷二異氰酸酯等脂環式聚異氰酸酯；或者這些聚異氰酸酯之加合物型、異氰脲酸型、縮二脲型等多聚物。這些聚異氰酸酯可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0044】 用於合成具有多元醇骨架之聚異氰酸酯的多元醇只要為於分子內具有兩個以上之羥基之化合物即可。可列舉例如：於分子中具有兩個以上之羥基之聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烴多元醇、聚矽氧多元醇。另外，這些多元醇可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0045】 作為聚醚多元醇，可列舉：碳數2至18之直鏈、分支、環狀之聚伸烷基二醇，具體可列舉：聚乙二醇、甘油三(聚氧伸乙基)醚、三羥甲基丙烷三(聚氧伸乙基)醚、季戊四醇四(聚氧伸乙基)醚、聚(氧-1,3-伸丙基)二醇、甘油三(聚氧-1,3-伸丙基)醚、三羥甲基丙烷三(聚氧-1,3-伸丙基)醚、季戊四醇四(聚氧-1,3-伸丙基)醚、聚(氧-1,2-伸丙基)二醇、甘油三(聚氧-1,2-伸丙基)醚、三羥甲基丙烷三(聚氧-1,2-伸丙基)醚、季戊四醇四(聚氧-1,2-伸丙基)醚、聚(氧-1,4-伸丁基)二醇、聚(氧-1,5-伸戊基)二醇、聚(氧-3-甲基-1,5-伸戊基)二醇、聚(氧-1,6-伸己基)二醇等伸烷基二醇類。當中，就工業上容易獲取之方面而言，較佳為聚乙二醇、聚(氧-1,2-伸丙基)二醇、聚(氧-1,4-伸丁基)二醇。

【0046】 作為聚酯多元醇，係由多羧酸與多元醇所構成，於分子中含有聚酯骨架且於末端具有羥基。作為多羧酸成分，可列舉：鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、琥珀酸、馬來酸、富馬酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,3-苯三甲酸、偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、環己烷三羧酸、均苯四甲酸、環己烷四羧酸等，作為多元醇成分，可列舉：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、1,2-壬二醇、1,9-壬二醇、異山梨醇、新戊二醇、甘油、三羥甲基丙烷、

季戊四醇等。當中，就工業上容易獲取之方面而言，較佳為由作為多羧酸的己二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、癸二酸中之一種以上之多羧酸所構成的聚酯多元醇。

【0047】聚碳酸酯多元醇係由羰基成分與多元醇所構成，於分子中含有碳酸酯骨架且於末端具有羥基。作為羰基成分，可列舉：光氣、氯甲酸酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯及碳酸仲烷基酯等，作為多元醇成分，可列舉：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、1,2-壬二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、異山梨醇、新戊二醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等。當中，就工業上容易獲取之方面而言，較佳為由作為羰基成分的光氣、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯中之一種以上之羰基成分所構成的聚碳酸酯多元醇。

【0048】作為聚烯烴多元醇，可列舉氫化聚二烯多元醇、聚二烯多元醇，作為氫化聚二烯多元醇，可列舉：1,2-氫化聚丁二烯二醇、1,4-氫化聚丁二烯二醇、氫化聚異戊二烯多元醇等，作為聚二烯多元醇，可列舉：1,2-聚丁二烯二醇、1,4-聚丁二烯二醇、聚異戊二烯多元醇等。其中，就耐候性優異之方面而言，較佳為1,2-氫化聚丁二烯二醇、1,4-氫化聚丁二烯二醇、氫化聚異戊二烯多元醇。

【0049】作為聚矽氧多元醇，係於分子中具有聚矽氧主鏈骨架，並且於主鏈骨架之末端或側鏈具有一個以上之羥基。具體可列舉：兩末端碳醇改質聚二甲基矽氧烷、側鏈碳醇改質聚二甲基矽氧烷、兩末端羥基乙氧基乙基改質聚二甲基矽氧烷、側鏈羥基乙氧基乙基改質聚二甲基矽氧烷、兩末端聚醚改質聚二

甲基矽氧烷、側鏈聚醚改質聚二甲基矽氧烷等。當中，就胺基甲酸乙酯合成中不易發生凝膠化之方面而言，較佳為兩末端碳醇改質聚二甲基矽氧烷。

【0050】本揭示之光聚合起始劑較佳為每一分子之二苯甲酮衍生物之平均個數為1至20。若平均個數為1以上，則作為光聚合起始劑而顯示充分之光聚合起始性，另外若平均個數超過20，則光聚合起始性變得相當高，雖亦取決於光硬化性樹脂組成物中所含有之質量，但有不易控制光聚合反應速度之虞。就同樣之觀點而言，平均個數更佳為1至10。

【0051】本揭示之光聚合起始劑較佳為每一分子之胺基甲酸乙酯鍵之平均個數為1至40。若平均個數為1以上，則可提供源自如前述之各種胺基甲酸乙酯鍵所得之效果，另外若平均個數超過40，則光聚合起始劑的極性變高，有對光硬化性樹脂組成物中之併用成分的溶解性降低之傾向。就同樣之觀點而言，平均個數更佳為2至30。

【0052】本揭示之光聚合起始劑可藉由光照射而產生自由基、陽離子、或陰離子的成長活性種。作為用於光照射之光源，可列舉：可見光、電子線、紫外線、紅外線、X射線、 α 射線、 β 射線、 γ 射線等光能量線。當中，就活性能量線之產生裝置、光聚合起始速度及安全性之平衡而言，較佳為使用紫外線。另外，作為紫外線源，可列舉：氙燈、低壓水銀燈、高壓水銀燈、金屬鹵素燈、UV-LED燈、微波方式之準分子燈等，更佳為使用能量朝光之轉換效率高、高輸出化亦容易、進而不使用有害之水銀的UV-LED燈。

【0053】本揭示之光聚合起始劑藉由光照射而產生自由基、陽離子或陰離子的成長活性種所需要之照射能量係根據用途或光源而些許不同，但照射能量(累計光量)較佳為 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $50,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之範圍，更佳為 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至

20,000mJ/cm²。若照射能量為該範圍內，則由光聚合起始劑產生具有充分活性之成長活性種，故而較佳。

【0054】 本揭示之光聚合起始劑可藉由含有於各種光硬化性樹脂組成物中，而用作以往之光聚合起始劑之代替品。該光聚合起始劑之含量雖根據光聚合起始劑之結構或光硬化性樹脂組成物之組成而不同，但若添加0.1質量%以上，則可立即引發光聚合，而藉由光照射使光硬化性樹脂組成物充分硬化，故而較佳。另外，光聚合起始劑具有乙烯性不飽和鍵，故而即便於含量為100質量%之情形時，亦能夠與光硬化性樹脂組成物同樣地充分硬化。為了適當地調整硬化物之物性，可併用其他含不飽和基之化合物，於該情形時，相對於光硬化性樹脂組成物總體，光聚合起始劑之含量更佳為0.5質量%至70質量%，最佳為1質量%至50質量%。

【0055】 作為含不飽和基之化合物，可列舉單官能性不飽和化合物或多官能性不飽和化合物。相對於光硬化性樹脂組成物總體，不飽和基含有化合物之含量較佳為0質量%至99質量%。另外，為了適當地調整硬化物之物性，含不飽和基之化合物之含量更佳為50質量%至99質量%。

【0056】 作為單官能性不飽和化合物，可列舉：含有(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基及乙炔基等之化合物，這些可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。相對於光硬化性樹脂組成物總體，單官能性不飽和化合物之含量較佳為0質量%至90質量%，更佳為5質量%至70質量%，最佳為10質量%至50質量%。單官能性不飽和化合物通常為低黏度，藉由適當含有該單官能性不飽和化合物，可期待光硬化性樹脂組成物之低黏度化、作業性提高等效果。

【0057】 作為含有(甲基)丙烯酸酯基之單官能性不飽和化合物(除光聚合起始劑之外)，具體可列舉：導入有碳數為1至18之直鏈、分支、環狀之烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯類；導入有碳數為1至18之直鏈、分支、環狀之羥基烷基的(甲基)丙烯酸羥基烷基酯類；由(甲基)丙烯酸與羥基烷基羧酸類所構成之(甲基)丙烯酸乙基羧酸、(甲基)丙烯酸乙基琥珀酸、(甲基)丙烯酸乙基鄰苯二甲酸、(甲基)丙烯酸乙基六氫鄰苯二甲酸等(甲基)丙烯酸烷基羧酸類；導入有碳數為1至18之直鏈、分支、環狀之烷基磺酸基的(甲基)丙烯酸烷基磺酸類；導入有碳數為1至18之直鏈、分支、環狀之烷基磷酸基的(甲基)丙烯酸烷基磷酸類；導入有由碳數為1至18之烷基與碳數1至4之伸烷基二醇基所構成之官能基的烷氧基伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類、烷氧基二伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類、烷氧基三伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類、烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類；或導入有由苯氧基與碳數1至4之伸烷基二醇基所構成之官能基的苯氧基伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類、苯氧基二伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類、苯氧基三伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類、苯氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯類；或導入有碳數為1至6之胺基烷基的N-烷基胺基(甲基)丙烯酸酯類；或導入有由碳數為1至6之胺基烷基與碳數1至6之烷基所構成之N-烷基胺基烷基的N-烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯類；導入有由碳數為1至6之胺基烷基與碳數1至6之烷基所構成之N,N-二烷基胺基烷基的N,N-二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯類；或(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧乙酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、2-甲基-2-(甲基)丙烯酸金剛烷基酯等導入有環狀結構之(甲基)丙烯酸酯類；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯

酸-4-羥基丁酯縮水甘油醚等導入有環氧基之(甲基)丙烯酸酯類。當中，就容易取得硬化物之各種物性之平衡之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸-4-第三丁基環己酯。

【0058】 作為含有(甲基)丙烯醯胺基之單官能性不飽和化合物(除光聚合起始劑之外)，具體可列舉：(甲基)丙烯醯胺、單取代或雙取代(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯基嗎啉、二丙酮(甲基)丙烯醯胺等，另外，作為單取代或雙取代(甲基)丙烯醯胺，可列舉例如：導入有碳數1至18之直鏈、分支、環狀之烷基的N-烷基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯醯胺；導入有碳數為1至6之羥基烷基的N-羥基烷基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二(羥基烷基)(甲基)丙烯醯胺、N-羥基烷基-N-(4-羥基苯基)(甲基)丙烯醯胺；導入有碳數為1至6之羥基烷基及碳數1至6之烷基的N-烷基-N-羥基烷基(甲基)丙烯醯胺、N-烷基-N-(4-羥基苯基)(甲基)丙烯醯胺；或4-羥基苯基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二(4-羥基苯基)(甲基)丙烯醯胺；導入有由碳數為1至6之烷氧基與碳數1至6之伸烷基所構成之烷氧基烷基的N-烷氧基烷基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二(烷氧基烷基)(甲基)丙烯醯胺；導入有由碳數為1至6之烷氧基與碳數1至6之伸烷基所構成之烷氧基烷基、碳數為1至6之烷基的N-烷基-N-烷氧基烷基(甲基)丙烯醯胺；導入有碳數為1至6之烷基磺酸基的N-磺基烷基(甲基)丙烯醯胺；導入有碳數為1至6之胺基烷基的N-烷基胺基(甲基)丙烯醯胺；導入有由碳數為1至6之胺基烷基與碳數1至6之烷基所構成之N-烷基胺基烷基的N-烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺；導入有由碳數為1至6之胺基烷基與碳數1至6之烷基所構成之N,N-二烷基胺基烷基的N,N-二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺等。當中，

就工業上容易獲取之方面而言，較佳為N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-二甲基胺基丙基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-丙烯醯基嗎啉、二丙酮丙烯醯胺、N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯醯胺，當中，就為液體且作業性高之方面而言，更佳為N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-二甲基胺基丙基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-丙烯醯基嗎啉。

【0059】作為含有乙烯基之單官能性不飽和化合物(除光聚合起始劑之外)，具體可列舉：導入有碳數為1至22之羧酸的羧酸乙烯酯；導入有碳數為1至22之直鏈、分支、環狀之烷基的烷基乙烯醚；氯乙烯、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基噁唑啉、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、衣康酸、衣康酸酐；導入有碳數為1至22之直鏈、分支、環狀之烷基的馬來酸單烷基酯、馬來酸二烷基酯、馬來酸單烷基醯胺、馬來酸二烷基醯胺、馬來酸烷基醯亞胺、富馬酸單烷基酯、富馬酸二烷基酯、富馬酸單烷基醯胺、富馬酸二烷基醯胺、衣康酸單烷基酯、衣康酸二烷基酯、衣康酸單烷基醯胺、衣康酸二烷基醯胺、衣康酸烷基醯亞胺；乙烯基羧酸、乙烯基磺酸、乙烯基磷酸等。當中，就工業上容易獲取之方面而言，較佳為N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基己內醯胺、馬來酸酐等。

【0060】作為含有烯丙基之單官能性不飽和化合物(除光聚合起始劑之外)，具體可列舉：導入有碳數為1至22之羧酸的羧酸烯丙酯；導入有碳數為1至22之直鏈、分支、環狀之烷基的烷基烯丙醚類；苯基烯丙醚、烷基苯基烯丙醚、烯丙胺；導入有分支、環狀之烷基的單或二烷基烯丙胺等。

【0061】作為含有苯乙烯基之單官能性不飽和化合物(除光聚合起始劑之外)，具體可列舉：苯乙烯、於 α 位導入有碳數1至18之烷基的 α -烷基苯乙烯、 α -

甲基苯乙烯二聚物；於苯基導入有碳數1至18之烷基的鄰烷基苯乙烯、間烷基苯乙烯、對烷基苯乙烯；導入有磺酸基之對苯乙烯磺酸等。當中，就工業上容易獲取之方面而言，較佳為苯乙烯或 α -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯二聚物。

【0062】 作為多官能性不飽和化合物，可列舉含有兩個以上之(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基及乙炔基等不飽和基的化合物，可為含有這些不飽和基中之單獨一種之化合物，亦可為複合含有兩種以上之化合物。另外，為了獲得良好之硬化性，更佳為使用至少一個以上之(甲基)丙烯酸酯基或(甲基)丙烯醯胺基作為不飽和基。相對於光硬化性樹脂組成物總體，多官能性不飽和化合物(除光聚合起始劑之外)之含量較佳為0質量%至99質量%，更佳為1質量%至70質量%，最佳為5質量%至50質量%。藉由適當含有多官能性不飽和化合物而獲得之硬化物之強度或硬度高，可期待優異之耐久性。

【0063】 作為多官能性不飽和化合物，可列舉：(甲基)丙烯酸烯丙酯、烯丙基(甲基)丙烯醯胺、二烯丙胺、導入有碳數1至18之烷基的烷基二烯丙胺、將選自公知之無機酸陰離子或有機酸陰離子中之至少一種陰離子與導入有碳數1至18之烷基的二烷基二烯丙基銨陽離子組合而構成之鎗鹽類、伸烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯類、聚伸烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯類、雙酚A二縮水甘油醚丙烯酸加成物類、烷氧基化雙酚A二丙烯酸酯類、聚酯二(甲基)丙烯酸酯類、聚碳酸酯二(甲基)丙烯酸酯類、聚胺基甲酸乙酯二(甲基)丙烯酸酯類、聚胺基甲酸乙酯二(甲基)丙烯醯胺類，另外，作為三官能以上之多官能性不飽和化合物，可列舉：季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲

基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯氧基乙氧基三羥甲基丙酯、甘油聚縮水甘油醚聚(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、琥珀酸改質季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。這些多官能性不飽和化合物可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0064】 多官能性不飽和化合物之數量平均分子量較佳為100至20,000。於數量平均分子量為100以上之情形時，能夠將所得之硬化物之硬化收縮抑制得低而較佳。另外，若數量平均分子量為20,000以下，則可將光硬化性樹脂組成物之液黏度控制得低，操作性優異，故而較佳。進而，數量平均分子量更佳為200至10,000。

【0065】 另外，本揭示之光聚合起始劑即便不使用其他增感劑亦具有充分之感度，但亦可為了進一步提高感度或提高硬化後之硬化物之物性，而與增感劑或其他光聚合起始劑併用。

【0066】 作為可與本揭示之光聚合起始劑併用之增感劑，並無特別限定，可列舉例如：二苯甲酮類、以蒽衍生物等為代表之不飽和酮類、以苯偶醌或樟腦醌等為代表之1,2-二酮衍生物、安息香衍生物、蒽醌衍生物、噻噸酮衍生物、香豆素衍生物、三級胺類、硫醇類、二硫醚類等。這些可對應於需要以任意比率使用，可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0067】 作為可與本揭示之光聚合起始劑併用之其他聚合起始劑，可列舉：安息香、安息香烷基醚類等安息香類；苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮等苯乙酮類；蒽醌類；噻噸酮類；縮酮類；二苯甲酮類；胺基苯乙酮類；

氧蒽酮類等，但不限定於這些，這些可對應於需要以任意之比率使用，可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0068】 光硬化性樹脂組成物可不含有機溶劑而使用。另外，為了提高塗佈性等作業性，可對應於需要添加有機溶劑而調整液黏度。於光硬化時，所添加之有機溶劑可預先去除而進行硬化，亦可保持含有有機溶劑而硬化。亦可進而於硬化後去除有機溶劑，可對應於光硬化性樹脂組成物及所得之硬化物之使用方法、目的而適當選擇。有機溶劑之添加量並無特別限制，就能夠減少去除有機溶劑所需要之能量或時間之方面而言，相對於光硬化性樹脂組成物總體，較佳為80質量%以下，更佳為50質量%以下。

【0069】 作為用於光硬化性樹脂組成物之有機溶劑，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯類；乙二醇、丙二醇等伸烷基二醇類；聚乙二醇、聚丙二醇等聚伸烷基二醇類；乙氧基二乙二醇、甲氧基丙二醇等二醇醚類；丙二醇乙酸酯等二醇酯類；四氫呋喃、甲基四氫呋喃、環戊基甲基醚、甲基四氫吡喃、甲基第三丁基醚甲苯等醚類；二甲苯等芳香族烴類；己烷、環己烷等脂肪族烴類；N,N'-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺類；β-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、β-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺等醯胺醚類；2-吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮等吡咯啉酮類；N-甲基哌啶等哌啶類；二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷等鹵化烴類等；二甲基亞碲等亞碲類；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等咪唑啉酮類等。這些有機溶劑可單獨使用一種，另外亦可併用兩種以上。

【0070】 本揭示之光聚合起始劑可較佳地用於：UV柔版油墨、UV平版油墨、UV網版油墨、UV噴墨油墨、光硬化性指甲化妝料組成物(凝膠指甲)、UV

硬化型黏著劑、UV硬化型接著劑、封口用材料或密封材等所用之光硬化性密封劑；汽車、電氣製品、家具等之塗料或塗佈材等所用之光硬化性塗佈劑；或用於汽車、電氣製品之表面塗佈等的裝飾片所用之光硬化性裝飾片用樹脂組成物；具有自體修復性之塗佈劑、立體造形物、指甲飾材、汽車外裝保護、裝飾膜等功能零件、器件等所用之光硬化性自體修復材料用樹脂組成物；透明黏著片或緩衝材、襯墊、防振材、吸音材、印刷版、封口材、研磨劑等所用之適於彈性體之材料所用的光硬化性彈性體組成物；3D印表機用模型材或支撐材的光硬化性立體造形用樹脂組成物；汽車用塗料等光硬化性車輛用塗佈材組成物等。

[實施例]

【0071】 以下，列舉實施例及比較例來更具體說明本發明，但本發明不限定於這些實施例。另外，下文中「份」及「%」只要無特別記載，則全部為質量基準。

【0072】 (1)紅外線吸收光譜分析(IR(Infrared)分析)

IR 分析係利用下述裝置進行。

Nicolet iS50(賽默飛科技(Thermo Fisher Scientific)股份有限公司製造)

(2)液相層析質譜分析(LC-MS(Liquid chromatography-mass spectrometry)分析)

LC-MS 分析係利用下述裝置及條件進行。

管柱：XBridge C18，4.6mm×150mm，3.5μm(日本沃特世(Waters)股份有限公司製造)；洗提液條件：水／甲醇／1%甲酸水溶液＝60／30／10；測定波長：258nm；管柱烘箱：40℃。

(3)核磁共振光譜分析(NMR(Nuclear Magnetic Resonance)分析)

NMR 分析係利用日本電子股份有限公司製造之 400MHz 之裝置進行。

(4)氣相層析分析(GC(Gas chromatography)分析)

GC 分析係利用 GC-2025(島津製作所股份有限公司製造)及管柱(DB-1，安捷倫科技(Agilent Technology)股份有限公司製造)進行。

(5)凝膠滲透層析分析(GPC(Gel Permeation Chromatography)分析)

GPC 分析係利用下述裝置及條件進行。

裝置：Prominence-I LC-2030C(島津製作所股份有限公司製造)；保護管柱：Shodex 之 KF-G 一根(昭和電工股份有限公司製造)；管柱：Shodex 之 KF-806L 一根(昭和電工股份有限公司製造)；管柱溫度：40℃；移動相：四氫呋喃(THF；Tetrahydrofuran)；進液速度：0.5mL/min；標準樣本：聚苯乙烯。

【0073】 將實施例及比較例中所用之多元醇(E)、異氰酸酯化合物(F)顯示於以下。

(1)多元醇(E)

E-1：KF-6000(信越化學工業製造，碳醇改質聚矽氧油，二醇型，數量平均分子量為 1700)

E-2：Kuraray Polyol P-1010(可樂麗(Kuraray)製造，聚酯多元醇，二醇型，數量平均分子量為 1000)

E-3：UH-100(宇部興產製造，1,6-HD 之聚碳酸酯二醇，數量平均分子量為 1000)

E-4：GI-1000(日本曹達製造，聚丁二烯二醇，數量平均分子量為 1500)

E-5：Uniol D-1000(日油製造，聚丙二醇，數量平均分子量為 1000)

E-6：Kuraray Polyol P-5010(可樂麗(Kuraray)製造，聚酯多元醇，二醇型，數量平均分子量為 5000)

E-7：Uniol D-400(日油製造，聚丙二醇，數量平均分子量為 400)

(2)異氰酸酯化合物(F)

F-1：1,5-五亞甲基二異氰酸酯

F-2：異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI；Isophorone diisocyanate)

F-3：甲苯二異氰酸酯(TDI；Toluene diisocyanate)

F-4：IPDI 之三聚物(脲酸酯)(贏創(Evonic)公司製造，VESTANAT T1890/100)

【0074】 將實施例及比較例中所用之市售之光聚合起始劑(G)、單官能性不飽和化合物(H)、多官能性不飽和化合物(I)、其他成分(J)顯示於以下。

(1)市售之光聚合起始劑(G)

G-1：1-羥基環己基苯基酮(Omnirad 184，IGM ResinsB.V.製造)

G-2：1-[4-(2-羥基乙基)-苯基]-2-羥基-甲基丙酮(Omnirad 2959，IGM ResinsB.V.製造)

G-3：2-羥基-1-(4-(4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苯氧基)苯基)-2-甲基丙烷-1-酮(ESACURE KIP 160，IGM ResinsB.V.製造)

G-4：二苯甲酮

G-5：4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮

(2)單官能性不飽和化合物(H)

H-1：二甲基丙烯醯胺(KJ 化學(KJ Chemicals)股份有限公司製造，註冊商標「Kohshylmer」「DMAA」)

H-2：丙烯酸異冰片酯

H-3：丙烯醯基嗎啉(KJ 化學(KJ Chemicals)股份有限公司製造，註冊商標「Kohshylmer」「ACMO」)

H-4：丙烯酸 4-第三丁基環己酯(KJ 化學(KJ Chemicals)股份有限公司製造，註冊商標「Kohshylmer」)

(3)多官能性不飽和化合物(I)

I-1：A-400(新中村化學工業製造，聚乙二醇 400 二丙烯酸酯)

I-2：EBECRYL270(大賽璐-湛新(Daicel-Allnex)製造，脂肪族二官能丙烯酸胺基甲酸乙酯，平均分子量為 1500)

I-3：己二醇二丙烯酸酯(共榮社化學製造，LIGHT ACRYLATE1,6HX-A)

I-4：二季戊四醇六丙烯酸酯(共榮社化學製造，LIGHT ACRYLATEDPE-6A)

(4)其他成分(J)

J-1：TEGO Rad2100(贏創(Evonic)公司製造，矽丙烯酸酯)

J-2：季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)(昭和電工製造)

J-3：MEK-ST-40(日產化學製造，膠體二氧化矽分散液)

【0075】合成例1 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-1)之合成

於設置有回流冷凝管、攪拌機、溫度計及滴液漏斗之 300mL 容量之燒瓶中，將三氟甲烷磺酸 60.0g(0.4mol)與水 7.2g(0.4mol)一邊冷卻一邊緩緩混合，製備三氟甲烷磺酸水合物。一邊保持於 40°C，一邊自滴液漏斗緩緩添加丙烯腈 10.6g(0.2mol)、(G-1)40.8g(0.2mol)及吩噻嗪 0.1g 之混合物。滴加結束後，於 70°C 持續攪拌 2 小時。反應結束後，於反應液中添加水 50g 及甲苯 50g，進行萃取。將所得之有機層加以濃縮，而進行再結晶，藉此獲得白色固形物 31.8g。進行 IR 分析、LC-MS 分析及 NMR 分析，確認到所得之固形物係分子量為 257 的具有

丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-1)。另外，進行 GC 分析，產物之純度為 98.5%，產率為 62%。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(自由基系之分子內裂解型)之個數比為 1/1。

【0076】 合成例2 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-2)之合成

代替丙烯腈而使用甲基丙烯腈 26.8g，代替(G-1)而使用(G-3)68.5g，除此以外，利用與合成例 1 相同之方法進行合成、分析，獲得分子量為 477 的具有甲基丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-2)。純度為 98.8%，產率為 67%。再者，乙烯性不飽和鍵(甲基丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(自由基系之分子內裂解型)之個數比為 1/1。

【0077】 合成例3 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-3)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加丙烯酸甲酯 20.8g(0.24mol)、(G-2)18.9g(0.22mol)、環己烷 100g、吩噻嗪 0.1g 及氧化二辛基錫 0.1g。一邊攪拌一邊將反應液升溫至 80°C，進而於 80°C進行反應 12 小時。反應結束後，使所生成之甲醇與環己烷之共沸物餾出後，使未反應之丙烯酸甲酯與環己烷之共沸物餾出，獲得 4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮。使用該 4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮，利用與合成例 1 相同之方法使丙烯腈反應，利用與合成例 1 相同之方法進行分析，獲得光聚合起始劑(C-3)，該光聚合起始劑(C-3)係分子量為 331，且具有丙烯酸酯基及丙烯醯胺基作為不飽和鍵，並為淡黃色透明之黏稠液體。純度為 95.2%，產率為 54%。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯酸酯基及丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(自由基系之分子內裂解型)之個數比為 2/1。

【0078】 合成例4 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-4)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 2-異氰酸酯基乙基丙烯酸酯 28.2g(0.2mol)、二月桂酸二丁基錫(DBTDL；Dibutyltin dilaurate)0.02g 及甲基乙基酮(MEK；Methyl ethyl ketone)50g。一邊保持於 40°C，一邊自滴液漏斗緩慢添加安息香 42.4g(0.2mol)與吩噻嗪 0.1g 之混合物。滴加結束後，於 70°C 持續攪拌 2 小時。反應結束後，藉由減壓法餾除溶劑，而進行再結晶，藉此獲得白色固形物。進行 IR 分析、LC-MS 分析及 NMR 分析，確認為分子量為 353 的具有丙烯酸酯基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-4)。另外，進行 GC 分析，產物之純度為 97.7%，產率為 88%。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯酸酯基)與光聚合起始性官能基(自由基系之分子內裂解型)之個數比為 1/1。

【0079】 合成例5 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-5)之合成

代替 2-異氰酸酯基乙基丙烯酸酯而使用(F-2)44.5g，使用(G-1)40.9g 作為具有羥基之光聚合起始劑，除此以外，利用與合成例 4 相同之方法進行胺基甲酸乙酯化反應，獲得具有異氰酸酯基之化合物作為中間體。於該中間體之溶液中，一邊保持於 70°C，一邊自滴液漏斗緩緩添加羥基乙基馬來醯亞胺 28.2g(0.2mol)。滴加結束後，於 70°C 進一步持續攪拌 4 小時。反應結束後，藉由減壓法餾除溶劑，而進行再結晶，藉此獲得白色固形物。進行 IR 分析、LC-MS 分析及 NMR 分析，確認為分子量為 528 的具有馬來醯亞胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-5)。另外，進行 GC 分析，產物之純度為 96.5%，產率為 92%。再者，乙烯性不飽和鍵(馬來醯亞胺基)與光聚合起始性官能基(自由基系之分子內裂解型)之個數比為 1/1。

【0080】 合成例6 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-6)之合成

代替 2-異氰酸酯基乙基丙烯酸酯而使用二環己基甲烷 4,4'-二異氰酸酯 52.5g，使用(G-1)40.8g 作為具有羥基之光聚合起始劑，除此以外，利用與合成例 4 相同之方法進行胺基甲酸乙酯化反應，獲得具有異氰酸酯基之化合物作為中間體。於該中間體之溶液中，一邊保持於 30°C，一邊自滴液漏斗緩緩添加烯丙胺 11.4g(0.2mol)。滴加結束後，於 40°C 進一步持續攪拌 6 小時。反應結束後，藉由減壓法而餾除溶劑，而進行再結晶，藉此獲得白色固形物。進行 IR 分析、LC-MS 分析及 NMR 分析，確認為分子量為 466 的具有烯丙基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-6)。另外，進行 GC 分析，產物之純度為 93.8%，產率為 94%。再者，乙烯性不飽和鍵(烯丙基)與光聚合起始性官能基(自由基系之分子內裂解型)之個數比為 1/1。

【0081】 合成例7 含二苯甲酮基之化合物(D-1)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA; Benzophenonetetracarboxylic dianhydride)60.0g、異丙醇 22.6g、1,2-環氧己烷 46.6g、乙酸乙酯 62g、作為觸媒之三苯基磷(TPP; Triphenylphosphine)17.1g，於 60°C 一邊攪拌一邊進行反應 24 小時。反應結束後，以 5% 硫酸、飽和碳酸氫鈉水溶液清洗，分取出有機層。將該有機層以無水硫酸鈉加以乾燥後，將乾燥劑過濾分離，進行減壓濃縮而獲得淡黃色黏性液體 108.2g。藉由所得之黏性液體之 IR 分析，檢測到由源自酯之羰基的 C=O 伸縮振動所致之吸收(1725cm⁻¹)，未檢測到由源自 BTDA 之羰基的 C=O 伸縮振動所致之吸收(1770cm⁻¹、1851cm⁻¹)。藉由 LC-MS 分析所得之質譜之分子離子波峰、與藉由計算所得之分子量(643)一致，確認到生成了目標之含二苯甲酮基之化合物(D-1)。

【0082】 合成例8 含二苯甲酮基之化合物(D-2)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 BTDA 40.0g、卡必醇 33.7g、丁酸縮水甘油酯 44.7g、作為觸媒之溴化乙基三苯基磷 (ETPPB；Ethyltriphenylphosphonium Bromide)16.1g，於 90°C 一邊攪拌一邊進行反應 12 小時。反應結束後，與合成例 7 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 106.7g 為目標分子量 879 之含二苯甲酮基之化合物(D-2)。

【0083】 合成例9 含二苯甲酮基之化合物(D-3)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 BTDA 45.0g、三氟乙醇 28.2g、N,N-二甲基甲醯胺(DMF；Dimethylformamide)51g、作為觸媒之 4-二甲基胺基吡啶 3.41g，於 50°C 一邊攪拌一邊進行反應 8 小時。然後，於溶液中添加第三丁基縮水甘油醚 45.5g、作為觸媒之 4-二甲基胺基吡啶 2.56g，於 70°C 一邊攪拌一邊反應 16 小時。反應結束後，與合成例 7 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 198.5g 為目標之分子量 783 之含二苯甲酮基之化合物(D-3)。

【0084】 合成例10 含二苯甲酮基之化合物(D-4)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 BTDA 40.0g、乙二醇單乙酸酯 26.1g、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺(KJ 化學(KJ Chemicals)股份有限公司製造，註冊商標「KJCPMA」)49g、作為觸媒之溴化四丁基銨 8.00g，於 100°C 一邊攪拌一邊反應 1 小時。然後，於溶液中添加 1,2-環氧己烷 49.7g、作為觸媒之溴化四丁基銨 9.60g，於 100°C 一邊攪拌一邊進行反應 12 小時。反應結束後，與合成例 7 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 92.4g 為目標分子量 831 之含二苯甲酮基之化合物(D-4)。

【0085】 合成例11 含二苯甲酮基之化合物(D-5)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 BTDA 23.0g、二十二醇 47.1g、2-乙基己基縮水甘油醚 33.2g、MEK 48g、作為觸媒之溴化四甲基銨 3.85g，於 MEK 回流下，一邊攪拌一邊進行反應 18 小時。反應結束後，與合成例 7 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 94.2g 為目標分子量 1348 之含二苯甲酮基之化合物(D-5)。

【0086】 合成例12 含二苯甲酮基之化合物(D-6)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 BTDA 25.0g、乙醇 7.2g、1,2-環氧二十二烷 63.0g、DMF 24g、作為觸媒之 TPP 7.82g，於 70°C 一邊攪拌一邊進行反應 20 小時。反應結束後，與合成例 7 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 92.4g 為目標分子量 1064 之含二苯甲酮基之化合物 (D-6)。

【0087】 合成例13 含二苯甲酮基之化合物(D-7)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加 BTDA 30.0g、1,2-丁二醇 16.9g、乙酸乙酯 35g、作為觸媒之 ETPPB 6.91g，於 65°C 一邊攪拌一邊進行反應 4 小時。然後，於溶液中添加 3-全氟丁基-1,2-環氧丙烷 75.6g、作為觸媒之 ETPPB 5.18g，於 90°C 一邊攪拌一邊反應 16 小時。反應結束後，與合成例 7 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 101.7g 為目標分子量 1152 之含二苯甲酮基之化合物(D-7)。

【0088】 合成例14 含二苯甲酮基之化合物(D-8)之合成

與合成例 1 中所用之裝置同樣地，於 500mL 之燒瓶中添加 BTDA 50.0g、DMF 250g，自滴液漏斗緩緩添加丙醇胺 24.5g。滴加結束後，於 30°C 持續攪拌 2 小時。然後，一邊將溶液於 145°C 攪拌一邊進行反應 10 小時。反應結束後，

進行過濾分離，而進行再結晶，藉此獲得淡黃色固形物 61.5g。藉由所得之淡黃色固形物之 IR 分析，檢測到由醯亞胺基的 C=O 伸縮振動所致之吸收(1725cm^{-1} 、 1775cm^{-1})、由 C-N-C 伸縮振動所致之吸收(1375cm^{-1})，未檢測到由源自 BTDA 之羰基的 C=O 伸縮振動所致之吸收。藉由 LC-MS 分析所得之質譜之分子離子波峰、與藉由計算所得之分子量(436)一致，確認到生成了目標含二苯甲酮基之化合物 (D-8)。

【0089】 合成例15 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-7)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加(F-1)37.4g、(D-1)77.9g、N-羥甲基丙烯醯胺(NMAA; N-methylolacrylamide)24.6g、作為觸媒之 2-乙基己酸錫 0.06g、作為聚合抑制劑之二丁基羥基甲苯(BHT; Butylated hydroxytoluene)0.10g 及作為溶媒之乙酸乙酯 60g，於 70°C 一邊攪拌一邊進行反應 8 小時。反應結束後，藉由 IR 分析確認到異氰酸酯基之吸收波峰消失。將反應液加以濃縮，藉由甲醇進行沈澱純化，然後進行真空乾燥，由此獲得淡黃色固形物 128.7g。藉由所得之固形物之 IR 分析，檢測到由胺基甲酸乙酯鍵之 N-H 彎曲振動所致之吸收(1532cm^{-1})，檢測到由源自(D-1)之酮基的 C=O 伸縮振動所致之吸收(1650cm^{-1})，確認到生成了目標的具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-7)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-7)之數量平均分子量為 1,700。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 1/2。

【0090】 合成例16 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-8)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加(D-2)68.9g、(E-1)78.4g、(F-2)43.5g、N-羥基乙基丙烯醯胺(KJ 化學(KJ Chemicals)股份有限公司製造，註冊商標「Kohshylmer」、「HEAA」)9.1g、作為觸媒之乙醯丙酮鐵 0.06g、BHT 0.10g。

一邊將混合物加以攪拌一邊升溫至 70°C，然後於 70°C 進行反應 10 小時。與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 189.9g 為目標的具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-8)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-8)之數量平均分子量為 7,500。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 1/1。

【0091】 合成例17 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-9)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加(D-3)80.1g、(E-2)25.6g、(F-3)26.8g、經基丙基甲基丙烯醯胺 7.4g、DBTDL 0.06g、BHT 0.10g、「ACMO」60g。一邊將混合物加以攪拌一邊升溫至 60°C，然後於 60°C 進行反應 12 小時，獲得淡黃色黏性液體 127.7g。與合成例 15 同樣地藉由 IR 分析進行鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體為目標之具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-9)之「ACMO」溶液。另外，藉由 GPC 分析算出(C-9)之數量平均分子量為 8,200。再者，(C-9)中，乙烯性不飽和鍵(甲基丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 1/2。

【0092】 合成例18 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-10)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加「HEAA」12.1g、(F-4)58.1g、(E-3)26.2g、(D-4)43.5g、作為觸媒之乙醯丙酮鋅 0.06g、BHT 0.10g、作為溶媒之「KJCPMA」60g。一邊將混合液加以攪拌一邊升溫至 80°C，然後於 80°C 進行反應 6 小時。反應結束後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 124.3g 為目標之具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-10)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-10)之數量平均分子量為 24,100。

再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 2/1。

【0093】 合成例19 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-11)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加(D-7)47.0g、(E-4)40.8g、(F-3)35.5g、NMAA 16.5g、作為觸媒之 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷 0.06g、BHT 0.10g、DMF 60g。一邊將混合物加以攪拌一邊升溫至 70°C，於 70°C進行反應 7 小時後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 126.8g 為目標之具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-11)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-11)之數量平均分子量為 5,100。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 4/1。

【0094】 合成例20 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-12)之合成

於與合成例 1 所用之裝置相同之燒瓶中，添加(D-2)75.9g、(E-5)33.7g、(F-2)28.8g、NMAA 1.5g、DBTDL 0.06g、BHT 0.10g、MEK 60g。一邊將混合液加以攪拌一邊升溫至 60°C，然後於 60°C進行反應 12 小時。反應結束後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 129.1g 為目標之具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-12)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-12)之數量平均分子量為 29,100。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 1/6。

【0095】 合成例21 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-13)之合成

使用與合成例 1 相同之裝置，於燒瓶中添加(D-5)3.8g、(E-6)129.0g、(F-2)7.0g、N-(2-羥基乙基)馬來醯亞胺 0.8g、作為觸媒之乙醯丙酮鋅 0.06g、BHT 0.10g。一邊將混合液加以攪拌一邊升溫至 75°C，於 75°C進一步持續攪拌 8 小時。然後，

與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 128.9g 為目標之具有馬來醯亞胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-13)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-13)之數量平均分子量為 73,600。再者，乙烯性不飽和鍵(馬來醯亞胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 2/1。

【0096】 合成例22 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-14)之合成

使用與合成例 1 相同之裝置，於燒瓶中添加(D-6)69.3g、(E-3)43.4g、「KJCMIPA」60g、BHT 0.10g。升溫至 70°C並充分混合。然後，於溶液中添加(F-3)22.7g、作為觸媒之 2-乙基己酸錫 0.04g，於 70°C一邊攪拌一邊進行反應 4 小時，進行 IR 分析，確認到異氰酸酯基之吸收波峰之減少已停止。然後，於溶液中添加乙二醇單烯丙醚 4.5g 及 2-乙基己酸錫 0.02g，於 70°C一邊攪拌一邊進行反應 6 小時。反應結束後，藉由 IR 分析確認到異氰酸酯基之吸收波峰消失。然後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 123.2g 為目標之具有烯丙基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-14)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-14)之數量平均分子量為 9,700。再者，乙烯性不飽和鍵(烯丙基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 1/1.5。

【0097】 合成例23 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-15)之合成

使用與合成例 1 相同之裝置，於燒瓶中添加己二酸 47.2g、3-甲基-1,5-戊二醇 15.3g、(D-2)113.4g、BHT 0.10g，於常壓下一邊流通氮氣一邊升溫至 190°C，於混合液中添加作為觸媒之氧化鋅 0.04g，於 195°C之溫度一邊餾出縮合水一邊進行反應。反應結束後，確認到酸值為 43mgKOH/g(依據 JIS(Japanese Industrial Standard；日本工業標準) K0070:1992)。然後，將回流冷凝器變更為 Dean-Stark 型共沸分餾裝置，於反應液中添加(6-羥基己基)甲基丙烯醯胺 24.0g、濃硫酸 2g，

於 125°C 將生成之水與甲苯一併共沸分離至反應系統外。然後，於反應液中添加甲醇，進行沈澱純化，藉由真空乾燥而獲得淡黃色黏性液體 185.2g。與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體為(C-15)。藉由所得之具有甲基丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-15)之 GPC 分析算出數量平均分子量為 4,600。再者，乙烯性不飽和鍵(甲基丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 1/1。

【0098】 合成例24 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-16)之合成

使用與合成例 23 相同之裝置，於燒瓶中添加己二醯二氯 87.6g、六亞甲基二胺 41.7g、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP；N-Methylpyrrolidone)30g、BHT 0.10g 後充分混合，一邊保持於 0°C 一邊進行反應 1 小時。反應結束後，添加(D-2)17.5g，進行反應 1 小時。然後，於溶液中添加「HEAA」23.1g，進行反應 1 小時。反應結束後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 158.2g 為目標之具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-16)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-16)之數量平均分子量為 9,200。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 10/1。

【0099】 合成例25 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-17)之合成

使用與合成例 23 相同之裝置，於 500mL 之燒瓶中添加均苯四甲酸酐 78.3g、(F-2)106.4g、NMP 30g、三伸乙二胺 2.85g、BHT 0.10g 後，以 2 小時升溫至 120°C，進行反應 5 小時。反應結束後，降溫至 70°C，添加(D-2)17.5g，進行反應 3 小時。然後，於溶液中添加「HEAA」23.1g、DBTDL 0.04g，進行反應 2 小時。反應結束後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 158.2g 為目標之具有丙烯醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-17)。另外，

藉由 GPC 分析算出(C-17)之數量平均分子量為 11,200。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯酸醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 10/1。

【0100】 合成例26 具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-18)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加(D-7)31.2g、(E-7)42.9g、(F-3)37.4g、HEAA 8.3g、作為觸媒之乙醯丙酮鐵 0.06g、BHT 0.10g、DMF 80g。一邊將混合液加以攪拌一邊升溫至 70°C，於 70°C進行反應 11 小時。反應結束後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 106.9g 為目標之具有丙烯酸醯胺基作為不飽和鍵之光聚合起始劑(C-18)。另外，藉由 GPC 分析算出(C-18)之數量平均分子量為 5,000。再者，乙烯性不飽和鍵(丙烯酸醯胺基)與光聚合起始性官能基(二苯甲酮基)之個數比為 1/1。

【0101】 比較合成例1 不具有乙烯性不飽和鍵之含二苯甲酮之光聚合起始劑(K-1)之合成

於與合成例 1 中所用相同之燒瓶中，添加(D-1)18.3g、(E-5)85.6g、(F-1)31.7g、正丁醇 4.3g、作為觸媒之 2-乙基己酸錫 0.06g、BHT 0.10g、DMF 60g。一邊將混合液加以攪拌一邊升溫至 80°C，於 80°C進行反應 10 小時。反應結束後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到所得之淡黃色黏性液體 106.7g 為不具有乙烯性不飽和鍵之含二苯甲酮之光聚合起始劑(K-1)。另外，藉由 GPC 分析算出(K-1)之數量平均分子量為 7,500。

【0102】 比較合成例2 胺基甲酸乙酯丙烯酸醯胺基寡聚物與二苯甲酮之混合物(K-2)之製備

與合成例 1 中所用之裝置同樣地，於 500mL 之燒瓶中添加(E-5)105.3g、(F-2)29.2g、NMAA 5.4g、2-乙基己酸錫 0.06g、BHT 0.10g、乙酸乙酯 60g，於

70°C一邊攪拌一邊進行反應 12 小時。反應結束後，與合成例 15 同樣地進行分析、純化、鑑定等，確認到獲得了胺基甲酸乙酯丙烯酸醯胺基寡聚物。然後，將二苯甲酮 26.0g 添加至所得之寡聚物中並充分混合，獲得作為淡黃色黏性液體 (108.1g)的胺基甲酸乙酯丙烯酸醯胺基寡聚物與二苯甲酮之混合物(K-2)。藉由 GPC 分析算出胺基甲酸乙酯丙烯酸醯胺基寡聚物之數量平均分子量為 8,000。

【0103】 實施例1至實施例24及比較例1至比較例8

使用各合成例中所得之具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-1)至光聚合起始劑(C-18)及公知之光聚合起始劑(G)、不具有乙烯性不飽和鍵之含二苯甲酮之光聚合起始劑(K-1)、胺基甲酸乙酯丙烯酸醯胺基寡聚物與二苯甲酮之混合物(K-2)，以表 1 至表 3 所示之比例將單官能性不飽和化合物(H)、多官能性不飽和化合物(I)及其他成分(J)進行計量，於 25°C混合 30 分鐘，而製備光硬化性樹脂組成物。藉由下述方法評價所得之光硬化性樹脂組成物所用的各成分之相溶性及對不同波長之光線的硬化性，將結果顯示於表 1 至表 3。

(1)相溶性

藉由目測來觀察所製備之光硬化性樹脂組成物之狀態，分三等級來對各成分之相溶性進行評價。

○：並無沈澱物或混濁，為完全溶解之透明狀態。

△：稍有混濁。

×：有沈澱物或混濁。

(2)硬化性

使用棒塗機將所得之光硬化性樹脂組成物以膜厚成為 20μm 之方式塗佈於厚度 100μm 之 PET(Polyethylene terephthalate；聚對苯二甲酸乙二酯)膜

(「Cosmoshine A-4100」東洋紡製造)易接著處理面上後，照射紫外線使塗膜硬化，
求出接觸硬化物時黏感消失之累計光量，分四等級評價硬化性。再者，紫外線
照射用燈係使用下述 1)至 3)三種。另外，直至黏感消失為止所需要之累計光量
越低，則硬化性越高。

- 1)金屬鹵素燈：波長 200nm 至 450nm，輸出 100mW/cm²
- 2)UVLED 燈：波長 385nm，輸出 100mW/cm²
- 3)UVLED 燈：波長 405nm，輸出 100mW/cm²
- ◎：累計光量未達 1000mJ/cm²時黏感消失。
- ：累計光量為 1000mJ/cm² 以上至未達 3000mJ/cm²時黏感消失。
- △：累計光量為 3000mJ/cm² 以上至未達 20000mJ/cm²時黏感消失。
- ×：即便累計光量為 20000mJ/cm² 仍殘留黏感。

【0104】 [表1]

光硬化性樹脂 組成物(wt%)		實施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
光聚合起始劑		C-1	C-1	C-2	C-3	C-3	C-4	C-4	C-5	C-6	C-6
		5	5	5	5	5	5	0.5	5	5	50
H-1		20	20	20	20	20	20	24.5	20	20	20
H-2		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
I-1		25	20	25	25	20	25	20	25	25	
I-2		20	20	20	20	20	20	20	20	20	
J-1			5					5			
J-2						5					
相溶性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化性	金屬鹵素燈	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	385nm UVLED	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	405nm UVLED	○	○	○	○	◎	○	△	○	○	◎

【0105】 [表2]

光硬化性樹脂 組成物(wt%)		實施例													
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
光聚合起始劑		C-7	C-8	C-9	C-10	C-10	C-11	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18
		5	10	95	1	10	10	30	10	10	10	10	10	10	10
每一分子之二苯甲酮基 之平均個數		1	2	4	6	6	1	1	12	1	3	2	2	2	2
每一分子之胺基甲酸乙 酯鍵之平均個數		4	10	12	30	30	10	10	36	22	12				12
H-1		20	20		29	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
H-2		30	30		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
I-1		20	20		20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20
I-2		20	20	5	20	20	20	5	20	20	20	20	20	20	20
J-1		5													
J-2								5							
相溶性		○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	△	△
硬化性	金屬鹵素燈	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	385nm UVLED	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎
	405nm UVLED	○	○	◎	△	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	◎

【0106】 [表3]

光硬化性樹脂 組成物(wt%)		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
光聚合起始劑		G-1	G-2	G-2	G-3	G-4	G-5	K-1	K-2
		5	5	0.5	5	2	5	10	10
每一分子之二苯甲酮基之平均個數								1	
每一分子之胺基甲酸乙酯之平均個數								10	10
H-1		20	20	24.5	20	20	20	20	20
H-2		30	30	30	30	30	30	30	30
I-1		25	25	20	25	20	25	20	20
I-2		20	20	20	20	20	20	20	20

J-1				5		3			
J-2						5			
相溶性		○	△	×	△	○	○	○	○
硬化性	金屬鹵素燈	○	△	×	○	×	△	○	×
	385nm UVLED	×	×	×	×	×	×	○	×
	405nm UVLED	×	×	×	×	×	×	△	×

【0107】 實施例25至實施例29及比較例9至比較例11

使用各合成例中所得之具有不飽和鍵之光聚合起始劑(C-1)至光聚合起始劑(C-18)及公知之光聚合起始劑(G)、含二苯甲酮之光聚合起始劑(K-1)、添加有二苯甲酮之光聚合起始劑(K-2)，以表 4 所示之比例將單官能性不飽和化合物(H)、多官能性不飽和化合物(I)及其他成分(J)進行計量，於 25℃混合 30 分鐘，而製備光硬化性硬塗用樹脂組成物。藉由下述方法評價所得之光硬化性硬塗用樹脂組成物之密接性、鉛筆硬度、耐黃變性、耐候性、耐腐蝕性，將結果顯示於表 4。

【0108】 (3)密接性

使用棒塗機將所得之光硬化性硬塗用樹脂組成物以乾燥膜厚成為 5μm 之方式塗佈於聚碳酸酯(「PC1600」，Takiron-CI 製造)、玻璃(「Eagle XG」，日本康寧(Corning Japan)製造)、SUS(Stainless used steel；不鏽鋼)304 之各測試片上，利用 80℃之恆溫槽進行乾燥 2 分鐘。藉由波長 385nm、輸出 100mW/cm²之 UVLED 燈以累計光量成為 3000mJ/cm²之方式進行照射，而製作硬化膜。使用所得之硬化膜，依據 JIS K 5600 利用切刀製作 100 個 1mm 見方之棋盤格，分四個等級來評價貼合市售之賽璐玢膠帶後剝離時的測試片上殘餘之棋盤格之個數。測試片上殘餘之棋盤格之個數越多，則密接性越高。

◎：殘留之棋盤格之個數為 100 個。

○：殘留之棋盤格之個數為 90 個至 99 個。

△：殘留之棋盤格之個數為 60 個至 89 個。

×：殘留之棋盤格之個數未達 60 個。

(4)鉛筆硬度

與密接性之評價同樣地於聚碳酸酯之測試片上製作硬化膜，依據 JIS K 5600 利用鉛筆(45°之角度、10mm 程度)刮擦硬化膜之表面後，將不損傷硬化膜表面的最硬之鉛筆作為鉛筆硬度，分四個等級進行評價。

◎：鉛筆硬度為 2H 以上。

○：鉛筆硬度為 HB 至 H。

△：鉛筆硬度為 3B 至 B。

×：鉛筆硬度為 4B 以下。

【0109】(5)耐黃變性

使用棒塗機將所得之光硬化性硬塗用樹脂組成物以乾燥膜厚成為 5 μ m 之方式塗佈於厚度 100 μ m 之 PET 膜(「Cosmoshine A-4100」東洋紡製造)易接著處理面上，利用 80℃之恆溫槽進行乾燥 2 分鐘。藉由波長 385nm、輸出 100mW/cm²之 UVLED 燈以累計光量成為 3000mJ/cm²之方式進行照射，而製作硬化膜，於溫度 23℃、相對濕度 50%之氛圍下靜置 24 小時。然後，藉由穿透色測定專用機(TZ-6000，日本電色工業製造)來測定硬化膜之穿透光譜，而作為初期 b 值。使用硬化膜，於經設定為 85℃、相對濕度 85%之恆溫恆濕機靜置 500 小時，進行耐黃變性之加速試驗。將試驗後之硬化膜於溫度 23℃、相對濕度 50%之氛圍下靜置 24 小時後，藉由同樣之穿透色測定專用機測定硬化膜之穿透光譜，而作為

濕熱後 b 值。濕熱後 b 值與初期 b 值之差係作為變化值 Δb ($\Delta b = \text{濕熱後 b 值} - \text{初期 b 值}$)。耐黃變性係如下述般分三個等級進行評價。

○：初期 b 值、濕熱後 b 值均為 0.5 以下，並且 Δb 為 0.2 以下。

△：初期 b 值、濕熱後 b 值的任一個或均超過 0.5，但均為 1.0 以下，並且 Δb 為 0.3 以下。

×：初期 b 值、濕熱後 b 值的任一個或均超過 1.0，或者 Δb 超過 0.3。

(6)耐候性

與耐黃變性評價同樣地於 PET 膜上製作硬化膜，藉由陽光耐候機(Sunshine Weather Meter，斯加試驗機(Suga Tester)製造)實施 250 小時之促進試驗。藉由光澤計(「VG7000」，日本電色工業製造)算出試驗前後之光澤度之變化率，分兩個等級進行評價。

○：光澤度之變化率未達 20%。

×：光澤度之變化率為 20%以上。

【0110】(7)耐腐蝕性

使用棒塗機將所得之光硬化性硬塗用樹脂組成物以乾燥膜厚成為 $5\mu\text{m}$ 之方式塗佈於銅之測試片上，利用 80°C 之恆溫槽進行乾燥 2 分鐘。藉由波長 385nm 、輸出 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 之 UVLED 燈以累計光量成為 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之方式進行照射，而製作硬化膜，於經設定為溫度 60°C 、相對濕度 95%之恆溫恆濕機靜置 168 小時。然後，將硬化膜自測試片剝下，藉由目測而觀察測試片之表面，分四個等級評價耐腐蝕性。

◎：未腐蝕

○：稍腐蝕

△：少量腐蝕

×：明顯腐蝕

【0111】 [表4]

光硬化性硬塗用樹脂組成物(wt%)		實施例					比較例		
		25	26	27	28	29	9	10	11
光聚合起始劑		C-2	C-5	C-6	C-8	C-12	G-1	G-2	K-1
		5	5	5	10	10	5	5	10
H-3		40	30	30	35	30	30	30	30
H-4		20	20	20	20	20	20	20	20
I-3		15	15	15	15	15	25	15	15
I-4		20	20	20	20	15	20	20	15
J-3			10	10		10		10	10
MEK		150	150	150	150	150	150	150	150
密接性	聚碳酸酯	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎
	玻璃	◎	○	○	○	◎	×	×	△
	SUS	○	○	○	○	○	×	×	△
鉛筆硬度		○	◎	◎	○	◎	△	×	○
耐黃變性		○	○	○	○	○	×	△	△
耐候性		○	○	○	○	○	×	×	△
耐腐蝕性		○	◎	◎	○	◎	△	×	○

【0112】 如由表1至表4之結果表明，本發明之具有不飽和鍵之光聚合起始劑(實施例1至實施例24)係與通用之單官能性不飽和化合物或多官能性不飽和化合物之相溶性良好，對短波長至長波長的各種光線之硬化性高。另一方面，於使用公知之光聚合起始劑之情形時(比較例1至比較例8)，所得之光硬化性樹脂組成物之相溶性不充分，對長波長光線之硬化性低。可認為這些實施例與比較例之不同物性係由具有不飽和鍵之光聚合起始劑於分子內具有的疏水性之光聚合起始官能基與親水性之不飽和鍵的相互作用所致。另外，含有具有不飽和鍵之光聚合起始劑之組成物(實施例25至實施例29)於長波長光線照射時亦具有高的硬化性，所得之硬化膜具有良好之密接性或高的表面硬度。另外，耐黃變性或

耐候性、耐腐蝕性亦高，可認為原因在於，未產生於光硬化後殘留於硬化膜中之未分解物、或因分解而副產出之低分子之分解物。相對於此，含有公知之光聚合起始劑之組成物(比較例9至比較例11)對長波長光線之硬化性低，故而硬化膜之密接性或表面硬度、耐黃變性、耐候性、耐腐蝕性低。因此，含有本發明之具有不飽和鍵之光聚合起始劑的組成物可合適地用作光硬化性硬塗劑。

[產業可利用性]

【0113】如以上所說明，本發明之具有不飽和鍵之光聚合起始劑具有高的光聚合起始性及光硬化性，可使用金屬鹵素燈至波長405nm值UVLED燈的各式各樣之光源進行光聚合之引發、光硬化反應。另外，可藉由結構設計而任意調整分子內之光聚合起始性官能基及乙烯性不飽和鍵之種類及官能基數，不產生光聚合起始劑之殘留或分解物所致之臭氣等，而可獲得良好之硬化物。本發明之具有不飽和鍵之光聚合起始劑藉由與各種含不飽和基之化合物組合，而可製造對應於各種用途之光硬化性樹脂組成物，可賦予高的密接性或表面硬度、耐黃變性、耐候性、耐腐蝕性等各種物性，可較佳地用作光硬化性油墨組成物、光硬化性噴墨油墨組成物、光硬化性指甲化妝料組成物、光硬化性黏著劑組成物、光硬化性接著劑組成物、光硬化性密封劑組成物、光硬化性塗佈劑組成物、光硬化性裝飾片用樹脂組成物、光硬化性自體修復材料用樹脂組成物、光硬化性彈性體組成物、光硬化性立體造形用樹脂組成物、光硬化性車輛用塗佈劑組成物等。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種光聚合起始劑，係於分子內具有一個以上之乙烯性不飽和鍵及一個以上之光聚合起始性官能基，前述光聚合起始性官能基為奪氫型，且前述光聚合起始性官能基具有四個酯基直接鍵結於二苯甲酮基之結構；

前述乙烯性不飽和鍵為選自由(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯醚基、烷基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的一種或兩種以上之鍵。

【請求項2】 如請求項1所記載之光聚合起始劑，具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基作為乙烯性不飽和鍵。

【請求項3】 如請求項1或2所記載之光聚合起始劑，具有藉由在分子內及／或分子間所產生之奪氫反應而產生自由基之光聚合起始性官能基。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所記載之光聚合起始劑，其中於分子內，光聚合起始性官能基之個數與乙烯性不飽和鍵之個數之比為 1／10 至 10／1。

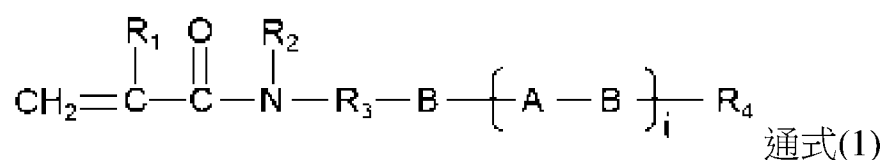
【請求項5】 如請求項1或2所記載之光聚合起始劑，於分子內具有1個至20個二苯甲酮結構作為光聚合起始性官能基。

【請求項6】 如請求項1或2所記載之光聚合起始劑，於分子內具有一個以上之胺基甲酸乙酯鍵。

【請求項7】 如請求項6所記載之光聚合起始劑，於分子內具有1個至40個胺基甲酸乙酯鍵。

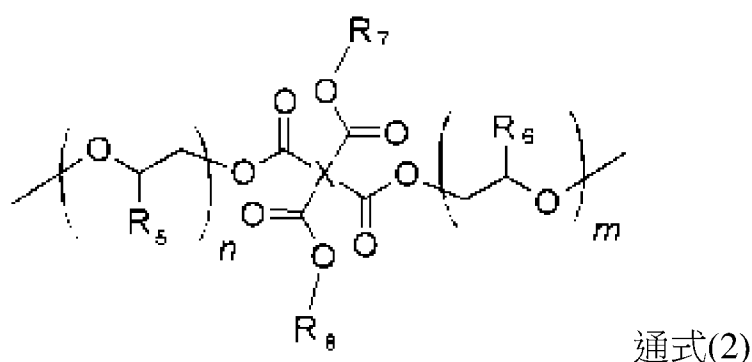
【請求項8】 如請求項1或2所記載之光聚合起始劑，係由通式(1)表示：

[化1]



式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子或碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基或經基伸烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴， R_3 表示碳數 1 至 24 之直鏈狀之伸烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基伸烷基、碳數 3 至 36 之分支狀之伸烷基、碳數 6 至 24 之芳香族烴， R_4 表示可經乙烯性不飽和鍵取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基或經基伸烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴；另外， R_4 中之乙烯性不飽和鍵為選自由(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯醚基、烷基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的一種或兩種以上之鍵； A 表示通式(2)所示之二苯甲酮衍生物， B 表示具有胺基甲酸乙酯基、脲基、酯基、醯胺基或醯亞胺基之二價以上之有機基， i 表示 1 至 25 之整數；

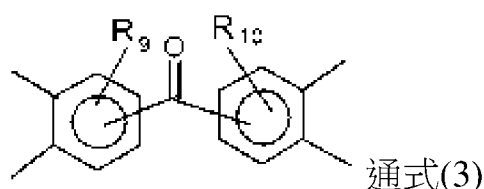
[化2]



式中， R_5 及 R_6 分別獨立地表示醚基、環狀醚基、酯基或可經鹵素基取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴； R_7 及 R_8 分別獨立地

表示可經鹵素基取代的碳數 1 至 24 之直鏈狀之烷基、碳數 2 至 24 之烯基或伸烷氧基烷基、碳數 3 至 24 之分支狀之烷基或脂環式烴、碳數 6 至 24 之芳香族烴；X 表示通式(3)所示之四價之有機基；n、m 分別獨立地表示 1 至 10 之整數；

[化3]



式中， R_9 、 R_{10} 分別獨立地表示氫原子、碳數1至8之直鏈狀之烷基、碳數3至8之分支狀烷基。

【請求項9】如請求項8所記載之光聚合起始劑，其中前述通式(1)所記載之光聚合起始劑係B為具有一個以上之胺基甲酸乙酯基的二價以上之有機基，並且數量平均分子量為1,000至10萬。

【請求項10】如請求項1或2所記載之光聚合起始劑，具有對波長300nm至450nm之光的聚合起始性。

【請求項11】一種光硬化性樹脂組成物，係含有如請求項1至10中任一項所記載之光聚合起始劑。

【請求項12】一種塗佈組成物，係含有如請求項1至10中任一項所記載之光聚合起始劑。

【請求項13】一種油墨組成物，係含有如請求項1至10中任一項所記載之光聚合起始劑。

【請求項14】一種黏著劑組成物，係含有如請求項1至10中任一項所記載之光聚合起始劑。

【請求項15】 一種接著劑組成物，係含有如請求項1至10中任一項所記載之光聚合起始劑。

【請求項16】 一種立體造形用組成物，係含有如請求項1至10中任一項所記載之光聚合起始劑。

【請求項17】 一種光聚合起始劑之製造方法，係用以製造如請求項1至10中任一項所記載之光聚合起始劑，係使(1)於分子中具有一個以上之(甲基)丙烯醯胺基及一個以上之反應性基之化合物、(2)於分子中具有一個以上之二苯甲酮衍生物及一個以上之反應性基之化合物、以及(3)於分子中具有兩個以上之反應性基之化合物進行反應，其中(3)之反應性基與(1)及(2)之反應性基進行有機反應或無機反應。