

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-174929

(P2015-174929A)

(43) 公開日 平成27年10月5日(2015.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 20/36 (2006.01)	C O 8 F 20/36	4 J O 1 1
C O 8 F 2/50 (2006.01)	C O 8 F 2/50	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2014-52916 (P2014-52916)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成26年3月17日 (2014.3.17)		東洋インキ S Cホールディングス株式会社
			東京都中央区京橋三丁目7番1号
		(72) 発明者	和田 宗大
			東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋イ
			ンキ S Cホールディングス株式会社内
		Fターム(参考)	4J011 AA05 AC04 PA27 PA36 PA69
			QA03 QA13 QA22 QA23 SA06
			SA20 SA22 SA25 SA62 SA64
			UA01 VA01
			4J100 AL08P AL62P AL63P BA03P BA04P
			BA10P BA31P BC43P FA06

(54) 【発明の名称】 反応性モノマー、およびそれを用いた重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、アミン変性方法において従来課題であった、保存または調整時のゲル化問題や黄変性問題を解決し、反応性に富み、かつハンドリング性、安全性に優れた反応性モノマーを提供することである。本発明の更なる目的は、反応に伴う硬化速度が速く、種々の用途において基本となりうる重合組成物を提供することである

【解決手段】

α , β -不飽和二重結合含有化合物(A)と少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物(B)とを反応させてなる本発明の反応性モノマーは、非常に優れた安定性を有しておりゲル化問題、黄変性問題を解決することが可能となった。さらに本発明の反応モノマーを含んでなる重合性組成物を用いることによって、ラジカル重合開始剤・増感剤との組み合わせにより発生したラジカルによる重合反応、架橋反応などをより短時間に確実に硬化することが可能となった。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

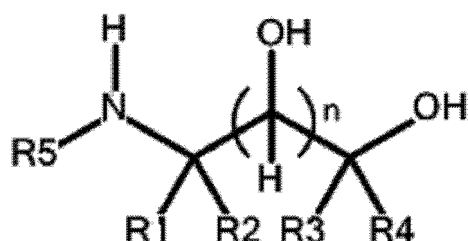
α 、 β -不飽和二重結合含有化合物（A）と少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物（B）とを反応させてなる反応性モノマー。

【請求項 2】

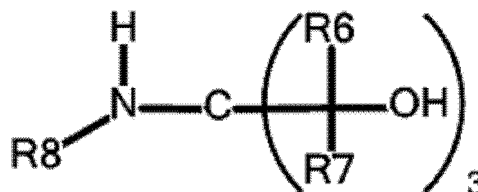
化合物（B）が、下記一般式（1）または一般式（2）で表される化合物である請求項1記載の反応性モノマー。

【化 1】

一般式（1）



一般式（2）



10

（式中、R1～R4、R6～R7は、それぞれ独立に、水素原子、またはアルキル基を表す。R5およびR8は、水素原子、アルキル基、アリール基、またはアシル基を表す。nは2～6の整数を表す。）

20

【請求項 3】

下記変性度が、0.5～50である請求項1または2記載の反応性モノマー。

α 、 β -不飽和二重結合含有化合物（A）の二重結合当量を、X

少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物（B）のアミンの活性水素当量を、Y

としたとき

$$(\text{変性度}) = (Y/X) \times 100$$

【請求項 4】

請求項1～3いずれか記載の反応性モノマーと、ラジカル重合開始剤（D）および／または増感剤（E）とを含んでなる重合性組成物。

30

【請求項 5】

増感剤が、ベンゾフェノン誘導体化合物、またはチオキサントン誘導体化合物である請求項4記載の重合性組成物。

【請求項 6】

さらに、重合性化合物（C）を含んでなる請求項4または5いずれか記載の重合性組成物。

【請求項 7】

請求項1～6いずれか記載の重合性組成物に、活性エネルギー線を照射することにより硬化させる硬化物の製造方法。

40

【請求項 8】

請求項7記載の製造方法で得られた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形樹脂、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、印刷ニス、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、ブラックマトリクス用レジスト、液晶用フォトスペーサー、リアプロジェクション用スクリーン材料、光ファイバー、プラズマディスプレイ用リブ材、ドライフィルムレジスト、プリント基板用レジスト、ソルダーレジスト、半導体用フォトレジスト、マイ

50

クロエレクトロニクス用レジスト、マイクロマシン用部品製造用レジスト、エッチング用レジスト、マイクロレンズアレー、絶縁材、ホログラム材料、光学スイッチ、導波路用材料、オーバーコート剤、粉末コーティング、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、粘接着剤、剥離コート剤、マイクロカプセルを用いた画像記録材料のための組成物、各種デバイスなどの分野において、良好な物性を持った重合物を得るための反応性モノマーおよびそれを用いた重合性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリレート化合物に代表される反応性モノマーは、加熱または活性エネルギー線を照射することで重合開始剤から発生した活性種により、容易に重合反応を起こし、反応硬化物を形成することが知られている。

10

【0003】

これら反応性モノマーを用いた用途は多種多様であり、技術分野で掲げた用途などが挙げられる。これらの用途において、反応性モノマーに普遍的に求められている特性として、高硬化性、低硬化収縮、環境対応性（低マイグレ、低昇華、低臭気）、安全性（低皮膚刺激、非毒性）、ハンドリング性（ラジカル重合開始剤との相性、樹脂との相溶性、溶解性、低～中粘度、濡れ性）などが挙げられる。

【0004】

最も基本的でかつ最重要課題として、高硬化性なモノマーが普遍的に求められており、これまで反応性を高める工夫が研究されたきた。その中の一つに、アミン化合物によるモノマーの変性方法が知られている（特許文献1、2、3、6）。この方法は酸素阻害抑制効果を生み出し、モノマーの反応性を高めることが可能であるが、これまで報告されたきたアミン変性では、保存あるいは調整時のゲル化問題や、継時による黄変性問題を完全解決することはできなかった。

20

【0005】

ここで、アミン変性とは、（メタ）アクリル酸エステルなどに代表される、 α - β 不飽和二重結合化合物に対する、アミン化合物のマイケル付加反応を利用した変性方法である。

【0006】

これまで報告されているアミン変性に使用されているアミン化合物としては、（シクロ）アルキルアミン化合物が多く、水酸基が3個以上含有するアミン化合物はほとんど報告例がない。

30

【0007】

特許文献4では、アミン化合物として、任意選択的にヒドロキシ、アルコキシなどで置換されているアルキル基を有するアミン化合物を用いているが、このうち具体的に効果が証明されているアミン化合物としては、ジエタノールアミン（水酸基数2）のみであり、さらに、このアミン化合物では、ゲル化・黄変問題の解決には不十分であった。

【0008】

また、特許文献5では、アルコール性水酸基を有するアルキル基を有するアミン化合物が用いられているが、このうち具体的に効果が証明されているアミン化合物としては、ジエタノールアミン（水酸基数2）のみであり、さらに、このアミン化合物では、ゲル化・黄変問題の解決には不十分である。また、厳密に言えば、ゲル化や黄変を補うため、存在するアクリル基をすべて、アミンと反応させた反応促進剤であり、該特許で得られる反応物単独では、反応性モノマーではなかった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】西独特許2346424号

【特許文献2】特開昭63-227553号公報

【特許文献3】特開平6-87804号公報

50

【特許文献４】特表２００８－５４５８５９号公報

【特許文献５】特開昭５２－４５５９７号公報

【特許文献６】特開２００７－１６１７４０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明の目的は、アミン変性方法において従来課題であった、保存または調整時のゲル化問題や黄変性問題を解決し、反応性に富み、かつハンドリング性、安全性に優れた反応性モノマーを提供することである。本発明の更なる目的は、反応に伴う硬化速度が速く、種々の用途において基本となりうる重合組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明者らは、上記の諸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。すなわち本発明は、 α 、 β -不飽和二重結合含有化合物（Ａ）と少なくとも３つ以上の水酸基を含有するアミン化合物（Ｂ）とを反応させてなる反応性モノマーに関する。

【００１２】

また本発明は、化合物（Ｂ）が、下記一般式（１）または一般式（２）で表される化合物である上記反応性モノマーに関する。

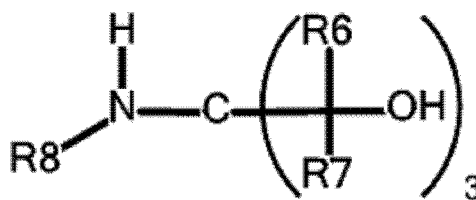
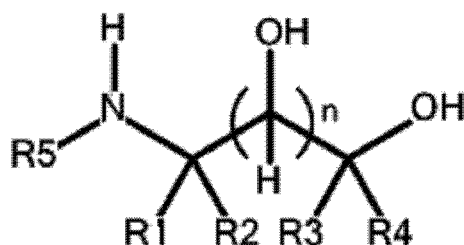
【００１３】

【化１】

20

一般式（１）

一般式（２）



【００１４】

30

（式中、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはアルキル基を表す。 R_5 および R_8 は、水素原子、アルキル基、アリール基、またはアシル基を表す。 n は２～６の整数を表す。）

【００１５】

また本発明は、下記変性度が、０．５～５０である上記記載の反応性モノマーに関する。

α 、 β -不飽和二重結合含有化合物（Ａ）の二重結合当量を、 X

少なくとも３つ以上の水酸基を含有するアミン化合物（Ｂ）のアミンの活性水素当量を、 Y

としたとき

$$(\text{変性度}) = (Y/X) \times 100$$

40

【００１６】

また本発明は、上記反応性モノマーと、ラジカル重合開始剤（Ｄ）および／または増感剤（Ｅ）とを含んでなる重合性組成物に関する。

【００１７】

また本発明は、増感剤が、ベンゾフェノン誘導体化合物、またはチオキサントン誘導体化合物である上記重合性組成物に関する。

【００１８】

また本発明は、さらに、重合性化合物（Ｃ）を含んでなる上記重合性組成物に関する。

【００１９】

また本発明は、上記重合性組成物に、活性エネルギー線を照射することにより硬化させ

50

る硬化物の製造方法に関する。

【0020】

また本発明は、上記製造方法で得られた硬化物に関する。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、アミン変性方法において従来課題であった、保存または調整時のゲル化問題や黄変性問題を解決し、反応性に富み、かつハンドリング性、安全性に優れた反応性モノマーを提供することができた。さらに本発明は、反応に伴う硬化速度が速く、種々の用途において基本となりうる重合組成物を提供することができた。

【発明を実施するための形態】

10

【0022】

以下、詳細にわたって本発明の実施形態を説明する。

【0023】

まず初めに、 α ， β －不飽和二重結合含有化合物（A）について説明する。本発明の α ， β －不飽和二重結合含有化合物とは、アルケンとケトンの共役系を構成する不飽和化合物を示し、その α ， β －不飽和二重結合（官能基とも言う）を、分子内に少なくとも一つ含む化合物である。

【0024】

中でも特に用いられる化合物としては、（メタ）アクリル酸エステル類が挙げられる。アクリル酸エステル類の中で、材料入手や合成の観点から、官能基数が1～12の（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、さらに好ましくは、官能基数が1～6の（メタ）アクリル酸エステル類であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0025】

本発明の α ， β －不飽和二重結合含有化合物（A）として使用できる（メタ）アクリル酸エステル類の具体例を挙げる。

【0026】

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。

30

【0027】

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、アクリル酸－2－ヒドロキシ－3－アリルオキシプロピル、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、4－ヒドロキシブチルアクリレート。

40

【0028】

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。

【0029】

50

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、エチルカルビトールアクリレート、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、アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、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。

10

【0030】

単官能含カルボキシルアクリレート類の例：

β -カルボキシエチルアクリレート、コハク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ヒ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。

【0031】

20

その他の単官能アクリレート類の例：

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、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン。

【0032】

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、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、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#600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#700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、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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、PO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、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン。

30

40

50

【0033】

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。

【0034】

四官能以上のアクリレート類の例：

10

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。

【0035】

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-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。

20

【0036】

単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：

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

【0037】

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-ジブロモ-4-ブチルフェニルメタクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェノキシエチルメタクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェノール3EO付加メタクリレート。

【0038】

単官能含エーテル基メタクリレート類の例：

40

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、メタクリル酸-2-（ビニロキシエトキシ）エチル、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

50

クリレート、グリシジルメタクリレート。

【0039】

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

β -カルボキシエチルメタクリレート、コハク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ヒドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルヒ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ドロヒ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ヒドロゲンフタレート。

【0040】

その他の単官能メタクリレート類の例：

ジメチルアミノメチルメタクリレート、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等。

【0041】

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、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、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ト、
 1，6-ヘキサジオールビス(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、
 2，2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、
 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、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、2-ヒドロキシ-1，3-ジメタクリロキシプロパン。

【0042】

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、トリメチロールエタン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。

【0043】

10

20

30

40

50

四官能以上のメタクリレート類の例：

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。

【0044】

また、フォトポリマー懇話会編の「感光材料リストブック（1995年、ぶんしん出版）」に記載の（メタ）アクリル酸エステル類も挙げることが可能である。

【0045】

上記のアクリル酸エステルは、以下に示すメーカーの市販品として、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」、および「アクリックス」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（化成品、電子材料）」シリーズ、三菱レイヨン（株）社製の「アクリエステル」および「ダイヤモンドオリゴマー」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」、「アクリル酸／メタクリル酸特殊エステル」、「（メタ）アクリル酸ヒドロキシモノマー」、および「（メタ）アクリル酸金属塩」シリーズ、日本合成化学工業（株）社製の「NICHIGO-UV紫光ウレタンアクリレートオリゴマー」シリーズ、ナガセケムテックス（株）社製の「デナコールアクリレート」シリーズ、ケーエスエム（株）社製の「エポキシ（メタ）アクリレート」、「ウレタンアクリレート」、（株）興人社製の「機能性モノマー」シリーズ、ダイセル・オルネクス（株）社製の「アクリレートモノマー」、「エポキシアクリレート」、「ウレタンアクリレート」、「ポリエステルアクリレート」、「ポリエーテルアクリレート」「酸基含有アクリレート」シリーズ等が挙げられる。

【0046】

市販品以外でも、多価アルコールとアクリル酸またはアクリル酸エステルを触媒存在下、脱水縮合またはエステル交換反応を実施することにより、アクリル酸エステル化合物を容易に得ることができる。

【0047】

次に、少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物（B）について説明する。アミンとは、アンモニアの水素原子（3つ）を炭化水素基またはアシル基で置換した化合物であり、本発明においては、後述する化合物（A）との反応のため、置換の数は1または2であるものを示し、一般的には1級アミンおよび2級アミンと同義である。さらにこれら炭化水素基上に少なくとも3つ以上の水酸基が任意に置換していることが本発明の特徴である。

【0048】

任意に水酸基が置換するための母骨格となる1級または2級アミンとして、具体的には炭素数4～60のアルキルアミン、アリールアミン、アシルアミン、ジアルキルアミン、ジアリールアミン、アルキルアリールアミン、アルキルアシルアミン、環状アミンが挙げられ、より好ましくはアルキルアミン、ジアルキルアミン、アルキルアリールアミンが挙げられ、特に好ましくはジアルキルアミンが挙げられる。

【0049】

アルキルアミンとして、より具体的には、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、イソペンチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、sec-ペンチルアミン、tert-ペンチルアミン、tert-オクチルアミン、ネオペンチルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチル

アミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン、1-アダマンチルアミン、2-アダマンチルアミン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0050】

アリールアミンとして、より具体的には、フェニルアミン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、p-トルイジンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0051】

アシルアミンとして、より具体的には、ブタノイルアミン、ペンタノイルアミン、ヘキサノイルアミン、オクタノイルアミン、ノナノイルアミン、デカノイルアミン、ベンゾイルアミン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

10

【0052】

ジアルキルアミンとして、より具体的には、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジイソペンチルアミン、ジtert-ブチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘプチルアミン、ジ1-アダマンチルアミン、ジ2-アダマンチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルヘプチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルアミン、メチルイソブチルアミン、メチルtert-ブチルアミン、メチルシクロペンチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、メチルシクロヘプチルアミン、メチル1-アダマンチルアミン、メチル2-アダマンチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルペンチルアミン、エチルヘキシルアミン、エチルヘプチルアミン、エチルオクチルアミン、エチルノニルアミン、エチルイソブチルアミン、エチルtert-ブチルアミン、エチルシクロペンチルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘプチルアミン、エチル1-アダマンチルアミン、エチル2-アダマンチルアミン、プロピルブチルアミン、プロピルペンチルアミン、プロピルヘキシルアミン、プロピルヘプチルアミン、プロピルオクチルアミン、プロピルノニルアミン、プロピルイソブチルアミン、プロピルtert-ブチルアミン、プロピルシクロペンチルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘプチルアミン、プロピル1-アダマンチルアミン、プロピル2-アダマンチルアミン、ブチルペンチルアミン、ブチルヘキシルアミン、ブチルヘプチルアミン、ブチルオクチルアミン、ブチルノニルアミン、ブチルイソブチルアミン、ブチルtert-ブチルアミン、ブチルシクロペンチルアミン、ブチルシクロヘキシルアミン、ブチルシクロヘプチルアミン、ブチル1-アダマンチルアミン、ブチル2-アダマンチルアミン、ペンチルヘキシルアミン、ペンチルヘプチルアミン、ペンチルオクチルアミン、ペンチルノニルアミン、ペンチルイソブチルアミン、ペンチルtert-ブチルアミン、ペンチルシクロペンチルアミン、ペンチルシクロヘキシルアミン、ペンチルシクロヘプチルアミン、ペンチル1-アダマンチルアミン、ペンチル2-アダマンチルアミン、ヘキシルヘプチルアミン、ヘキシルオクチルアミン、ヘキシルノニルアミン、ヘキシルイソブチルアミン、ヘキシルtert-ブチルアミン、ヘキシルシクロペンチルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘプチルアミン、ヘキシル1-アダマンチルアミン、ヘキシル2-アダマンチルアミン、ヘプチルオクチルアミン、ヘプチルノニルアミン、ヘプチルイソブチルアミン、ヘプチルtert-ブチルアミン、ヘプチルシクロペンチルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘプチルアミン、ヘプチル1-アダマンチルアミン、ヘプチル2-アダマンチルアミン、オクチルノニルアミン、オクチルイソブチルアミン、オクチルtert-ブチルアミン、オクチルシクロペンチルアミン、オクチルシクロヘキシルアミン、オクチルシクロヘプチルアミン、オクチル1-アダマンチルアミン、オクチル2-アダマンチルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

30

40

【0053】

ジアルキルアミンとして、より具体的には、ジフェニルアミン、ジ1-ナフチルアミン

50

、ジ2-ナフチルアミン、フェニル1-ナフチルアミン、フェニル2-ナフチルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

アルキルアリアルアミンとして、より具体的には、メチルフェニルアミン、エチルフェニルアミン、プロピルフェニルアミン、ブチルフェニルアミン、ペンチルフェニルアミン、ヘキシルフェニルアミン、ヘプチルフェニルアミン、オクチルフェニルアミン、ノニルフェニルアミン、デシルフェニルアミン、ドデシルフェニルアミン、オクタデシルフェニルアミン、イソペンチルフェニルアミン、sec-ブチルフェニルアミン、tert-ブチルフェニルアミン、sec-ペンチルフェニルアミン、tert-ペンチルフェニルアミン、tert-オクチルフェニルアミン、ネオペンチルフェニルアミン、シクロプロピルフェニルアミン、シクロブチルフェニルアミン、シクロペンチルフェニルアミン、シクロヘキシルフェニルアミン、シクロヘプチルフェニルアミン、シクロオクチルフェニルアミン、シクロドデシルフェニルアミン、1-アダマンチルフェニルアミン、2-アダマンチルフェニルアミン、エチル1-ナフチルアミン、ヘキシル2-ナフチルアミン、tert-ブチル1-ナフチルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0055】

アルキルアルシルアミンとして、より具体的には、メチルブタノイルアミン、メチルプロパノイルアミン、メチルヘキサノイルアミン、メチルヘプタノイルアミン、メチルオクタノイルアミン、メチルノナノイルアミン、メチルベンゾイルアミン、エチルブタノイルアミン、エチルプロパノイルアミン、エチルヘキサノイルアミン、エチルヘプタノイルアミン、エチルオクタノイルアミン、エチルノナノイルアミン、エチルベンゾイルアミン、プロピルブタノイルアミン、プロピルプロパノイルアミン、プロピルヘキサノイルアミン、プロピルヘプタノイルアミン、プロピルオクタノイルアミン、プロピルノナノイルアミン、プロピルベンゾイルアミン、ブチルブタノイルアミン、ブチルプロパノイルアミン、ブチルヘキサノイルアミン、ブチルヘプタノイルアミン、ブチルオクタノイルアミン、ブチルノナノイルアミン、ブチルベンゾイルアミン、ペンチルブタノイルアミン、ペンチルプロパノイルアミン、ペンチルヘキサノイルアミン、ペンチルペンタノイルアミン、ペンチルオクタノイルアミン、ペンチルノナノイルアミン、ペンチルベンゾイルアミン、ヘキシルブタノイルアミン、ヘキシルプロパノイルアミン、ヘキシルヘキサノイルアミン、ヘキシルヘプタノイルアミン、ヘキシルオクタノイルアミン、ヘキシルノナノイルアミン、ヘキシルベンゾイルアミン、ヘプチルブタノイルアミン、ヘプチルプロパノイルアミン、ヘプチルヘキサノイルアミン、ヘプチルヘプタノイルアミン、ヘプチルオクタノイルアミン、ヘプチルノナノイルアミン、ヘプチルベンゾイルアミン、オクチルブタノイルアミン、オクチルプロパノイルアミン、オクチルヘキサノイルアミン、オクチルヘプタノイルアミン、オクチルオクタノイルアミン、オクチルノナノイルアミン、オクチルベンゾイルアミン、ノニルブタノイルアミン、ノニルプロパノイルアミン、ノニルヘキサノイルアミン、ノニルヘプタノイルアミン、ノニルオクタノイルアミン、ノニルノナノイルアミン、ノニルベンゾイルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【0056】

環状アミンとして、より具体的には、ピロリジン、2-メチルピロリジン、ピペリジン、4-メチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、2, 7-ジメチルヘキサメチレンイミン、カプロラクタム、デカヒドロイソキノリン、ヘプタメチレンイミン、ヘプタラクタム、2-アザアダマンタン、 α -ホモジリマイシン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0057】

これらのアミンが有する炭化水素置換基に水酸基が任意に置換することが可能であるが、原料入手や合成面、化合物としての安定性の観点から、水酸基は一つの炭素原子に一つ置換するのが好ましい。

【0058】

さらに、継時安定性の向上や黄変を防止においてより優れた特性を与えるために、アミ

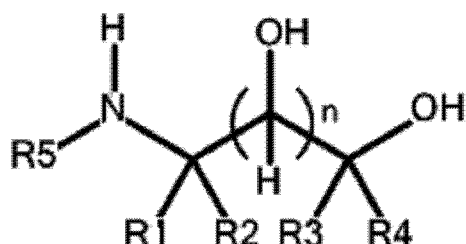
50

ン化合物（B）としては、下記一般式（1）または一般式（2）で表される化合物であることが好ましい。

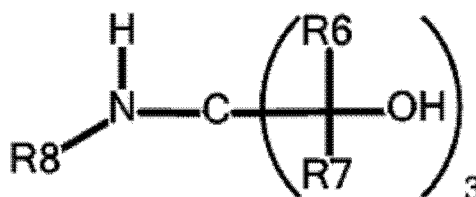
【0059】

【化2】

一般式（1）



一般式（2）



10

【0060】

（式中、R1～R4、R6～R7は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基を表す。R5およびR8は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基を表す。nは2～6の整数を表す。）

【0061】

一般式（1）または（2）中の置換基について説明する。

【0062】

R1～R4、R6～R7におけるアルキル基としては、炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基、または炭素数2から18であり1個以上のエーテル結合で中断されている直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基が挙げられる。炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、tert-オクチル基、ネオペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、4-デシルシクロヘキシル基等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、炭素数2から18であり1個以上のエーテル結合により中断されている直鎖状、分岐鎖状アルキル基の具体例としては、 $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ （ここでnは1から8である）、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_m-CH_3$ （ここでmは1から5である）、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH-(OCH_3)_2$ 等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。

20

30

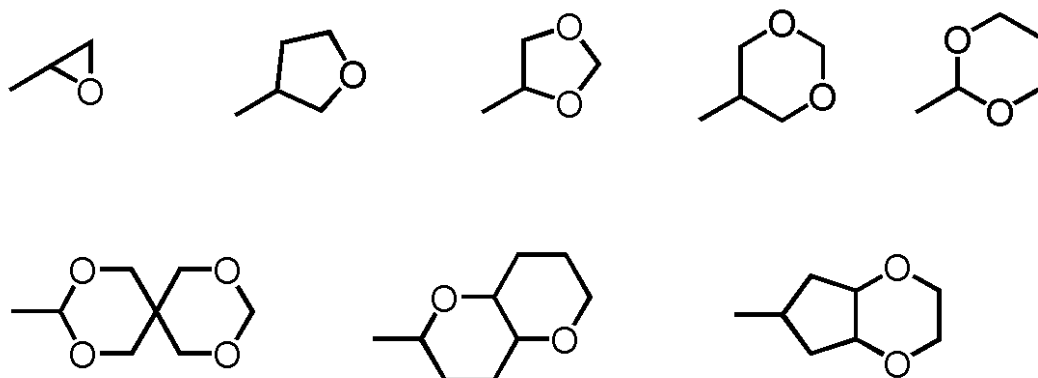
【0063】

炭素数2から18であり1個以上のエーテル結合により中断されている単環状または縮合多環状アルキル基の具体例としては、以下のようなもの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。

40

【0064】

【化 5】



10

【0065】

20

R 5 および R 8 におけるアルキル基としては、R 1 ～ R 4、R 6 ～ R 7 におけるアルキル基と同義である。

【0066】

R 5 および R 8 におけるアリール基としては、炭素数 6 から 24 の単環または縮合多環アリール基が挙げられ、具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、9-アンスリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、1-アセナフチル基、2-フルオレニル基、9-フルオレニル基、3-ペリレニル基、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、メシチル基、p-クメニル基、p-ドデシルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、4-ビフェニル基、o-フルオロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-ブロモフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、m-カルボキシフェニル基、o-メルカプトフェニル基、p-シアノフェニル基、m-ニトロフェニル基、m-アジドフェニル基等が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。

30

【0067】

R 5 および R 8 におけるアシル基としては、水素原子または炭素数 1 から 18 の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状の脂肪族が結合したカルボニル基、炭素数 2 から 20 のアルキルオキシ基が置換したカルボニル基、炭素数 6 から 18 の単環状あるいは縮合多環状アリール基が結合したカルボニル基、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子を含む、炭素数 4 ～ 18 の単環または縮合多環状の複素環基が結合したカルボニル基が挙げられ、具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、イソブタノイル基、ペンタノイル基、イソペンタノイル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、ノナノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ペンタデカノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、トルオイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、9-アンスリルカルボニル基、3-フロイル基、2-テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等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。

40

【0068】

以上挙げた置換基 R 1 ～ R 8 は、それぞれ置換基を有してもよく、そのような置換基としては、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシル基、またはアミノ基が挙

50

げられる。ここで、アルキル基、アリール基、およびアシル基は、前述のものと同義である。さらに、アルキルオキシ基、アリールオキシ基は、前述したアルキル基、アリール基が酸素原子を介して結合することを意味する置換基である。

【0069】

ここで、アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ドデシルアミノ基、オクタデシルアミノ基、イソプロピルアミノ基、イソブチルアミノ基、イソペンチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、sec-ペンチルアミノ基、tert-ペンチルアミノ基、tert-オクチルアミノ基、ネオペンチルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、シクロブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、シクロヘプチルアミノ基、シクロオクチルアミノ基、シクロドデシルアミノ基、1-アダマントアミノ基、2-アダマントアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジオクタデシルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジイソペンチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、アニリノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、o-トルイジノ基、m-トルイジノ基、p-トルイジノ基、2-ビフェニルアミノ基、3-ビフェニルアミノ基、4-ビフェニルアミノ基、1-フルオレンアミノ基、2-フルオレンアミノ基、2-チアゾールアミノ基、p-ターフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-フェニル-1-ナフチルアミノ基、N-フェニル-2-ナフチルアミノ基等、アルキルアリールアミノ基としては、N-メチルアニリノ基、N-メチル-2-ピリジノ基、N-エチルアニリノ基、N-プロピルアニリノ基、N-ブチルアニリノ基、N-イソプロピル、N-ペンチルアニリノ基、N-エチルアニリノ基、N-メチル-1-ナフチルアミノ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

ここで、原料入手や合成面の観点から、R1～R4、R6～R7は水素原子、またはアルキル基が好ましい。

【0071】

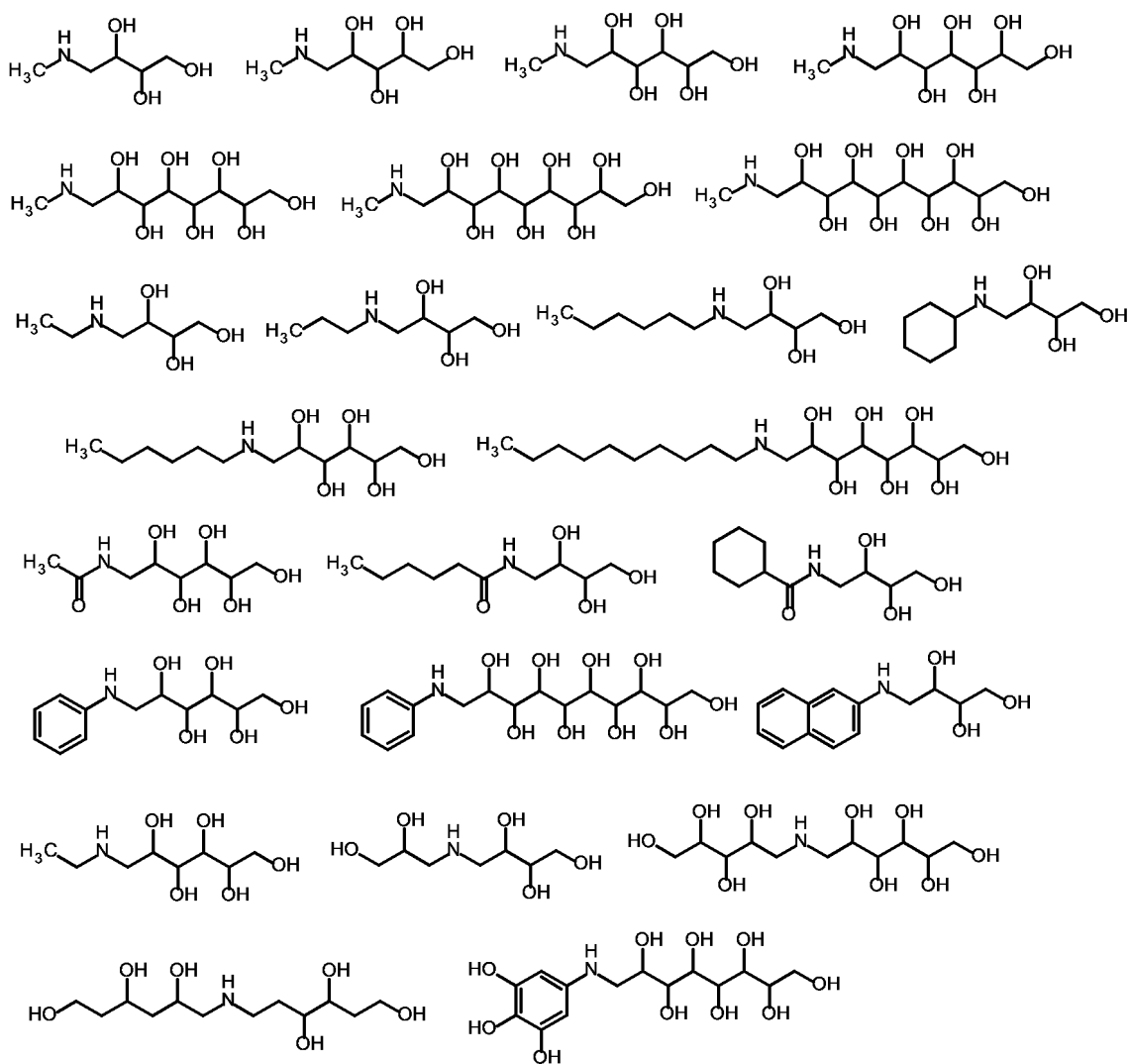
ここで、原料入手や合成面の観点から、R5およびR8は、水素原子、またはアルキル基が好ましい。

【0072】

以上述べた本発明の少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物アミン化合物(B)についての具体例を以下に示すが、本発明の化合物(B)はこれらに限定されるものではない。

【0073】

【化 6】



【 0 0 7 4】

10



30

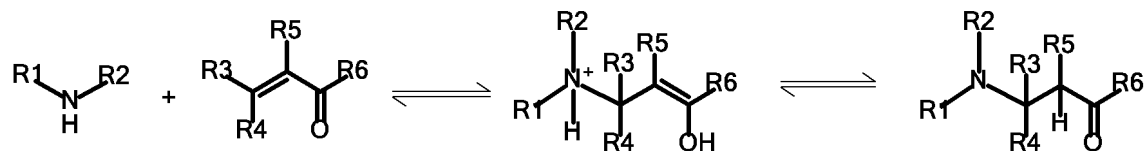
40

【 0 0 7 6 】

【 0 0 7 7 】

1 級アミンを使用した場合

【化 8】



反応アミン

(遊離アミン)

付加中間体

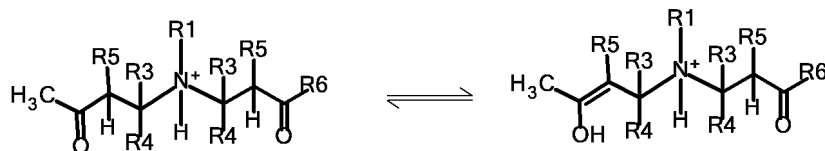
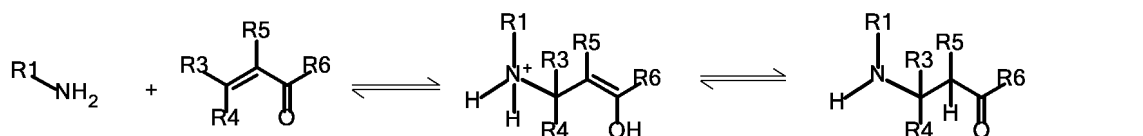
反応物

【0078】

2級アミンを使用した場合

【化 9】

付加中間体



反応物

付加中間体

【0079】

一般的に、この反応は速やかに進行し、反応物を与えるが、反応としては可逆性があり、熱や共存物の影響を受ける他、使用するアミン構造の影響も大きい。付加中間体はエノラートと呼ばれる求核性を有する構造を有しており、他の α 、 β -不飽和二重結合に（付加）反応しうる化合物である。そのような反応が進行した場合、 α 、 β -不飽和二重結合の重合反応が進行したと等価であり、ゲル化を起こす可能性が十分にある。これまで報告されてきたアミン変性では、可逆反応が起きやすいこと、付加中間体からの重合反応を抑制することができなかった。3つ以上の水酸基を含有するアミンを使用することにより、まず反応の可逆性が落ちること、付加中間体からの重合反応が抑制されることの、2点の理由によりゲル化が抑制されていると考えられ、本発明の特徴である、少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミンの効果であると考えられるが、より詳細な理由は定かではない。

【0080】

また、1級から3級までのすべてのアミン化合物は、熱や酸素の影響により、分解や酸化され、黄変などを引き起こし、ゲル化と同様に、使用するアミン構造の影響も大きい。3つ以上の水酸基を含有するアミンを使用することにより、可逆反応が起きにくく、安定性の非常に高い反応物に寄っていることにより、分解や酸化が抑制されるため、黄変が抑制されていると考えられ、本発明の特徴である、少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミンの効果であると考えられるが、より詳細な理由は定かではない。

【0081】

マイケル付加反応は、一般的に無置換の α 、 β -不飽和二重結合の反応性が高く、置換

10

20

30

40

50

基の数が多いほど、または置換基が大きい程、立体障害や電子的な要因により反応性が落ちる。さらに原料入手や合成面の観点からアクリル基やメタクリル基を α 、 β -不飽和二重結合として含有している化合物が好ましい。

【0082】

α 、 β -不飽和二重結合含有化合物(A)と少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物(B)との反応について、合成の典型例としては、フラスコに α 、 β -不飽和二重結合含有化合物(A)および必要に応じて適当な溶媒を入れ、攪拌しながら、少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物(B)を添加する方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0083】

本発明の反応において、特に酸素や水分の影響はないが、一般的な観点として、窒素雰囲気酸化あるいは、窒素／乾燥空気雰囲気酸化で行うのが望ましい。

【0084】

本発明の反応において、無溶媒でも溶媒を用いても構わない。使用できる溶媒としては、特に制限はなく、反応の種々の溶媒が使用可能である。具体的には、メタノール、エタノール、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、ジメチルフォルアミド、ジメチルスルホキシド、ジクロロメタン、クロロホルムなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0085】

また、本発明の反応においては、熱をかけてもかけなくてもよい。加熱した方が、反応性が高まり、反応時間を短縮することが可能であるが、過剰な加熱は、原料または反応物の分解やゲル化などの副反応を引き起こす要因となりうるため、必要に応じて実施するのが望ましい。より好ましくは20～40℃が望ましい。

【0086】

また、本発明の反応においては、反応終点は、NMRやIRなどの種々の分析手法によって判定することが可能であるが、大抵の場合、数時間で反応が完了するため、十分な時間を持って反応完了としても構わない。特に熱をかけない場合、数日反応させても特に影響はないが、最長でも1日程度であるのが生産性・作業性の観点から望ましい。

【0087】

また、本発明の反応においては、特に重合重合禁止剤を加える必要はないが、より慎重に反応中のゲル化防止するために、汎用の重合禁止剤を添加しても良い。そのような重合禁止剤としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、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、使用量としては、過剰に添加した場合、重合組成物として使用した場合の硬化性を悪化させる懸念があるため、必要最低限が望ましい。

【0088】

本発明における、 α 、 β -不飽和二重結合含有化合物(A)に対して、少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物(B)の量を変化して反応することにより、アミン変性度をコントロールすることが可能である。ここで変性度は、以下の式で定義する。

【0089】

α 、 β -不飽和二重結合含有化合物(A)の二重結合当量を、X
少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物(B)のアミンの活性水素当量を、Y
としたとき

$$(\text{変性度}) = (Y/X) \times 100$$

【0090】

変性度は0.1～100の任意にコントロールすることが可能であるが、変性度を上げた場合に反応物が増粘(ゲル化由来ではない)する傾向が一般的にあり、逆に変性度が少

10

20

30

40

50

なすぎる場合、十分な硬化性を示さない場合があるため、より好ましくは、0.5～50であり、さらに好ましくは、1～30である。

【0091】

変性度が100でない場合、未反応の α 、 β -不飽和二重結合含有化合物(A)が残存しているが、それらを含めた混合物を本発明の反応物モノマーとする。また多官能の α 、 β -不飽和二重結合含有化合物(A)を用いた場合にも、複雑な反応物が存在しうるが、それらすべてを含めて、本発明の反応性モノマーとする。

【0092】

本発明の反応性モノマーは、従来のアミン変性モノマーと比較して、非常に安定性に優れているが、一般的な観点から、保管条件は室温以下が好ましく、より好ましくは5℃以下である。また、使用もできる限り早く使用するのが一般的な観点から好ましい。

【0093】

次に、本発明に使用されるラジカル重合開始剤(D)について説明する。本発明のラジカル重合開始剤(D)としては、活性エネルギー線照射により、重合反応を開始するラジカル活性種を発生させる化合物であり、従来公知の重合開始剤を用いることが可能である。具体的には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン類；その他フェニルグリオキシリックメチルエステル等が挙げられる。より具体的には、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907、イルガキュアー369、イルガキュアー379、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、イルガキュアーOXE-01(CGI124)、CGI242(BASF社)、アデカオプトマーN1414、アデカオプトマーN1717、アデカオプトマーN5050(ADEKA社)、EsACuRE1001M(LAmBERT社)、特公昭59-1281号公報、特公昭61-9621号公報ならびに特開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号公報ならびに特開昭61-243807号公報記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号公報、特公昭44-6413号公報、特公昭47-1604号公報ならびにUSP第3567453号明細書記載のジアゾニウム化合物公報、USP第2848328号明細書、USP第2852379号明細書ならびにUSP第2940853号明細書記載の有機アジド化合物、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号公報ならびに「マクロモレキュルス(MACROMOLECULES)」、第10巻、第1307頁(1977年)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号明細書、ヨーロッパ特許第126712号明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J.I.M.A.G.SCI.)」、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、「コーディネーション・ケミストリー・レ

10

20

30

40

50

ビュー (COORDINATION CHEMISTRY REVIEW)」、第 84 巻、第 85～第 277 頁 (1988 年) ならびに特開平 2-182701 号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平 3-209477 号公報記載のアルミナート錯体、特開平 2-157760 号公報記載のホウ酸塩化合物、特開昭 55-127550 号公報ならびに特開昭 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、四臭化炭素や特開昭 59-107344 号公報記載の有機ハロゲン化合物、特開平 5-255347 号公報記載のスルホニウム錯体またはオキソスルホニウム錯体、特開昭 54-99185 号公報、特開昭 63-264560 号公報ならびに特開平 10-29977 記載のアミノケトン化合物、特開 2001-264530 号公報、特開 2001-261761 号公報、特開 2000-80068 号公報、特開 2001-233842 号公報、特表 2004-534797 号公報、特開 2006-342166、特開 2008-094770、特開 2009-40762、特開 2010-15025、特開 2010-189279、特開 2010-189280 公報、特表 2010-526846、特表 2010-527338、特表 2010-527339、USP 3558309 号明細書 (1971 年)、USP 4202697 号明細書 (1980 年) ならびに特開昭 61-24558 号公報記載のオキシムエステル化合物等が挙げられる。

10

【0094】

これらの中でも、好ましくは、アミノケトンに代表されるアセトフェノン類、ホスフィン類、オキシムエステル化合物が挙げられる。

【0095】

20

これらは単独または複数の組み合わせで使用することが可能であり、反応硬化物に求める特性に応じて、任意に混合使用が可能であり、これらのラジカル重合開始剤 (D) を用いる場合の使用量は、反応性モノマーと併用可能な後述の重合性化合物 (C) を含んだ重合組成物の総量 100 重量部に対して 0.01 から 200 重量部の範囲で含有され、0.1～100 重量部の範囲で含有されるのが好ましい。

【0096】

本発明に使用される増感剤 (E) について説明する。本発明の増感剤は、さらなる感度向上や、反応硬化後の膜特性を向上させる目的で、増感剤を併用することが可能である。

【0097】

30

本発明の重合性組成物と混合して併用可能な増感剤としては、ベンゾフェノン誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン誘導体、ベンジルやカンファーキノンなどに代表される 1, 2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体などが挙げられ、その他さらに具体例には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986 年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981 年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」(1986 年、シーエムシー)に記載の色素および増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。

40

【0098】

50

これらは単独または複数の組み合わせで使用することが可能であり、反応硬化物に求める特性に応じて、任意に混合使用が可能であり、本発明の増感剤の使用量は、ラジカル重合開始剤（D）を使用している場合は、ラジカル重合開始剤（D）100重量部に対して、0.01～100重量部の範囲が好ましく、さらに0.1～50重量部の範囲がより好ましい。ラジカル重合開始剤（D）を使用していない場合は、反応性モノマーに100重量部に対して、0.01から200重量部の範囲で含有され、0.1～100重量部の範囲で含有されるのが好ましい。

【0099】

上述のラジカル重合開始剤が使用されていない場合、増感剤としてベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、またはアクリドン誘導体を選択されるのが、硬化性の観点から望ましい。具体的に、ベンゾフェノン類としては、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、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）ベンゾフェノン等を挙げることができ、チオキサントン誘導体としては、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等を挙げることができ、アクリドン誘導体としては、アクリドン、10-メチルアクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。さらに、特願2013-1713公報記載の化合物も本発明のベンゾフェノン系誘導体として使用可能である。

【0100】

本発明の重合性化合物（C）について説明する。本発明の重合性化合物としては、反応に伴う硬化性を向上させたり、硬化物としての諸特性を獲得、あるいは向上するためにラジカル重合性化合物を使用することができ、これらは任意に組み合わせて使用することが可能である。

【0101】

本発明におけるラジカル重合性化合物とは、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。

【0102】

このようなラジカル重合性化合物の例としては、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、酸アミドや酸無水物が挙げられ、さらには、ウレタンアクリレート、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の具体例を挙げる。

【0103】

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。

【0104】

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、アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルфтаレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート。

【0105】

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-ジプロモ-4-ブチルフェニルアクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェノキシエチルアクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェノール3EO付加アクリレート。

10

【0106】

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-ブチレンジ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ジグリコールアクリレート、メトキシポリエチレンジグリコール#400アクリレート、メトキシジプロピレンジグリコールアクリレート、メトキシトリプロピレンジグリコールアクリレート、メトキシポリプロピレンジグリコールアクリレート、エトキシジエチレンジグリコールアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、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ジグリコールアクリレート、フェノキシポリエチレンジグリコールアクリレート、クレジルポリエチレンジグリコールアクリレート、アクリル酸-2-(ジニロキシエトキシ)エチル、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ジグリコールアクリレート、グリシジルアクリレート。

20

【0107】

単官能含カルボキシルアクリレート類の例：

β -カルボキシエチルアクリレート、コハク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ハイドロゲンфтаレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンфтаレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンфтаレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロハイドロゲンфтаレート。

30

【0108】

その他の単官能アクリレート類の例：

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、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン。

【0109】

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、エチレンジグリコールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、テトラエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#200ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#300ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#400ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#600ジアクリレート、ジプロピレンジグリコールジアクリレート、トリプロピレンジグリコールジアクリレート、テトラプロピレンジグリコールジアクリレート、ポリプロピレンジグリコール#400ジアクリレート、ポリプロピレンジグリコール#700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

40

50

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
ンジオールビス(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル)エーテル、ビス(4-
アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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、PO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、2-ヒ
ドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン。

10

【0110】

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。

20

【0111】

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。

【0112】

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-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。

30

【0113】

単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：

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。

40

【0114】

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romoフ
ェノール3EO付加メタクリレート。

50

【0115】

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、メタクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、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。

10

【0116】

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

β -カルボキシエチルメタクリレート、コハク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ヒドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルヒ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ドロヒ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ヒドロゲンフタレート。

20

【0117】

その他の単官能メタクリレート類の例：

ジメチルアミノメチルメタクリレート、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等。

【0118】

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、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、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ト、1, 6-ヘキサジオールビス(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、2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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

30

40

50

デカ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、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン。

【0119】

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、トリメチロールエタン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。

10

【0120】

四官能以上のメタクリレート類の例：

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。

【0121】

アリレート類の例：

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。

20

【0122】

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。

【0123】

スチレン類の例：

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。

30

【0124】

他のビニル化合物の例：

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、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ノルマルプロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ノルマルブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル。

40

【0125】

上記のラジカル重合性化合物は、以下に示すメーカーの市販品として、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

50

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」、および「アクリックス」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（化成品、電子材料）」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」、「アクリル酸／メタクリル酸特殊エステル」、「（メタ）アクリル酸ヒドロキシモノマー」、および「（メタ）アクリル酸金属塩」シリーズ、日本合成化学工業（株）社製の「N I C H I G O－U V 紫外光ウレタンアクリレートオリゴマー」シリーズ、ナガセケムテックス（株）社製の「デナコールアクリレート」シリーズ、ケーエスエム（株）社製の「エポキシ（メタ）アクリレート」、「ウレタンアクリレート」、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、丸善石油化学（株）製の「ビニルエーテル」シリーズ、日本カーバイド工業（株）社製の「アルキルモノビニルエーテル」「ヒドロキシアルキルビニルエーテル」「アルキルジビニルエーテル」シリーズ、（株）ダイセル社製「脂環ジビニルエーテルモノマー」、ダイセル・オルネクス（株）社製の「アクリレートモノマー」、「エポキシアクリレート」、「ウレタンアクリレート」、「ポリエステルアクリレート」、「ポリエーテルアクリレート」「酸基含有アクリレート」シリーズ等が挙げられる。

10

20

【0126】

また、ダイソー（株）社製の「アリルエーテル類」シリーズなどで表される、アリルエーテル化合物類もラジカル重合性化合物として挙げられる。

【0127】

また以下に示す環状化合物もラジカル重合性化合物として挙げられる。

三員環化合物の例：

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.Polymer.Sci.Polymer.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.Polymer.Sci.Polymer.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.Polymer.Sci.Polymer.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（1985年）記載の2, 3-ジビニルオキシラン類。

30

【0128】

環状ケテンアセター類の例：

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.Polymer.Sci.Polymer.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（J.Polymer.Sci.Polymer.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・プレプリント（Polymer.Preliminary Notes）、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.Polymer.Sci.Polymer.Lett.Ed.）、第20巻、361頁（1982年）、マクロモレキュラー・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、マクロモレキュラズ（Macromolecules）、第15巻、1711

40

50

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。

【０１２９】

さらに、ラジカル重合性化合物は、以下に示す文献に記載のものも挙げることができる。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、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）、ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、（２００２年、シーエムシー）が挙げられる。

【０１３０】

本発明のラジカル重合性化合物は、ただ一種のみ用いても、所望とする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。

【０１３１】

本発明の重合性組成物に含有されるラジカル重合性化合物には、上記モノマー以外にオリゴマー、プレポリマーと呼ばれるものを使用できる。具体的には、ダイセルUCB社製「EBECryl 230、244、245、270、280/15IB、284、285、4830、4835、4858、4883、8402、8803、8800、254、264、265、294/35HD、1259、1264、4866、9260、8210、1290、1290K、5129、2000、2001、2002、2100、KRM7222、KRM7735、4842、210、215、4827、4849、6700、6700-20T、204、205、6602、220、4450、770、IRR567、81、84、83、80、657、800、805、808、810、812、1657、1810、IRR302、450、670、830、835、870、1830、1870、2870、IRR267、813、IRR483、811、436、438、446、505、524、525、554W、584、586、745、767、1701、1755、740/40TP、600、601、604、605、607、608、609、600/25TO、616、645、648、860、1606、1608、1629、1940、2958、2959、3200、3201、3404、3411、3412、3415、3500、3502、3600、3603、3604、3605、3608、3700、3700-20H、3700-20T、3700-25R、3701、3701-20T、3703、3702、RDX63182、6040、IRR419」、サートマー社製「CN104、CN120、CN124、CN136、CN151、CN2270、CN2271E、CN435、CN454、CN970、CN971、CN972、CN9782、CN981、CN9893、CN991」、BASF社製「LAromer EA81、LR8713、LR8765、LR8986、PE56F、PE44F、LR8800、PE46T、LR8907、PO43F、PO77F、PE55F、LR8967、LR8981、LR8982、LR8992、LR9004、LR8956、LR8985、LR8987、UP35D、UA19T、LR9005、PO83F、PO33F、PO84F、PO94F、LR8863、LR8869、LR8889、LR8997、LR8996、LR9013、LR9019、PO9026V、PE9027V」、コグニス社製「フォトマー3005、3015、3016、3072、3982、3215、5010、5429、5430、5432、5662、5806、5930、6008、6010、6019、6184、6210、6217、6230、6891、6892、6893-20R、6363、6572、3660」、根上工業社製「アートレジンUN-9000HP、9000PEP、9200A、7600、5200、1003、1255、3320HA、3320HB、3320HC、3320HS、901T、1200TPK、6060PTM、6060P」、日本合成化学社製「紫

10

20

30

40

50

光 UV-6630B、7000B、7510B、7461TE、3000B、3200B、3210EA、3310B、3500BA、3520TL、3700B、6100B、6640B、1400B、1700B、6300B、7550B、7605B、7610B、7620EA、7630B、7640B、2000B、2010B、2250EA、2750B」、日本化薬社製「カヤラッドR-280、R-146、R131、R-205、EX2320、R190、R130、R-300、C-0011、TCR-1234、ZFR-1122、UX-2201、UX-2301、UX3204、UX-3301、UX-4101、UX-6101、UX-7101、MAX-5101、MAX-5100、MAX-3510、UX-4101」等が挙げられる。

【0132】

また本発明の重合性組成物には、樹脂を使用することができる。ここで樹脂とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体の化学形態を持つものである。

【0133】

分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体(例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース)、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ブタジエン-アクリルニトリル共重合体のような合成ゴム等が挙げられる。これらの樹脂は、その中の1種または2種以上を用いることができる。

【0134】

さらに本発明の重合性組成物は、いわゆるアルカリ現像型のフォトリソグ材料として画像形成用に用いる等の目的のために、下記に示すカルボキシル基含有樹脂を添加して用いても良い。カルボキシル基含有樹脂はアルカリ水溶液に対する溶解性を有するため、本発明の重合性組成物を用いて作成した膜を部分的に硬化すれば、アルカリ水溶液に対する溶解度の違いから、いわゆるネガ型レジストのパターンを形成することが可能である。ここでカルボキシル基含有樹脂とは、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)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。

【0135】

ここで、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、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有アクリル酸エステル類、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等の窒素含有アクリル酸エステル類、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、モルホルルアクリレート、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等のその他アクリル酸エステル類を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0136】

メタアクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタアクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル類、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基含有メタアクリル酸エステル類、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等の窒素含有メタアクリル酸エステル類、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、モルホルルメタクリレート、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等のその他メタアクリル酸エステル類を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0137】

(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、テトラヒドロフルフルルアクリレート、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ルルメタクリレート、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。

【0138】

また、本発明の重合組成物は、カチオン重合性化合物を添加し、カチオン重合開始剤の作用のもと、ラジカルとカチオンのハイブリッド重合させることも可能である。

【0139】

ハイブリッド重合の方法は、ラジカルとカチオンを同時に重合しても、あるいは別々に重合させても構わない。

【0140】

本発明におけるカチオン重合性化合物とは、活性エネルギー線照射または熱により発生する酸触媒の作用により、重合もしくは架橋反応によって高分子量物質に変換可能な化合物を意味し、以下に表す化合物またはそれらの混合物がこれに含まれる。

【0141】

このようなカチオン重合性化合物の具体例としては、様々なアミノプラスト類またはフェノプラスト類、すなわち尿素-ホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂やそれらの単量体、もしくはオリゴマーがある。これらは、塗料用のベヒクル等の用途に多くのものが市販されている。例えば、アメリカンサイアナミッド社が製造するC y m e l (登録商標) 300、301、303、350、370、380、1116、1130、1123、1125、1170等、あるいは三和ケミカル社製ニカラック(登録商標) MW30、MW30M、MW30HM、MX45、BX4000等のシリーズをその典型例としてあげることができる。これらは1種類でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0142】

また、別のカチオン重合性化合物の具体例としては、ホルムアルデヒドプレカーサーとなり得るようなメチロール化またはアルコキシジメチル化されたフェノール誘導体がある。これらは単量体として用いても、レゾール樹脂、ベンジルエーテル樹脂のように樹脂化されたものを用いてもよい。

【0143】

さらに、カチオン重合性化合物の別な系統として、シラノール基を有する化合物、例えば特開平2-154266号公報、特開平2-173647号公報に開示されている化合物を挙げることができる。

【0144】

また、ポリエンとポリチオール混合物、例えばポリエンとして、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルカーボネート、トリアリルイソシアヌレート、ポリイソシアネートとアリルアルコールから製造されるウレタン系ポリエン(例えばヘキサメチレンジイソシアネートとアリルアルコールの重縮合反応によって得られるウレタン化合物など)などから選択される化合物と、例えばポリチオールとして、トリメチロールプロパントリチオールグリコレート、ペンタエリスリトール-テトラ-3-メルカプトプロピオネートなどから選択される化合物との混合物も、カチオン重合性化合物として例表することができる。

【0145】

また、以下に表すアルコキシシラン類もカチオン重合性化合物として挙げることができる。具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキ

10

20

30

40

50

シシラン類や、 γ -クロロプロピルトリメトキシシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシシラン等のアルコキシシリル基を有する化合物、さらに詳しくは、東レ・ダウコーニング社製品カタログ、59頁もしくは、信越シリコーンシランカップリング剤製品カタログ（昭和62年9月発行）記載の「シランカップリング剤」、あるいは東レ・ダウコーニング社製品カタログ、61頁もしくは、東芝シリコーン社総合カタログ、27頁（1986年4月発行）記載の「シラン化合物」として業界で知られるアルコキシシリル基を有する化合物が、アルコキシシラン類としてあげることができる。

【0146】

さらに、カチオン重合性化合物として、カチオン重合可能な化合物あるいはその混合物をあげることができる。ここでいうカチオン重合可能な化合物とは、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、スチレン類、ビニル化合物、ビニルエーテル類、スピロオルソエステル類、ビシクロオルソエステル類、スピロオルソカーボナート類、環状エーテル類、ラクトン類、オキサゾリン類、アジリジン類、シクロシロキサン類、ケタール類、環状酸無水物類、ラクタム類およびアリールジアルデヒド類、エピスルフィド基、エチレンイミン基、水酸基などがあげられる。また、これらの重合性基を測鎖に有するアクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリエーテル系、天然ゴム、ブロック共重合体ゴム、シリコーン系に代表される、重合性あるいは架橋性ポリマーおよびオリゴマーもカチオン重合性化合物に含まれる。

【0147】

まず、エポキシ化合物としては、従来、公知の芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、更にはエポキシド単量体、エピサルファイト単量体類グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、異節環状型エポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのアルコール型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、エポキシ基含有ポリエステル樹脂、エポキシ基含有ポリウレタン樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等があげられる。芳香族エポキシ化合物の例としては、フェニルグリシジルエーテルなどの単官能エポキシ化合物や、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド（例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類（例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等）、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ基を有する化合物としては、これらのエポキシ樹脂は常温で液体であっても良いし、固体であっても良い。また、エポキシ基含有オリゴマーも好適に用いることができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシオリゴマー（例えば、油化シェルエポキシ社製、エピコート1001、1002等）を挙げることができる。さらに、上記エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、例えば、グリシジル化ポリエステル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化アクリル等を挙げることができる。

【0148】

なかでも、光カチオン重合性がより高く、少ない光量でもより効率的に光硬化が進行することから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等が好適に用いられる。これらのエポキシ基を有する化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用

されても良い。

【0149】

脂環式エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、1, 2 : 8, 9-ジエポキシリモネン、4-ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ノルボルネンモノエポキサイド、リモネンモノエポキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペート、ビス-(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、(2, 3-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンジオキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサン、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]ヘキサフルオロプロパン、BHP E-3150 (ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂(軟化点71℃)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0150】

脂肪族エポキシ樹脂の具体例としては、例えば1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグルコールモノグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパングリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0151】

オキセタン化合物の具体例としては、例えば、フェノキシメチルオキセタン、3, 3-ビス(メトキシメチル)オキセタン、3, 3-ビス(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル}オキセタン、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタン、1, 4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0152】

スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0153】

ビニル化合物としては、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0154】

ビニルエーテル類としては、例えばn-(またはiso-, t-)ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルグリコール、ネオペンチルグリコールモノビニルグリコール、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエー

50

テル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル 2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール)プロパンジビニルエーテル、2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール)トリフルオロプロパンジビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、アリルビニルエーテルなどのアルケニルビニルエーテル類、エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテルなどのアルキニルビニルエーテル類、4-ビニルエーテルスチレン、ハイドロキノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、フェノキシエチレンビニルエーテル、p-プロモフェノキシエチレンビニルエーテルなどのアリールビニルエーテル類、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-m-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類、ウレタンポリビニルエーテル(例えば、ALLIED-SIGNAL社製、VECTOMER 2010)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0155】

スピロオルソエステル類としては、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 5]デカンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0156】

ビスクロオルソエステル類としては、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ[2. 2. 2]オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ[2. 2. 2]オクタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0157】

スピロオルソカーボナート類としては、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等のような環状エーテル類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0158】

環状エーテル類としては、オキセタン、フェニルオキセタンなどのオキセタン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン類、テトラヒドロピラン、3-プロピルテトラヒドロピランなどのテトラヒドロピラン類およびトリメチレンオキサイド、s-トリオキサンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0159】

ラクトン類としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチルラクトン、 δ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0160】

オキサゾリン類としては、オキサゾリン、2-フェニルオキサゾリン、2-デシルオキサゾリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0161】

アジリジン類としては、アジリジン、N-エチルアジリジンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0162】

シクロシロキサン類としては、ヘキサメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

50

【0163】

ケタール類としては、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサン、2-フェニル-1, 3-ジオキサン、2, 2-ジオクチル-1, 3-ジオキソラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0164】

環状酸無水物類としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などが、ラクタム類としてはβ-プロピオラクタム、γ-ブチロラクタム、δ-カプロラクタムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0165】

アリールジアルデヒド類としては1, 2-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1, 2-ナフタレンジアルデヒド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0166】

上記カチオン重合性化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。上記カチオン重合性化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル類が好ましい。特に好ましくは、エポキシ化合物、オキセタン化合物である。エポキシ化合物、オキセタン化合物の重合は比較的反応性が高く、かつ硬化時間が短いため、硬化工程の短縮を図ることができる。

【0167】

また、カチオン重合性化合物は、重合性化合物(C)に対して、任意の量で併用することが可能であるが、好ましくは重合性化合物(C)100重量部に対して、0.1~100重量部が好ましく、より好ましくは1~50重量部である。

20

【0168】

カチオン重合性化合物が使用される場合、硬化するために必要な酸触媒を与えるためのカチオン重合開始剤が必要である。カチオン重合開始剤としては、光カチオン重合開始剤と熱カチオン重合開始剤が挙げられる。

【0169】

活性エネルギー線照射により酸を発生させる光カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等があげられ、具体的には、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロボレート等のジアゾニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロボレート、4, 4'-ビス[ビス(2-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホニオ]フェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のヨードニウム塩等があげられる。中でも、ヨードニウム塩が好ましく用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

30

40

【0170】

さらに上述のカチオン重合開始剤としては、より具体的には、アリールジアゾニウム塩(例えば、P-33(旭電化工業社製))、アリールヨードニウム塩(例えば、FC-509(3M社製))、アリールスルホニウム塩(サイラキュアUVI-6974、UVI-6970、UVI-6990、UVI-6950(ユニオン・カーバイド社製)、SP-150、SP-170(旭電化工業社製))、アレン-イオン錯体(例えば、CG-24-61(チバガイギー社製))等が挙げられる。

【0171】

上述のカチオン重合開始剤の含有量は、カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは1~5重量部である。

50

【0172】

熱により酸を発生させる熱カチオン重合開始剤として、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、トリ-*p*-トリルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、トリ-*p*-トリルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-*p*-トルエンスルホナート、ジフェニル-*p*-フェニルチオフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファートなどが挙げられる。

10

【0173】

さらに上記の熱カチオン重合開始剤の具体的な製品名としては、例えば、ジアゾニウム塩タイプ：AMERICUREシリーズ(アメリカン・キャン社製)、ULTRASETシリーズ(アデカ社製)、WPAGシリーズ(和光純薬社製)

ヨードニウム塩タイプ：UVEシリーズ(ゼネラル・エレクトリック社製)、FCシリーズ(3M社製)、UV9310C(GE東芝シリコン社製)、WPIシリーズ(和光純薬社製)

スルホニウム塩タイプ：CYRACUREシリーズ(ユニオンカーバイド社製)、UVIシリーズ(ゼネラル・エレクトリック社製)、FCシリーズ(3M社製)、CDシリーズ(サートマー社製)、オプトマーSPシリーズ、オプトマーCPシリーズ(アデカ社製)、サンエイドSIシリーズ(三新化学工業社製)、CIシリーズ(日本曹達社製)、WPAGシリーズ(和光純薬社製)、CPIシリーズ(サンアプロ社製)

20

などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0174】

熱カチオン重合開始剤の含有量は、カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、特に好ましくは1~5重量部である。0.1重量部未満であると硬化が不十分であり、20重量部より多い場合、熱カチオン重合開始剤由来の着色や他の諸物性の低下を招く。

30

【0175】

本発明の重合性組成物は、成膜性を高めるため有機高分子重合体樹脂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樹脂フィルムに塗布して使用することが可能である。

【0176】

さらに本発明の重合性組成物と混合して使用可能な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、共重合体樹脂が挙げられ、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、ノボラック樹脂、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挙げられる。

40

【0177】

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

50

系、エステル系、芳香族系、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系などの公知の溶媒等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0178】

また、本発明の重合性組成物は保存時の重合反応を防止する目的で重合防止剤を添加することが可能である。

【0179】

本発明の重合性組成物に添加可能な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挙げることができ、これらの重合防止剤は、本発明の反応性モノマー（A）と重合性化合物（C）の合計100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。

10

【0180】

また、本発明の重合性組成物はさらに重合反応を促進する目的で、アミンやチオール、ジスルフィドなど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。

【0181】

本発明の重合性組成物に添加可能な重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノアセトフェノン、N-フェニルグリシン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、オクチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン、フェニルジエタノールアミン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、アニリンアクリル酸 2-（ジメチルアミノ）エチル等のアミン類、USP第4414312号明細書や特開昭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、USP第3558322号明細書や特開昭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挙げられる。

20

【0182】

本発明の重合性組成物には、基材への濡れ性を向上させる目的で、表面調整剤を加えることができる。表面調整剤の具体例としては、ビックケミー社製「BYK-300、302、306、307、310、315、320、322、323、325、330、331、333、337、340、344、370、375、377、350、352、354、355、356、358N、361N、357、390、392、UV3500、UV3510、UV3570」テゴケミー社製「Tegorad-2100、2200、2250、2500、2700」等が挙げられる。これら表面調整剤は、一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

30

【0183】

本発明における併用してもよい表面調整剤は、重合性組成物中に0～5.0重量%の範囲で用いられる。

40

【0184】

本発明の重合性組成物はさらに目的に応じて、染料、有機および無機顔料、金属（ナノ）微粒子、顔料分散剤、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、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、増量剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、色素前駆体、紫外線吸収剤、発砲剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体、樹脂型分散剤等の分散剤シランカップリング剤や4級アンモニウムクロライド等の貯蔵安定剤、可塑剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、赤外吸収剤、界面活性剤、チキソトロピー剤、抗菌剤、シリカ等の微粒子やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用しても良い。

50

【0185】

本発明の重合性組成物は重合反応に際して、熱または紫外線や可視光線、近赤外線等、電子線等によるエネルギーの付与により重合反応し、目的とする重合物を得ることが可能であるが、エネルギーの付与の光源として、250nmから450nmの波長領域に発光の主波長を有する光源が好ましい。250nmから450nmの波長領域に発光の主波長を有する光源の例としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、Nd-YAG3倍波レーザー、He-Cdレーザー、窒素レーザー、Xe-Clエキシマレーザー、Xe-Fエキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、365nm、375nm、385nmに発行波長を有するLEDランプ光源などの各種光源が挙げられる。なお本明細書でいう、紫外線や可視光、近赤外線等の定義は久保亮五ら編「岩波理化学辞典第4版」（1987年、岩波）によった。

10

【0186】

故に、バインダーその他とともに基板上に塗布して各種インキ、インクジェットインキ、オーバーコートニス、各種刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、光ファイバー、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、剥離コート剤、封止剤および各種塗料に応用することが可能である。

20

【0187】

本発明の重合性組成物を塗布する部材は、ガラス、プラスチック、金属および紙からなる群から適宜選択することができる。さらに、複数の部材から構成される複合部材も選択することができる。これらの部材は、板、フィルム、紙のように平坦な形状のものでもよいし、立体的な形状のものでもよい。プラスチック製のフィルムとしては、透明であるものが好ましい。

【0188】

プラスチックの素材としては、たとえば、ポリエステル系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリアクリル系ポリマー等の透明ポリマーが挙げられる。

30

【0189】

ポリエステル系ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。セルロース系ポリマーとしては、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）等が挙げられる。ポリアクリル系ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【0190】

プラスチックの素材として、ポリスチレン系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、ポリ塩化ビニル系ポリマー、およびポリアミド系ポリマー等の透明ポリマーも挙げられる。

ポリスチレン系ポリマーとしては、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等が挙げられる。ポリオレフィン系ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等が挙げられる。ポリアミド系ポリマーとしては、ナイロンや芳香族ポリアミド等が挙げられる。

40

【0191】

さらに、ポリイミド系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニルスルフィド系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニリデン系ポリマー、ポリビニルブチラール系ポリマー、ポリアリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、およびポリエポキシ系ポリマー、ならびに前記ポリマーのブレンド物等の透明ポリマー等も挙げられる。特に複屈折率の少ないものが好適に用いられる。

【実施例】

50

【0192】

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、以下の実施例における表中の配合量の数字は重量部を表す。

【0193】

実施例に先立ち、用いた化合物群を示す。

【0194】

実施例に用いた、 α ， β －不飽和二重結合含有化合物（A）について、表1に示す。

【0195】

【表1】

10

表1

化合物（A）番号	化合物名、製品名　＜製造会社＞	官能基数
化合物（A）－1	フェノキシエチルアクリレート ＜大阪有機化学（株）＞	1
化合物（A）－2	ジプロピレングリコールジアクリレート ＜ダイセル・オルネクス（株）＞	2
化合物（A）－3	トリメチロールプロパントリアクリレート ＜日本触媒（株）＞	3
化合物（A）－4	ペンタエリスリトールテトラアクリレート ＜共栄社化学（株）＞	4
化合物（A）－5	ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート ＜サートマー（株）＞	5
化合物（A）－6	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート ＜新中村化学工業（株）＞	6
化合物（A）－7	EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート ＜東亜合成（株）＞	3
化合物（A）－8	ペンタエリスリトールトリアクリレート （トリエステル55%） ＜新中村化学工業（株）＞	3～4

20

30

【0196】

実施例に用いた、少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物（B）について表2に示す。

【0197】

【表 2】

表 2

化合物 (B) 番号	構造
化合物 (B) - 1	
化合物 (B) - 2	
化合物 (B) - 3	
化合物 (B) - 4	
化合物 (B) - 5	
化合物 (B) - 6	
化合物 (B) - 7	
化合物 (B) - 8	

10

20

30

40

表 2

化合物 (B) 番号	構造
化合物 (B) - 9	
化合物 (B) - 10	
化合物 (B) - 11	
化合物 (B) - 12	
化合物 (B) - 13	
化合物 (B) - 14	
化合物 (B) - 15	

10

20

30

40

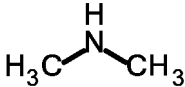
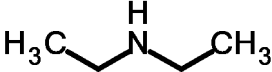
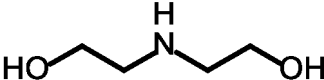
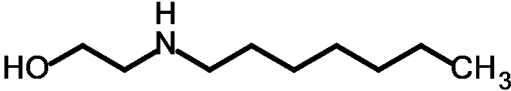
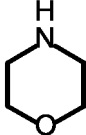
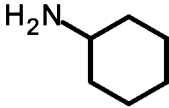
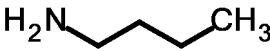
【0199】

比較例に用いる、公知のアミン化合物について、表 3 に示す。

【0200】

【表 3】

表 3

化合物番号	構造
化合物 (1)	
化合物 (2)	
化合物 (3)	
化合物 (4)	
化合物 (5)	
化合物 (6)	
化合物 (7)	
化合物 (8)	

10

20

30

【0201】

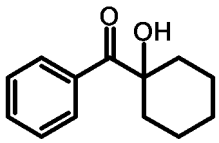
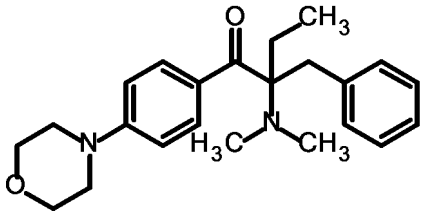
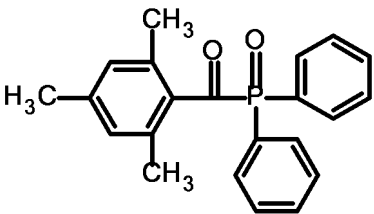
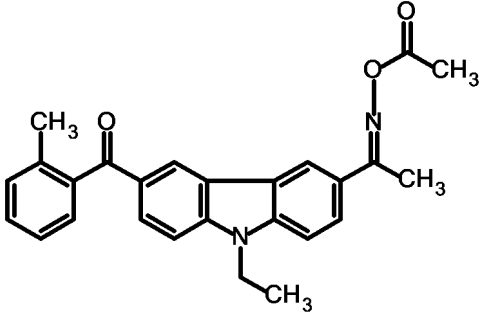
硬化性試験に用いる、ラジカル重合開始剤 (D) および増感剤 (E) について、表 4 および表 5 に示す。

40

【0202】

【表 4】

表 4：ラジカル重合開始剤（D）

化合物番号	構造
化合物（9）	 (製品名：I r g 1 8 4) < B A S F（旧チバジャパン）社製 >
化合物（10）	 (製品名：I r g 3 6 9) < B A S F（旧チバジャパン）社製 >
化合物（11）	 (製品名：T P O) < B A S F（旧チバジャパン）社製 >
化合物（12）	 (製品名：O X E - 0 2) < B A S F（旧チバジャパン）社製 >

【 0 2 0 3 】

10

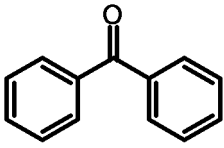
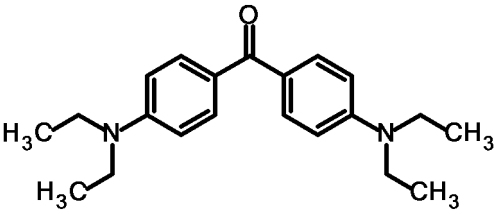
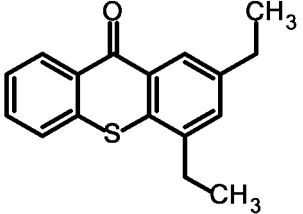
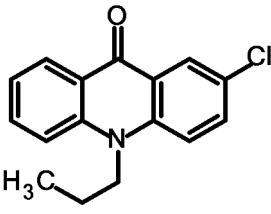
20

30

40

【表 5】

表 5：増感剤（E）

化合物番号	構造	
化合物（13）	 (製品名：ベンゾフェノン) <東京化成社製>	10
化合物（14）	 (製品名：カヤキュアEAB) <日本化薬社製>	20
化合物（15）	 (製品名：カヤキュアDET X) <日本化薬社製>	30
化合物（16）	 製品名：10-ブチル-2-クロロ-9（10H）-アクリドン <東京化成社製>	40

【0204】

硬化性試験に用いる、ラジカル重合性化合物（C）について、表6に示す。

【0205】

【表 6】

表 6

化合物 (A) 番号	化合物名、または製品名 <製造会社>	重合性 官能基数
化合物 (C) - 1	4-ヒドロキシブチルアクリレート <日本化成 (株)>	1
化合物 (C) - 2	ジエチレングリコールモノビニルエーテル <丸善石油化学 (株)>	1
化合物 (C) - 3	エベクリル 230 <ダイセル・オルネクス (株)>	2
化合物 (C) - 4	ネオペンチルグリコールジメタクリレート <共栄社化学 (株)>	2
化合物 (C) - 5	ジプロピレングリコールジアクリレート <ダイセル・オルネクス (株)>	2
化合物 (C) - 7	グリセリンプロポキシトリアクリレート <東洋ケミカルズ (株)>	3
化合物 (C) - 8	エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート <新中村化学工業 (株)>	4
化合物 (C) - 9	ポリエステルアクリレート M7100 <東亜合成 (株)>	多数

10

20

【0206】

次に、発明の反応性モノマーについて合成例を示す。

【0207】

30

<実施例 1>

反応性モノマー (1) の合成

【0208】

攪拌装置を有するフラスコに、 α 、 β -不飽和二重結合含有化合物 (A) としてトリメチロールプロパントリアクリレート (日本触媒 (株) 社製) 500 g、溶媒としてエタノール 500 g (260 mmol) を入れた後、室温下、少なくとも 3 つ以上の水酸基を含有するアミン化合物 (B) として表 7 に示すアミン 32.7 g (15.6 mmol) を 30 分かけて滴下した。滴下後 40 °C まで温度上昇を確認した。その後 4 時間室温下攪拌した後、エバポレーターで溶媒を減圧留去することにより、反応性モノマー (1) を 532 g 得た。

40

【0209】

<実施例 2 ~ 57、比較例 1 ~ 64>

反応性モノマー (2) ~ (57)、比較モノマー (1) ~ (64) の合成

【0210】

実施例 1 を応用し、表 7 に示す、組み合わせ、変性度になるように反応させることにより、反応性モノマーおよび比較モノマーを得た。

【0211】

【表 7】

表 7

例番号	反応性モノマー番号	α , β -不飽和二重結合 含有化合物(A)	アミン	変性度
実施例1	反応性モノマー(1)	化合物(A)-1	化合物(B)-4	6
実施例2	反応性モノマー(2)	化合物(A)-1	化合物(B)-6	6
実施例3	反応性モノマー(3)	化合物(A)-1	化合物(B)-8	6
実施例4	反応性モノマー(4)	化合物(A)-1	化合物(B)-11	6
実施例5	反応性モノマー(5)	化合物(A)-2	化合物(B)-4	6
実施例6	反応性モノマー(6)	化合物(A)-2	化合物(B)-6	6
実施例7	反応性モノマー(7)	化合物(A)-2	化合物(B)-8	6
実施例8	反応性モノマー(8)	化合物(A)-2	化合物(B)-11	6
実施例9	反応性モノマー(9)	化合物(A)-3	化合物(B)-4	6
実施例10	反応性モノマー(10)	化合物(A)-3	化合物(B)-6	6
実施例11	反応性モノマー(11)	化合物(A)-3	化合物(B)-8	6
実施例12	反応性モノマー(12)	化合物(A)-3	化合物(B)-11	6
実施例13	反応性モノマー(13)	化合物(A)-4	化合物(B)-4	6
実施例14	反応性モノマー(14)	化合物(A)-4	化合物(B)-6	6
実施例15	反応性モノマー(15)	化合物(A)-4	化合物(B)-8	6
実施例16	反応性モノマー(16)	化合物(A)-4	化合物(B)-11	6
実施例17	反応性モノマー(17)	化合物(A)-5	化合物(B)-4	6
実施例18	反応性モノマー(18)	化合物(A)-5	化合物(B)-6	6
実施例19	反応性モノマー(19)	化合物(A)-5	化合物(B)-8	6
実施例20	反応性モノマー(20)	化合物(A)-5	化合物(B)-11	6
実施例21	反応性モノマー(21)	化合物(A)-6	化合物(B)-4	6
実施例22	反応性モノマー(22)	化合物(A)-6	化合物(B)-6	6
実施例23	反応性モノマー(23)	化合物(A)-6	化合物(B)-8	6
実施例24	反応性モノマー(24)	化合物(A)-6	化合物(B)-11	6
実施例25	反応性モノマー(25)	化合物(A)-3	化合物(B)-1	3
実施例26	反応性モノマー(26)	化合物(A)-3	化合物(B)-2	3
実施例27	反応性モノマー(27)	化合物(A)-3	化合物(B)-3	6
実施例28	反応性モノマー(28)	化合物(A)-3	化合物(B)-5	6
実施例29	反応性モノマー(29)	化合物(A)-3	化合物(B)-7	3
実施例30	反応性モノマー(30)	化合物(A)-3	化合物(B)-9	3
実施例31	反応性モノマー(31)	化合物(A)-3	化合物(B)-10	3
実施例32	反応性モノマー(32)	化合物(A)-3	化合物(B)-12	10
実施例33	反応性モノマー(33)	化合物(A)-3	化合物(B)-13	2
実施例34	反応性モノマー(34)	化合物(A)-3	化合物(B)-14	6
実施例35	反応性モノマー(35)	化合物(A)-3	化合物(B)-15	6
実施例36	反応性モノマー(36)	化合物(A)-7	化合物(B)-1	3
実施例37	反応性モノマー(37)	化合物(A)-7	化合物(B)-2	3
実施例38	反応性モノマー(38)	化合物(A)-7	化合物(B)-3	8
実施例39	反応性モノマー(39)	化合物(A)-7	化合物(B)-5	3
実施例40	反応性モノマー(40)	化合物(A)-7	化合物(B)-7	3
実施例41	反応性モノマー(41)	化合物(A)-7	化合物(B)-9	3
実施例42	反応性モノマー(42)	化合物(A)-7	化合物(B)-10	10
実施例43	反応性モノマー(43)	化合物(A)-7	化合物(B)-12	6
実施例44	反応性モノマー(44)	化合物(A)-7	化合物(B)-13	6
実施例45	反応性モノマー(45)	化合物(A)-7	化合物(B)-14	3
実施例46	反応性モノマー(46)	化合物(A)-7	化合物(B)-15	15

【0 2 1 2】

【表 7】

表 7

例番号	反応性モノマー番号	α , β -不飽和二重結合 含有化合物(A)	アミン	変性度
実施例47	反応性モノマー(47)	化合物(A)-8	化合物(B)-1	3
実施例48	反応性モノマー(48)	化合物(A)-8	化合物(B)-2	3
実施例49	反応性モノマー(49)	化合物(A)-8	化合物(B)-3	2
実施例50	反応性モノマー(50)	化合物(A)-8	化合物(B)-5	10
実施例51	反応性モノマー(51)	化合物(A)-8	化合物(B)-7	3
実施例52	反応性モノマー(52)	化合物(A)-8	化合物(B)-9	3
実施例53	反応性モノマー(53)	化合物(A)-8	化合物(B)-10	3
実施例54	反応性モノマー(54)	化合物(A)-8	化合物(B)-12	20
実施例55	反応性モノマー(55)	化合物(A)-8	化合物(B)-13	3
実施例56	反応性モノマー(56)	化合物(A)-8	化合物(B)-14	6
実施例57	反応性モノマー(57)	化合物(A)-8	化合物(B)-15	6
比較例1	比較モノマー(1)	化合物(A)-1	化合物(1)	6
比較例2	比較モノマー(2)	化合物(A)-1	化合物(2)	6
比較例3	比較モノマー(3)	化合物(A)-1	化合物(3)	6
比較例4	比較モノマー(4)	化合物(A)-1	化合物(4)	6
比較例5	比較モノマー(5)	化合物(A)-1	化合物(5)	6
比較例6	比較モノマー(6)	化合物(A)-1	化合物(6)	6
比較例7	比較モノマー(7)	化合物(A)-1	化合物(7)	6
比較例8	比較モノマー(8)	化合物(A)-1	化合物(8)	6
比較例9	比較モノマー(9)	化合物(A)-2	化合物(1)	6
比較例10	比較モノマー(10)	化合物(A)-2	化合物(2)	6
比較例11	比較モノマー(11)	化合物(A)-2	化合物(3)	6
比較例12	比較モノマー(12)	化合物(A)-2	化合物(4)	6
比較例13	比較モノマー(13)	化合物(A)-2	化合物(5)	6
比較例14	比較モノマー(14)	化合物(A)-2	化合物(6)	6
比較例15	比較モノマー(15)	化合物(A)-2	化合物(7)	6
比較例16	比較モノマー(16)	化合物(A)-2	化合物(8)	6
比較例17	比較モノマー(17)	化合物(A)-3	化合物(1)	6
比較例18	比較モノマー(18)	化合物(A)-3	化合物(2)	6
比較例19	比較モノマー(19)	化合物(A)-3	化合物(3)	6
比較例20	比較モノマー(20)	化合物(A)-3	化合物(4)	6
比較例21	比較モノマー(21)	化合物(A)-3	化合物(5)	6
比較例22	比較モノマー(22)	化合物(A)-3	化合物(6)	6
比較例23	比較モノマー(23)	化合物(A)-3	化合物(7)	6
比較例24	比較モノマー(24)	化合物(A)-3	化合物(8)	6
比較例25	比較モノマー(25)	化合物(A)-4	化合物(1)	6
比較例26	比較モノマー(26)	化合物(A)-4	化合物(2)	6
比較例27	比較モノマー(27)	化合物(A)-4	化合物(3)	6
比較例28	比較モノマー(28)	化合物(A)-4	化合物(4)	6
比較例29	比較モノマー(29)	化合物(A)-4	化合物(5)	6
比較例30	比較モノマー(30)	化合物(A)-4	化合物(6)	6
比較例31	比較モノマー(31)	化合物(A)-4	化合物(7)	6
比較例32	比較モノマー(32)	化合物(A)-4	化合物(8)	6

【0 2 1 3】

【表 7】

表 7

例番号	反応性モノマー番号	α , β - 不飽和二重結合含有化合物(A)	アミン	変性度
比較例33	比較モノマー(33)	化合物(A)-5	化合物(1)	6
比較例34	比較モノマー(34)	化合物(A)-5	化合物(2)	6
比較例35	比較モノマー(35)	化合物(A)-5	化合物(3)	6
比較例36	比較モノマー(36)	化合物(A)-5	化合物(4)	6
比較例37	比較モノマー(37)	化合物(A)-5	化合物(5)	6
比較例38	比較モノマー(38)	化合物(A)-5	化合物(6)	6
比較例39	比較モノマー(39)	化合物(A)-5	化合物(7)	6
比較例40	比較モノマー(40)	化合物(A)-5	化合物(8)	6
比較例41	比較モノマー(41)	化合物(A)-6	化合物(1)	6
比較例42	比較モノマー(42)	化合物(A)-6	化合物(2)	6
比較例43	比較モノマー(43)	化合物(A)-6	化合物(3)	6
比較例44	比較モノマー(44)	化合物(A)-6	化合物(4)	6
比較例45	比較モノマー(45)	化合物(A)-6	化合物(5)	6
比較例46	比較モノマー(46)	化合物(A)-6	化合物(6)	6
比較例47	比較モノマー(47)	化合物(A)-6	化合物(7)	6
比較例48	比較モノマー(48)	化合物(A)-6	化合物(8)	6
比較例49	比較モノマー(49)	化合物(A)-7	化合物(1)	3
比較例50	比較モノマー(50)	化合物(A)-7	化合物(2)	3
比較例51	比較モノマー(51)	化合物(A)-7	化合物(3)	3
比較例52	比較モノマー(52)	化合物(A)-7	化合物(4)	5
比較例53	比較モノマー(53)	化合物(A)-7	化合物(5)	3
比較例54	比較モノマー(54)	化合物(A)-7	化合物(6)	4
比較例55	比較モノマー(55)	化合物(A)-7	化合物(7)	3
比較例56	比較モノマー(56)	化合物(A)-7	化合物(8)	15
比較例57	比較モノマー(57)	化合物(A)-8	化合物(1)	3
比較例58	比較モノマー(58)	化合物(A)-8	化合物(2)	3
比較例59	比較モノマー(59)	化合物(A)-8	化合物(3)	5
比較例60	比較モノマー(60)	化合物(A)-8	化合物(4)	3
比較例61	比較モノマー(61)	化合物(A)-8	化合物(5)	20
比較例62	比較モノマー(62)	化合物(A)-8	化合物(6)	3
比較例63	比較モノマー(63)	化合物(A)-8	化合物(7)	10
比較例64	比較モノマー(64)	化合物(A)-8	化合物(8)	3

【0214】

これらを用いて、加速試験による安定性確認試験（ゲル化・黄変確認試験）、および硬化性試験を実施した。

【0215】

<加速試験による安定性確認試験（ゲル化・黄変確認試験）>

【0216】

実施例58～114、比較例65～128

【0217】

合成された、反応性モノマーおよび比較モノマーについて、スクリー管No.4（マルエム社製）に、5g秤入れ、上部を蓋で密閉した後、恒温器を用いて、50℃で整置を実施した。1日後、7日後、28日後に、ゲル化（増粘）の有無、および黄変の有無を観察を実施した結果を表9に示す。また、判定基準を表8に示す。

【表 8】

表 8 : 判定基準

評価	ゲル化判定	黄変判定
○	ゲル化・増粘なし	黄変なし
△	わずかに増粘	わずかに黄色着色
×	ゲル化	明らかに黄変
× ×	固形化	赤変(濃黄)

10

【 0 2 1 8 】

【表 9】

表 9

例番号	モノマー	ゲル化判定			黄変判定		
		1日	7日	28日	1日	7日	28日
実施例58	反応性モノマー(1)	○	○	○	○	○	○
実施例59	反応性モノマー(2)	○	○	○	○	○	○
実施例60	反応性モノマー(3)	○	○	○	○	○	○
実施例61	反応性モノマー(4)	○	○	○	○	○	○
実施例62	反応性モノマー(5)	○	○	○	○	○	○
実施例63	反応性モノマー(6)	○	○	○	○	○	○
実施例64	反応性モノマー(7)	○	○	○	○	○	○
実施例65	反応性モノマー(8)	○	○	○	○	○	○
実施例66	反応性モノマー(9)	○	○	○	○	○	○
実施例67	反応性モノマー(10)	○	○	○	○	○	○
実施例68	反応性モノマー(11)	○	○	○	○	○	○
実施例69	反応性モノマー(12)	○	○	○	○	○	○
実施例70	反応性モノマー(13)	○	○	○	○	○	○
実施例71	反応性モノマー(14)	○	○	○	○	○	○
実施例72	反応性モノマー(15)	○	○	○	○	○	○
実施例73	反応性モノマー(16)	○	○	○	○	○	○
実施例74	反応性モノマー(17)	○	○	○	○	○	○
実施例75	反応性モノマー(18)	○	○	○	○	○	○
実施例76	反応性モノマー(19)	○	○	○	○	○	○
実施例77	反応性モノマー(20)	○	○	○	○	○	○
実施例78	反応性モノマー(21)	○	○	○	○	○	○
実施例79	反応性モノマー(22)	○	○	○	○	○	○
実施例80	反応性モノマー(23)	○	○	○	○	○	○
実施例81	反応性モノマー(24)	○	○	○	○	○	○
実施例82	反応性モノマー(25)	○	○	○	○	○	○
実施例83	反応性モノマー(26)	○	○	○	○	○	○

20

30

【 0 2 1 9 】

40

【表 9】

表 9

例番号	モノマー	ゲル化判定			黄変判定		
		1日	7日	28日	1日	7日	28日
実施例84	反応性モノマー(27)	○	○	△	○	○	△
実施例85	反応性モノマー(28)	○	○	×	○	○	×
実施例86	反応性モノマー(29)	○	○	○	○	○	○
実施例87	反応性モノマー(30)	○	○	○	○	○	○
実施例88	反応性モノマー(31)	○	○	○	○	○	○
実施例89	反応性モノマー(32)	○	○	△	○	○	△
実施例90	反応性モノマー(33)	○	○	△	○	○	△
実施例91	反応性モノマー(34)	○	○	×	○	○	×
実施例92	反応性モノマー(35)	○	○	×	○	○	×
実施例93	反応性モノマー(36)	○	○	○	○	○	○
実施例94	反応性モノマー(37)	○	○	○	○	○	○
実施例95	反応性モノマー(38)	○	○	△	○	○	△
実施例96	反応性モノマー(39)	○	○	×	○	○	×
実施例97	反応性モノマー(40)	○	○	○	○	○	○
実施例98	反応性モノマー(41)	○	○	○	○	○	○
実施例99	反応性モノマー(42)	○	○	○	○	○	○
実施例100	反応性モノマー(43)	○	○	△	○	○	△
実施例101	反応性モノマー(44)	○	○	△	○	○	△
実施例102	反応性モノマー(45)	○	○	×	○	○	×
実施例103	反応性モノマー(46)	○	○	×	○	○	×
実施例104	反応性モノマー(47)	○	○	○	○	○	○
実施例105	反応性モノマー(48)	○	○	○	○	○	○
実施例106	反応性モノマー(49)	○	○	△	○	○	△
実施例107	反応性モノマー(50)	○	○	×	○	○	×
実施例108	反応性モノマー(51)	○	○	○	○	○	○
実施例109	反応性モノマー(52)	○	○	○	○	○	○
実施例110	反応性モノマー(53)	○	○	○	○	○	○
実施例111	反応性モノマー(54)	○	○	△	○	○	△
実施例112	反応性モノマー(55)	○	○	△	○	○	△
実施例113	反応性モノマー(56)	○	○	×	○	○	×
実施例114	反応性モノマー(57)	○	○	×	○	○	×
比較例65	比較モノマー(1)	△	△	△	×	×	×
比較例66	比較モノマー(2)	△	△	△	×	×	×
比較例67	比較モノマー(3)	△	△	△	×	×	×
比較例68	比較モノマー(4)	△	△	△	×	×	×
比較例69	比較モノマー(5)	△	△	△	×	×	×
比較例70	比較モノマー(6)	△	△	△	×	×	×
比較例71	比較モノマー(7)	△	△	△	×	×	×
比較例72	比較モノマー(8)	△	△	△	×	×	×
比較例73	比較モノマー(9)	×	×	×	×	×	×
比較例74	比較モノマー(10)	×	×	×	×	×	×
比較例75	比較モノマー(11)	×	×	×	×	×	×
比較例76	比較モノマー(12)	×	×	×	×	×	×
比較例77	比較モノマー(13)	×	×	×	×	×	×
比較例78	比較モノマー(14)	×	×	×	×	×	×
比較例79	比較モノマー(15)	×	×	×	×	×	×

【0 2 2 0】

【表 9】

表 9

例番号	モノマー	ゲル化判定			黄変判定		
		1日	7日	28日	1日	7日	28日
比較例80	比較モノマー(16)	×	×	×	×	×	×
比較例81	比較モノマー(17)	×	×	×	×	×	×
比較例82	比較モノマー(18)	×	×	×	×	×	×
比較例83	比較モノマー(19)	×	×	×	×	×	×
比較例84	比較モノマー(20)	×	×	×	×	×	×
比較例85	比較モノマー(21)	×	×	×	×	×	×
比較例86	比較モノマー(22)	×	×	×	×	×	×
比較例87	比較モノマー(23)	×	×	×	×	×	×
比較例88	比較モノマー(24)	×	×	×	×	×	×
比較例89	比較モノマー(25)	×	×	×	×	×	×
比較例90	比較モノマー(26)	×	×	×	×	×	×
比較例91	比較モノマー(27)	×	×	×	×	×	×
比較例92	比較モノマー(28)	×	×	×	×	×	×
比較例93	比較モノマー(29)	×	×	×	×	×	×
比較例94	比較モノマー(30)	×	×	×	×	×	×
比較例95	比較モノマー(31)	×	×	×	×	×	×
比較例96	比較モノマー(32)	×	×	×	×	×	×
比較例97	比較モノマー(33)	×	×	×	×	×	×
比較例98	比較モノマー(34)	×	×	×	×	×	×
比較例99	比較モノマー(35)	×	×	×	×	×	×
比較例100	比較モノマー(36)	×	×	×	×	×	×
比較例101	比較モノマー(37)	×	×	×	×	×	×
比較例102	比較モノマー(38)	×	×	×	×	×	×
比較例103	比較モノマー(39)	×	×	×	×	×	×
比較例104	比較モノマー(40)	×	×	×	×	×	×
比較例105	比較モノマー(41)	×	×	×	×	×	×
比較例106	比較モノマー(42)	×	×	×	×	×	×
比較例107	比較モノマー(43)	×	×	×	×	×	×
比較例108	比較モノマー(44)	×	×	×	×	×	×
比較例109	比較モノマー(45)	×	×	×	×	×	×
比較例110	比較モノマー(46)	×	×	×	×	×	×
比較例111	比較モノマー(47)	×	×	×	×	×	×
比較例112	比較モノマー(48)	×	×	×	×	×	×
比較例113	比較モノマー(49)	×	×	×	×	×	×
比較例114	比較モノマー(50)	×	×	×	×	×	×
比較例115	比較モノマー(51)	×	×	×	×	×	×
比較例116	比較モノマー(52)	×	×	×	×	×	×
比較例117	比較モノマー(53)	×	×	×	×	×	×
比較例118	比較モノマー(54)	×	×	×	×	×	×
比較例119	比較モノマー(55)	×	×	×	×	×	×
比較例120	比較モノマー(56)	×	×	×	×	×	×
比較例121	比較モノマー(57)	×	×	×	×	×	×
比較例122	比較モノマー(58)	×	×	×	×	×	×
比較例123	比較モノマー(59)	×	×	×	×	×	×
比較例124	比較モノマー(60)	×	×	×	×	×	×
比較例125	比較モノマー(61)	×	×	×	×	×	×
比較例126	比較モノマー(62)	×	×	×	×	×	×
比較例127	比較モノマー(63)	×	×	×	×	×	×
比較例128	比較モノマー(64)	×	×	×	×	×	×

【0221】

表9に示されるように、少なくとも3つ以上の水酸基を含有するアミン化合物（B）を用いた本発明の反応性モノマー（実施例58～114）は、公知のアミン化合物（水酸基が2以下）を用いた比較モノマー（比較例65～128）よりも、安定性（ゲル化・黄変）に非常に優れることが明らかとなった。

【0222】

また、実施例58～81と比較例65～112との比較により、本発明のアミン化合物

10

20

30

40

50

(B)は、合成に用いる α , β -不飽和二重結合含有化合物(A)の構造や官能基数によらず、公知アミンに対して、一定の安定性向上効果が確認された。

【0223】

また、アミン化合物(B)が一般式(1)または(2)から選択される場合(実施例58~84、86~90、93~95、97~101、104~106、108~112)、さらに安定性に優れることが明らかとなった。

【0224】

また、さらに、一般式(1)中のR5、または、一般式(2)中のR8が、水素原子またはアルキルの場合(実施例58~83、86~88、93~94、97~99、104~105、108~110)において、特に優れた安定性を示すことが明らかとなった。

10

【0225】

<硬化性試験1>

【0226】

実施例115~174、比較例129~188

【0227】

反応性モノマー100重量部、ラジカル重合開始剤(D)5量部、樹脂としてポリメチルメタクリレート50重量部と、溶剤としてシクロヘキサノン325重量部配合して、重合性組成物を得た。この重合性組成物を、バーコータ(#3)を用いてペットフィルム上に塗工した後、オーブン中40℃で10分間乾燥した。塗工物をベルトコンベア式の紫外線照射装置(高圧水銀灯160W/Cm1灯)を用いて、コンベアスピード40m/分で紫外線照射を実施した。照射した後の硬化物の表面を綿布で擦って、皮膜に傷がつくかどうかで判定を実施した。その結果を表10に示す。

20

判定基準

○：傷無し(硬化)

△：わずかにかすり傷がつく

×：大きく傷がつく

【0228】

【表 10】

表 10

例番号	反応性モノマー	ラジカル重合開始剤	硬化性試験結果		例番号	反応性モノマー	ラジカル重合開始剤	硬化性試験結果	
			40 m/分	60 m/分				40 m/分	60 m/分
実施例115	反応性モノマー(1)	化合物(9)	○	×	実施例175	反応性モノマー(16)	化合物(9)	○	△
実施例116		化合物(10)	○	△	実施例176		化合物(10)	○	○
実施例117		化合物(11)	○	×	実施例177		化合物(11)	○	△
実施例118		化合物(12)	○	△	実施例178		化合物(12)	○	○
実施例119	反応性モノマー(2)	化合物(9)	○	×	実施例179	反応性モノマー(17)	化合物(9)	○	△
実施例120		化合物(10)	○	△	実施例180		化合物(10)	○	○
実施例121		化合物(11)	○	×	実施例181		化合物(11)	○	△
実施例122		化合物(12)	○	△	実施例182		化合物(12)	○	○
実施例123	反応性モノマー(3)	化合物(9)	○	×	実施例183	反応性モノマー(18)	化合物(9)	○	△
実施例124		化合物(10)	○	△	実施例184		化合物(10)	○	○
実施例125		化合物(11)	○	×	実施例185		化合物(11)	○	△
実施例126		化合物(12)	○	△	実施例186		化合物(12)	○	○
実施例127	反応性モノマー(4)	化合物(9)	○	×	実施例187	反応性モノマー(19)	化合物(9)	○	△
実施例128		化合物(10)	○	△	実施例188		化合物(10)	○	○
実施例129		化合物(11)	○	×	実施例189		化合物(11)	○	△
実施例130		化合物(12)	○	△	実施例190		化合物(12)	○	○
実施例131	反応性モノマー(5)	化合物(9)	○	×	実施例191	反応性モノマー(20)	化合物(9)	○	△
実施例132		化合物(10)	○	△	実施例192		化合物(10)	○	○
実施例133		化合物(11)	○	×	実施例193		化合物(11)	○	△
実施例134		化合物(12)	○	△	実施例194		化合物(12)	○	○
実施例135	反応性モノマー(6)	化合物(9)	○	×	実施例195	反応性モノマー(21)	化合物(9)	○	△
実施例136		化合物(10)	○	△	実施例196		化合物(10)	○	○
実施例137		化合物(11)	○	×	実施例197		化合物(11)	○	△
実施例138		化合物(12)	○	△	実施例198		化合物(12)	○	○
実施例139	反応性モノマー(7)	化合物(9)	○	×	実施例199	反応性モノマー(22)	化合物(9)	○	△
実施例140		化合物(10)	○	△	実施例200		化合物(10)	○	○
実施例141		化合物(11)	○	×	実施例201		化合物(11)	○	△
実施例142		化合物(12)	○	△	実施例202		化合物(12)	○	○
実施例143	反応性モノマー(8)	化合物(9)	○	×	実施例203	反応性モノマー(23)	化合物(9)	○	△
実施例144		化合物(10)	○	△	実施例204		化合物(10)	○	○
実施例145		化合物(11)	○	×	実施例205		化合物(11)	○	△
実施例146		化合物(12)	○	△	実施例206		化合物(12)	○	○
実施例147	反応性モノマー(9)	化合物(9)	○	△	実施例207	反応性モノマー(24)	化合物(9)	○	△
実施例148		化合物(10)	○	○	実施例208		化合物(10)	○	○
実施例149		化合物(11)	○	△	実施例209		化合物(11)	○	△
実施例150		化合物(12)	○	○	実施例210		化合物(12)	○	○
実施例151	反応性モノマー(10)	化合物(9)	○	△	実施例211	反応性モノマー(27)	化合物(9)	○	△
実施例152		化合物(10)	○	○	実施例212		化合物(10)	○	○
実施例153		化合物(11)	○	△	実施例213		化合物(11)	○	△
実施例154		化合物(12)	○	○	実施例214		化合物(12)	○	○
実施例155	反応性モノマー(11)	化合物(9)	○	△	実施例215	反応性モノマー(28)	化合物(9)	○	△
実施例156		化合物(10)	○	○	実施例216		化合物(10)	○	○
実施例157		化合物(11)	○	△	実施例217		化合物(11)	○	△
実施例158		化合物(12)	○	○	実施例218		化合物(12)	○	○
実施例159	反応性モノマー(12)	化合物(9)	○	△	実施例219	反応性モノマー(43)	化合物(9)	○	△
実施例160		化合物(10)	○	○	実施例220		化合物(10)	○	○
実施例161		化合物(11)	○	△	実施例221		化合物(11)	○	△
実施例162		化合物(12)	○	○	実施例222		化合物(12)	○	○
実施例163	反応性モノマー(13)	化合物(9)	○	△	実施例223	反応性モノマー(44)	化合物(9)	○	△
実施例164		化合物(10)	○	○	実施例224		化合物(10)	○	○
実施例165		化合物(11)	○	△	実施例225		化合物(11)	○	△
実施例166		化合物(12)	○	○	実施例226		化合物(12)	○	○
実施例167	反応性モノマー(14)	化合物(9)	○	△	実施例227	反応性モノマー(56)	化合物(9)	○	△
実施例168		化合物(10)	○	○	実施例228		化合物(10)	○	○
実施例169		化合物(11)	○	△	実施例229		化合物(11)	○	△
実施例170		化合物(12)	○	○	実施例230		化合物(12)	○	○
実施例171	反応性モノマー(15)	化合物(9)	○	△	実施例231	反応性モノマー(57)	化合物(9)	○	△
実施例172		化合物(10)	○	○	実施例232		化合物(10)	○	○
実施例173		化合物(11)	○	△	実施例233		化合物(11)	○	△
実施例174		化合物(12)	○	○	実施例234		化合物(12)	○	○

【表 10】

表 10

例番号	反応性モノマー	ラジカル重合開始剤	硬化性試験結果		例番号	反応性モノマー	ラジカル重合開始剤	硬化性試験結果	
			40 m/分	60 m/分				40 m/分	60 m/分
比較例 129	比較モノマー (1)	化合物 (9)	×	×	比較例 189	比較モノマー (27)	化合物 (9)	×	×
比較例 130		化合物 (10)	×	×	比較例 190		化合物 (10)	△	×
比較例 131		化合物 (11)	×	×	比較例 191		化合物 (11)	×	×
比較例 132		化合物 (12)	×	×	比較例 192		化合物 (12)	△	×
比較例 133	比較モノマー (3)	化合物 (9)	×	×	比較例 193	比較モノマー (28)	化合物 (9)	×	×
比較例 134		化合物 (10)	×	×	比較例 194		化合物 (10)	△	×
比較例 135		化合物 (11)	×	×	比較例 195		化合物 (11)	×	×
比較例 136		化合物 (12)	×	×	比較例 196		化合物 (12)	△	×
比較例 137	比較モノマー (6)	化合物 (9)	×	×	比較例 197	比較モノマー (35)	化合物 (9)	×	×
比較例 138		化合物 (10)	×	×	比較例 198		化合物 (10)	△	×
比較例 139		化合物 (11)	×	×	比較例 199		化合物 (11)	×	×
比較例 140		化合物 (12)	×	×	比較例 200		化合物 (12)	△	×
比較例 141	比較モノマー (10)	化合物 (9)	×	×	比較例 201	比較モノマー (37)	化合物 (9)	×	×
比較例 142		化合物 (10)	×	×	比較例 202		化合物 (10)	△	×
比較例 143		化合物 (11)	×	×	比較例 203		化合物 (11)	×	×
比較例 144		化合物 (12)	×	×	比較例 204		化合物 (12)	△	×
比較例 145	比較モノマー (11)	化合物 (9)	×	×	比較例 205	比較モノマー (40)	化合物 (9)	×	×
比較例 146		化合物 (10)	×	×	比較例 206		化合物 (10)	△	×
比較例 147		化合物 (11)	×	×	比較例 207		化合物 (11)	×	×
比較例 148		化合物 (12)	×	×	比較例 208		化合物 (12)	△	×
比較例 149	比較モノマー (15)	化合物 (9)	×	×	比較例 209	比較モノマー (42)	化合物 (9)	×	×
比較例 150		化合物 (10)	×	×	比較例 210		化合物 (10)	△	×
比較例 151		化合物 (11)	×	×	比較例 211		化合物 (11)	×	×
比較例 152		化合物 (12)	×	×	比較例 212		化合物 (12)	△	×
比較例 153	比較モノマー (17)	化合物 (9)	×	×	比較例 213	比較モノマー (43)	化合物 (9)	×	×
比較例 154		化合物 (10)	△	×	比較例 214		化合物 (10)	△	×
比較例 155		化合物 (11)	×	×	比較例 215		化合物 (11)	×	×
比較例 156		化合物 (12)	△	×	比較例 216		化合物 (12)	△	×
比較例 157	比較モノマー (18)	化合物 (9)	×	×	比較例 217	比較モノマー (46)	化合物 (9)	×	×
比較例 158		化合物 (10)	△	×	比較例 218		化合物 (10)	△	×
比較例 159		化合物 (11)	×	×	比較例 219		化合物 (11)	×	×
比較例 160		化合物 (12)	△	×	比較例 220		化合物 (12)	△	×
比較例 161	比較モノマー (19)	化合物 (9)	×	×	比較例 221	比較モノマー (49)	化合物 (9)	×	×
比較例 162		化合物 (10)	△	×	比較例 222		化合物 (10)	△	×
比較例 163		化合物 (11)	×	×	比較例 223		化合物 (11)	×	×
比較例 164		化合物 (12)	△	×	比較例 224		化合物 (12)	△	×
比較例 165	比較モノマー (20)	化合物 (9)	×	×	比較例 225	比較モノマー (51)	化合物 (9)	×	×
比較例 166		化合物 (10)	△	×	比較例 226		化合物 (10)	△	×
比較例 167		化合物 (11)	×	×	比較例 227		化合物 (11)	×	×
比較例 168		化合物 (12)	△	×	比較例 228		化合物 (12)	△	×
比較例 169	比較モノマー (21)	化合物 (9)	×	×	比較例 229	比較モノマー (53)	化合物 (9)	×	×
比較例 170		化合物 (10)	△	×	比較例 230		化合物 (10)	△	×
比較例 171		化合物 (11)	×	×	比較例 231		化合物 (11)	×	×
比較例 172		化合物 (12)	△	×	比較例 232		化合物 (12)	△	×
比較例 173	比較モノマー (22)	化合物 (9)	×	×	比較例 233	比較モノマー (58)	化合物 (9)	×	×
比較例 174		化合物 (10)	△	×	比較例 234		化合物 (10)	△	×
比較例 175		化合物 (11)	×	×	比較例 235		化合物 (11)	×	×
比較例 176		化合物 (12)	△	×	比較例 236		化合物 (12)	△	×
比較例 177	比較モノマー (23)	化合物 (9)	×	×	比較例 237	比較モノマー (59)	化合物 (9)	×	×
比較例 178		化合物 (10)	△	×	比較例 238		化合物 (10)	△	×
比較例 179		化合物 (11)	×	×	比較例 239		化合物 (11)	×	×
比較例 180		化合物 (12)	△	×	比較例 240		化合物 (12)	△	×
比較例 181	比較モノマー (24)	化合物 (9)	×	×	比較例 241	比較モノマー (62)	化合物 (9)	×	×
比較例 182		化合物 (10)	△	×	比較例 242		化合物 (10)	△	×
比較例 183		化合物 (11)	×	×	比較例 243		化合物 (11)	×	×
比較例 184		化合物 (12)	△	×	比較例 244		化合物 (12)	△	×
比較例 185	比較モノマー (25)	化合物 (9)	×	×	比較例 245	比較モノマー (64)	化合物 (9)	×	×
比較例 186		化合物 (10)	△	×	比較例 246		化合物 (10)	△	×
比較例 187		化合物 (11)	×	×	比較例 247		化合物 (11)	×	×
比較例 188		化合物 (12)	△	×	比較例 248		化合物 (12)	△	×

【0230】

表 10 に示されるように、本発明の化合物 (B) を用いた反応性モノマー (実施例 115～234) は、公知のアミン化合物 (A) を用いたモノマー (比較例 129～248) と比較して、良好に硬化性が機能することが明らかとなった。

【0231】

< 硬化性試験 2 >

【0232】

実施例 235～274、比較例 249～264

反応性モノマー 100 重量部、ラジカル重合開始剤 (D) 5 量部、増感剤 (E) 2 重量

10

20

30

40

50

部、樹脂としてポリメチルメタクリレート 50 重量部と、溶剤としてシクロヘキサノン 325 重量部配合して、重合性組成物を得た。この重合性組成物を、バーコータ（#3）を用いてペットフィルム上に塗工した後、オーブン中 40℃で 10 分間乾燥した。塗工物をベルトコンベア式の紫外線照射装置（高圧水銀灯 160 W / C m l 灯）を用いて、コンベアスピード 40 m / 分で紫外線照射を実施した。照射した後の硬化物の表面を綿布で擦って、皮膜に傷がつくかどうかで判定を実施した。その結果を表 11 に示す。

判定基準

○：傷無し（硬化）

△：わずかにかすり傷がつく

×：大きく傷がつく

－：試験結果が×になるのが明らかなため実施せず

【0233】

【表 1 1】

表 1 1

例番号	反応性モノマー	ラジカル重 合開始剤	増感剤	硬化性試験結果		
				40 m/分	60 m/分	65 m/分
実施例235	反応性モノマー (1)	化合物(9)	化合物(13)	○	○	△
実施例236			化合物(14)	○	○	△
実施例237			化合物(15)	○	○	△
実施例238			化合物(16)	○	○	△
実施例239	反応性モノマー (6)	化合物(10)	化合物(13)	○	○	○
実施例240			化合物(14)	○	○	○
実施例241			化合物(15)	○	○	○
実施例242			化合物(16)	○	○	○
実施例243	反応性モノマー (9)	化合物(9)	化合物(13)	○	○	○
実施例244			化合物(14)	○	○	○
実施例245			化合物(15)	○	○	○
実施例246			化合物(16)	○	○	○
実施例247	反応性モノマー (12)	化合物(10)	化合物(13)	○	○	○
実施例248			化合物(14)	○	○	○
実施例249			化合物(15)	○	○	○
実施例250			化合物(16)	○	○	○
実施例251	反応性モノマー (15)	化合物(11)	化合物(13)	○	○	○
実施例252			化合物(14)	○	○	○
実施例253			化合物(15)	○	○	○
実施例254			化合物(16)	○	○	○
実施例255	反応性モノマー (18)	化合物(12)	化合物(13)	○	○	○
実施例256			化合物(14)	○	○	○
実施例257			化合物(15)	○	○	○
実施例258			化合物(16)	○	○	○
実施例259	反応性モノマー (21)	化合物(9)	化合物(13)	○	○	○
実施例260			化合物(14)	○	○	○
実施例261			化合物(15)	○	○	○
実施例262			化合物(16)	○	○	○
実施例263	反応性モノマー (27)	化合物(11)	化合物(13)	○	○	○
実施例264			化合物(14)	○	○	○
実施例265			化合物(15)	○	○	○
実施例266			化合物(16)	○	○	○
実施例267	反応性モノマー (44)	化合物(9)	化合物(13)	○	○	○
実施例268			化合物(14)	○	○	○
実施例269			化合物(15)	○	○	○
実施例270			化合物(16)	○	○	○
実施例271	反応性モノマー (56)	化合物(11)	化合物(13)	○	○	○
実施例272			化合物(14)	○	○	○
実施例273			化合物(15)	○	○	○
実施例274			化合物(16)	○	○	○
比較例249	比較モノマー (1)	化合物(9)	化合物(13)	△	×	—
比較例250			化合物(14)	△	×	—
比較例251			化合物(15)	△	×	—
比較例252			化合物(16)	△	×	—
比較例253	比較モノマー (10)	化合物(10)	化合物(13)	△	×	—
比較例254			化合物(14)	△	×	—
比較例255			化合物(15)	△	×	—
比較例256			化合物(16)	△	×	—
比較例257	比較モノマー (19)	化合物(11)	化合物(13)	△	×	—
比較例258			化合物(14)	○	×	—
比較例259			化合物(15)	△	×	—
比較例260			化合物(16)	○	×	—
比較例261	比較モノマー (46)	化合物(12)	化合物(13)	△	×	—
比較例262			化合物(14)	○	×	—
比較例263			化合物(15)	△	×	—
比較例264			化合物(16)	○	×	—

【0 2 3 4】

硬化性試験1の結果（実施例115～234）より本発明の反応性モノマーは、増感剤を用いなくとも十分に高感度（高硬化性）であるが、増感剤と組み合わせることにより、さらに高感度化が可能なことが明らかとなった（実施例235～274）。

【0 2 3 5】

公知のアミン化合物を用いた比較モノマー（比較例249～264）も、増感剤の作用により若干の高感度化がなされるが、それでも本発明の反応性モノマー単独の硬化性に及

10

20

30

40

50

ばず、近年求められる更なる高感度化の観点からは、不十分な結果となった。

【0236】

<硬化性試験3>

【0237】

実施例275～394

反応性モノマー100重量部、増感剤(E)8重量部、樹脂としてポリメチルメタクリレート50重量部と、溶剤としてシクロヘキサノン325重量部配合して、重合性組成物を得た。この重合性組成物を、バーコータ(#3)を用いてペットフィルム上に塗工した後、オーブン中40℃で10分間乾燥した。塗工物をベルトコンベア式の紫外線照射装置(高圧水銀灯160W/cm灯)を用いて、コンベアスピード35m/分で紫外線照射を実施した。照射した後の硬化物の表面を綿布で擦って、皮膜に傷がつくかどうかで判定を実施した。その結果を表12に示す。

10

判定基準

○：傷無し(硬化)

△：わずかにかすり傷がつく

×：大きく傷がつく

【0238】

【表 1 2】

表 1 2

例番号	反応性モノマー	増感剤	硬化性試験結果	例番号	反応性モノマー	増感剤	硬化性試験結果
実施例275	反応性モノマー (1)	化合物(13)	○	実施例335	反応性モノマー (16)	化合物(13)	○
実施例276		化合物(14)	○	実施例336		化合物(14)	○
実施例277		化合物(15)	○	実施例337		化合物(15)	○
実施例278		化合物(16)	○	実施例338		化合物(16)	○
実施例279	反応性モノマー (2)	化合物(13)	○	実施例339	反応性モノマー (17)	化合物(13)	○
実施例280		化合物(14)	○	実施例340		化合物(14)	○
実施例281		化合物(15)	○	実施例341		化合物(15)	○
実施例282		化合物(16)	○	実施例342		化合物(16)	○
実施例283	反応性モノマー (3)	化合物(13)	○	実施例343	反応性モノマー (18)	化合物(13)	○
実施例284		化合物(14)	○	実施例344		化合物(14)	○
実施例285		化合物(15)	○	実施例345		化合物(15)	○
実施例286		化合物(16)	○	実施例346		化合物(16)	○
実施例287	反応性モノマー (4)	化合物(13)	○	実施例347	反応性モノマー (19)	化合物(13)	○
実施例288		化合物(14)	○	実施例348		化合物(14)	○
実施例289		化合物(15)	○	実施例349		化合物(15)	○
実施例290		化合物(16)	○	実施例350		化合物(16)	○
実施例291	反応性モノマー (5)	化合物(13)	○	実施例351	反応性モノマー (20)	化合物(13)	○
実施例292		化合物(14)	○	実施例352		化合物(14)	○
実施例293		化合物(15)	○	実施例353		化合物(15)	○
実施例294		化合物(16)	○	実施例354		化合物(16)	○
実施例295	反応性モノマー (6)	化合物(13)	○	実施例355	反応性モノマー (21)	化合物(13)	○
実施例296		化合物(14)	○	実施例356		化合物(14)	○
実施例297		化合物(15)	○	実施例357		化合物(15)	○
実施例298		化合物(16)	○	実施例358		化合物(16)	○
実施例299	反応性モノマー (7)	化合物(13)	○	実施例359	反応性モノマー (22)	化合物(13)	○
実施例300		化合物(14)	○	実施例360		化合物(14)	○
実施例301		化合物(15)	○	実施例361		化合物(15)	○
実施例302		化合物(16)	○	実施例362		化合物(16)	○
実施例303	反応性モノマー (8)	化合物(13)	○	実施例363	反応性モノマー (23)	化合物(13)	○
実施例304		化合物(14)	○	実施例364		化合物(14)	○
実施例305		化合物(15)	○	実施例365		化合物(15)	○
実施例306		化合物(16)	○	実施例366		化合物(16)	○
実施例307	反応性モノマー (9)	化合物(13)	○	実施例367	反応性モノマー (24)	化合物(13)	○
実施例308		化合物(14)	○	実施例368		化合物(14)	○
実施例309		化合物(15)	○	実施例369		化合物(15)	○
実施例310		化合物(16)	○	実施例370		化合物(16)	○
実施例311	反応性モノマー (10)	化合物(13)	○	実施例371	反応性モノマー (27)	化合物(13)	○
実施例312		化合物(14)	○	実施例372		化合物(14)	○
実施例313		化合物(15)	○	実施例373		化合物(15)	○
実施例314		化合物(16)	○	実施例374		化合物(16)	○
実施例315	反応性モノマー (11)	化合物(13)	○	実施例375	反応性モノマー (28)	化合物(13)	○
実施例316		化合物(14)	○	実施例376		化合物(14)	○
実施例317		化合物(15)	○	実施例377		化合物(15)	○
実施例318		化合物(16)	○	実施例378		化合物(16)	○
実施例319	反応性モノマー (12)	化合物(13)	○	実施例379	反応性モノマー (43)	化合物(13)	○
実施例320		化合物(14)	○	実施例380		化合物(14)	○
実施例321		化合物(15)	○	実施例381		化合物(15)	○
実施例322		化合物(16)	○	実施例382		化合物(16)	○
実施例323	反応性モノマー (13)	化合物(13)	○	実施例383	反応性モノマー (44)	化合物(13)	○
実施例324		化合物(14)	○	実施例384		化合物(14)	○
実施例325		化合物(15)	○	実施例385		化合物(15)	○
実施例326		化合物(16)	○	実施例386		化合物(16)	○
実施例327	反応性モノマー (14)	化合物(13)	○	実施例387	反応性モノマー (56)	化合物(13)	○
実施例328		化合物(14)	○	実施例388		化合物(14)	○
実施例329		化合物(15)	○	実施例389		化合物(15)	○
実施例330		化合物(16)	○	実施例390		化合物(16)	○
実施例331	反応性モノマー (15)	化合物(13)	○	実施例391	反応性モノマー (57)	化合物(13)	○
実施例332		化合物(14)	○	実施例392		化合物(14)	○
実施例333		化合物(15)	○	実施例393		化合物(15)	○
実施例334		化合物(16)	○	実施例394		化合物(16)	○

【0 2 3 9】

本発明の反応性モノマーは、ラジカル重合開始剤(D)を使用しなくても、ベンゾフェノン系増感剤の単独使用により、十分な硬化性を有していることが明らかとなった。ラジカル重合開始剤を用いなくても硬化できる理由としては、反応性モノマーに存在する3級アミン部位と増感剤の組み合わせにより、水素引き抜き型ラジカル重合が進行したためと考えられる。

10

20

30

40

50

【0240】

すなわち、本発明の反応性モノマーは、開始剤の有無、増感剤の有無は、所望する特性や必要性に応じて、自由に幅広く選択可能である。

【0241】

<硬化性試験4>

【0242】

実施例395～410

【0243】

反応性モノマー、ラジカル重合性化合物(C)、開始剤または増感剤を表13に示す組成で配合することにより重合組成物を得た。この重合性組成物を、バーコータ(#3)を用いてペットフィルム上に塗工した後、塗工物をベルトコンベア式の紫外線照射装置(高圧水銀灯160W/Cm1灯)を用いて、コンベアスピード45m/分で紫外線照射を実施した。照射した後の硬化物の表面を綿布で擦って、皮膜に傷がつくかどうかで判定を実施した。その結果を表13に示す。

判定基準

○：傷無し(硬化)

△：わずかにかすり傷がつく

×：大きく傷がつく

【0244】

【表13】

表13

例番号	反応性モノマー	重量部	重合性化合物(C)	重量部	重合開始剤 or 増感剤	重合部	硬化性 試験結果
実施例395	反応性モノマー (9)	90	化合物(C)-1	10	化合物(9)	6	○
実施例396		95	化合物(C)-2	5	化合物(10)	5	○
実施例397		98	化合物(C)-3	2	化合物(11)	8	○
実施例398		85	化合物(C)-4	15	化合物(12)	7	○
実施例399		78	化合物(C)-5	22	化合物(15)	5	○
実施例400		60	化合物(C)-6	40	化合物(10)	10	○
実施例401		50	化合物(C)-7	50	化合物(11)	7	○
実施例402		95	化合物(C)-8	5	化合物(12)	6	○
実施例403	反応性モノマー (11)	85	化合物(C)-1	15	化合物(10)	11	○
実施例404		80	化合物(C)-2	20	化合物(11)	9	○
実施例405		96	化合物(C)-3	4	化合物(12)	8	○
実施例406		74	化合物(C)-4	26	化合物(9)	6	○
実施例407		64	化合物(C)-5	16	化合物(10)	8	○
実施例408		80	化合物(C)-6	20	化合物(15)	10	○
実施例409		40	化合物(C)-7	60	化合物(12)	5	○
実施例410		94	化合物(C)-8	6	化合物(9)	7	○

【0245】

表13に示されるように、本発明の反応性モノマーは、種々のラジカル重合性化合物(C)と自由に組み合わせて使用可能であることが明らかとなった。すなわち調整・塗工時のハンドリング性や硬化物に求められる特性・物性に合わせて、自由に選択し対応することが可能であり、幅広い用途に適応可能なことが示された。

【0246】

本発明の反応性モノマーは、安定性(ゲル化・黄変抑制)に優れたおり、さらに、種々の開始剤・増感剤・重合性化合物と組み合わせることにより、高い硬化性を有していることが明らかとなった。また、同時に種々の用途に求められる、様々な要求に十分に 대응することが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0247】

本発明の目的は、アミン変性方法において従来課題であった、保存または調整時のゲル

化問題や黄変性問題を解決し、反応性に富み、かつハンドリング性、安全性に優れた反応性モノマーを提供することである。さらに本発明の反応性モノマーは、反応に伴う硬化速度が速く、種々の開始剤、増感剤、重合性化合物と自由に組み合わせて使用することが可能であり、種々の用途において基本となりうる重合組成物を提供することが期待できる。

【0248】

本発明により、高感度化や特性向上が期待できる用途の例としては、重合反応あるいは架橋反応を利用した成形樹脂、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、印刷ニス、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、ブラックマトリクス用レジスト、液晶用フォトスペーサー、リアプロジェクション用スクリーン材料、光ファイバー、プラズマディスプレイ用リブ材、ドライフイルムレジスト、プリント基板用レジスト、ソルダーレジスト、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、マイクロマシン用部品製造用レジスト、エッチング用レジスト、マイクロレンズアレー、絶縁材、ホログラム材料、光学スイッチ、導波路用材料、オーバーコート剤、粉末コーティング、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、粘接着剤、剥離コート剤、マイクロカプセルを用いた画像記録材料のための組成物、各種デバイスなどが挙げられる。