

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月25日(25.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/085227 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/50 (2006.01) B33Y 80/00 (2015.01)
A61K 6/62 (2020.01) C08G 18/30 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
A61Q 3/02 (2006.01) C08G 18/60 (2006.01)
B33Y 70/00 (2020.01) C09D 11/30 (2014.01)

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/037865

(22) 国際出願日: 2023年10月19日(19.10.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-169434 2022年10月21日(21.10.2022) JP

(71) 出願人: K J ケミカルズ株式会社 (KJ CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1030023 東京都中央区日本橋本町3丁目3-6 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹田 賀美 (TAKEDA Yoshimi);
〒8660081 熊本県八代市興国町1-3 K J ケミカルズ株式会社 八代工場内 Kumamoto (JP).
清貞 俊次 (KIYOSADA Toshitsugu); 〒8660081
熊本県八代市興国町1-3 K J ケミカルズ株式会社 八代工場内 Kumamoto (JP).

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR

(54) 発明の名称: 光重合開始剤

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing a photopolymerization initiator which is unlikely to be affected by oxygen inhibition, exhibits good photoinitiation properties even in the air, has high sensitivity to long wavelength light rays, and can suppress odors and bleeding out in an obtained cured product. [Solution] Provided is a photopolymerization initiator which has, in the molecule, one or more benzopheno groups and one or more hetero atom-containing saturated or unsaturated cyclic substituent groups having 5 or more ring-forming atoms. One or more carbon atoms in an aryl group in one or more benzopheno groups is bonded to one or more hetero atom-containing saturated or unsaturated cyclic substituent groups having 5 or more ring-forming atoms via a carboxylic acid ester group or a carboxylic acid amide group.

(57) 要約: 【課題】本発明は、酸素による阻害の影響を受け難く、空気中にて良好な光開始性を有し、長波長光線に対する感度が高く、得られる硬化物の臭気やブリードアウト問題が抑制できる光重合開始剤を提供することを課題とする。【解決手段】分子内に一つ以上のベンゾフェノ基と一つ以上のヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を有し、少なくとも一つ以上のベンゾフェノ基のアリール基の一つ以上の炭素原子にカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基を介して、ヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基一つ以上結合する光重合開始剤。

WO 2024/085227 A1

明 細 書

発明の名称：光重合開始剤

技術分野

[0001] 本開示は光重合開始剤に関する。

背景技術

[0002] 可視光や紫外線（UV）等の活性エネルギー線を用いた光硬化反応は、光重合開始剤を含有する硬化性組成物にUV照射によりラジカル等の活性種を発生させ、不飽和基を有する化合物を重合させ、液体の組成物を短時間に固形化（硬化）するものであって、塗料やコーティング剤、粘着剤や接着剤、エラストマー系の材料、インクジェットインク、シーリング用材料や封止材、歯科衛生材料、感光性材料等幅広い分野に活用されており、特に任意の場所や形状で硬化可能な点から、ジェルネイル等の爪化粧料としての利用や三次元光造形用の材料としての活用が広がっている。

[0003] 光重合開始剤は光を吸収した後のラジカル生成メカニズムにより、分子内開裂型と水素引抜き型に分類することができ、前者は分子内で開裂してラジカルを生成するタイプであり、後者は水素供与体から水素を引抜いてラジカルを生成するタイプである。分子内開裂型では、開始剤由来の分解物が硬化物中に残存するため、硬化物の耐久性低下、臭気発生及び経時的着色等の問題が発生し、又安全性が低い問題もあった。水素引抜き型では、開始剤の分解物がないため、近年注目度が高くなって、光重合開始の効率向上、水素供与体や光増感剤、硬化促進剤等の添加剤との併用等、研究が盛んに行われている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、ラジカル生成能力も生成されたラジカルの反応性も高く、酸素阻害を受け難く、長波長（360nm～420nm）光線に対応でき、汎用モノマーやオリゴマーとの相溶性が良好であり、且つ優れる耐黄変性を有する水素引抜

き型光重合開始剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、分子内に一つ以上のベンゾフェノ基と一つ以上のヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を有し、少なくとも一つ以上のベンゾフェノ基のアリール基の一つ以上の炭素原子にカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基を介して、ヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基一つ以上結合する光重合開始剤を見出し、課題の解決に至った。

発明の効果

[0006] 本開示の光重合開始剤は、波長360nm～420nmの長波長光線及び365nm、385nm、395nmと405nm等のUV-LED光源から出力される単波長光線に対する開始効率が高く、空気雰囲気下においても酸素による硬化阻害を受け難く、かつ光開始反応と光重合反応（硬化）における分解物の発生を有さず、安全性が高い。又、該光重合開始剤は汎用モノマーやオリゴマーとの相溶性が良好であり、それを含有する硬化性組成物の透明性に優れ、硬化して得られる硬化物の臭気、ブリードアウト、経時的黄変や劣化等が極めて少なく、耐久性と安全性が高い。本開示の光重合開始剤は、インク組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、コーティング剤組成物、封止材組成物、インクジェットインク、三次元造形用インク、爪化粧料組成物、歯科用材料組成物、感光性組成物等の活性エネルギー線硬化性組成物を用いる各種用途に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明するが、本発明の範囲はここで説明する実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更ができる。又、特定のパラメーターについて、複数の上限値及び下限値が記載されている場合、これらの上限値及び下限値の内、任意の上限値と下限値とを組合せて好適な数値範囲とすることができる。

[0008] 本開示の一実施形態は分子内に一つ以上のベンゾフェノ基と一つ以上のヘ

テロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を有し、少なくとも一つ以上のベンゾフェノ基のアリール基の一つ以上の炭素原子にカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基を介して、ヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基一つ以上結合する光重合開始剤（A）である。

[0009] 光重合開始剤（A）は、分子内に一つ以上のベンゾフェノ基と一つ以上のヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基（以下はヘテロ環とも称する。）を有し、且つ、少なくとも一つ以上のヘテロ環がカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基を介してベンゾフェノ基のアリール基の炭素原子に連結している。ベンゾフェノ基は水素引き抜きタイプの光重合開始官能基であり、ヘテロ環は水素供与体であり、ベンゾフェノ基とヘテロ環を含有することにより、光重合開始剤（A）が活性エネルギー線照射による分子内及び／又は分子間における水素引き抜きが効率的に起こり、汎用の水素供与体としてアルコールやアミン等を添加しなくても十分な光開始効果を有する。その理由について、発明者らが、下記のように推測している。1）ヘテロ原子の電子密度が高く、その周辺の水素原子の活性が高いため、引き抜かれやすい。2）ヘテロ原子と結合する水素原子及び／又はヘテロ原子に隣接する炭素原子と結合する水素原子は全て水素の供与源であり、又、環状構造を有するため、ヘテロ原子周辺の高活性水素原子の数が多い。3）ヘテロ原子が酸素から発生する過氧化物ラジカルを容易に吸収できるため、ヘテロ環の存在による酸素の影響が抑制される。又、ベンゾフェノ基とヘテロ環の間にカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基を存在することにより、疎水性のベンゾフェノ基と親水性のヘテロ環の相性が改善され、前記の光開始効果が一層高まる傾向が確認されている。

[0010] 本開示の一実施形態は、分子内に一つ以上の（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上のエチレン性不飽和基を一つ以上有する光重合開

始剤（A）である。エチレン性不飽和基含有により、光重合開始剤（A）が光重合反応後に共有結合を介して硬化物中に構造単位として固定され、経時的ブリードアウトせず、得られる硬化物の耐久性や耐黄変性、耐湿性等が向上される。光重合開始剤（A）がエチレン性不飽和基を二つ以上有する場合、それらは同一であっても、異なってもよい。又、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基とアリル基は硬化性が高く、長波長光線や単波長光線の光源でも高速に硬化できるため、好ましい。

[0011] 本開示の一実施形態は、ヘテロ原子含有の5員環以上の環状置換基（ヘテロ環）はピペリジン基、ピロリジン基、ピペラジン基、ピリジン基、モルフォリン基、テトラヒドロフラン基、ヒドロフラン基、クラウンエーテル基、テトラヒドロチオピラン基から選択される1種以上の基を有する光重合開始剤（A）である。これらの置換基は酸素阻害の抑制効果が高く、これらを含む光重合開始剤（A）が空気中でも高効率で重合開始反応を起こすことができ、好ましい。又、水素供与基として効果が高いモルフォリン基、テトラヒドロフラン基、ピペリジン基を有することがより好ましい。これらのヘテロ環は1種を単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0012] 本開示の一実施形態は、分子内に更にウレタン基、ウレア基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基から選択される1種以上の基を一つ以上有する光重合開始剤（A）である。これらの基はヘテロ原子を有し、ヘテロ原子と結合する水素原子及び／又はヘテロ原子に隣接する炭素原子と結合する水素原子は全て水素の供与源であり、光重合開始剤（A）の開始効率が向上される。同時にこれらの基は酸素阻害の抑制効果があり、空気中においても硬化性が向上される。又、工業的に導入し易い観点から、ウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基とイミド基の含有が好ましい。これらの基は1種を単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0013] 本開示の光重合開始剤（A）はベンゾフェノン基を有するカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物（以下はベンゾフェノン系化合物（a1）とも称する。）と、カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物と反応できる官能基及び

ヘテロ環を有する化合物（以下はヘテロ環系化合物（a 2）とも称する。）との反応で得ることができる。カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物と反応できる官能基は水酸基、アミン基、エポキシ基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、イソシアネート基、チオール基、フェノール、ハロゲン基等が挙げられ、又常温（0℃～150℃）常圧（0.8～1.2気圧）下で容易に反応できる観点から水酸基、アミン基、エポキシ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基、ハロゲン基が好ましい。後記の（a 1）と（a 2）を直接反応させる方法も間接的に反応させる方法も適応可能の観点から、ヘテロ環系化合物（a 2）は少なくとも一つ以上の水酸基、アミン基或いはエポキシ基を有することがより好ましい。（a 2）はこれら基が1種を単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0014] 光重合開始剤（A）の製造方法は具体的に、ベンゾフェノン系化合物（a 1）とヘテロ環系化合物（a 2）を直接反応させる方法として、（a 1）と（a 2）を一括に混合して反応させる方法や、（a 1）又は（a 2）の一方を他方に滴下して逐次的に反応させる方法が挙げられる。（a 1）と（a 2）を間接的に反応させる方法として、（a 1）はそれと反応できる化合物（a 5）と反応して水酸基、カルボン酸基、アミン基、エポキシ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基又はハロゲン基等の反応性のある官能基（以下は反応性基とも称する。）を導入したベンゾフェノン基を有する化合物（a 3）を得、（a 3）がヘテロ環系化合物（a 2）を反応させる方法や、（a 2）はそれと反応できる化合物（a 5）と反応して水酸基、カルボン酸基、アミン基、エポキシ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基又はハロゲン基等の反応性基を導入したヘテロ環を有する化合物（a 4）を得、（a 4）がベンゾフェノン系化合物（a 1）を反応させる方法が挙げられる。

[0015] 光重合開始剤（A）を製造する反応は0℃～150℃の温度範囲内で適宜に行うことができ、必要に応じて溶剤、触媒、その他添加剤を使用してもよい。製造中のラジカル発生を抑制するため、反応は活性エネルギー線を遮断

した環境下で行うことが好ましく、暗室、500 nm以下の波長の活性エネルギー線をカットしたイエロールーム又は赤色のセーフライト下で行うことがより好ましい。

[0016] ベンゾフェノン系化合物 (a 1) は、例えばベンゾフェノン-2-カルボン酸、4-メチルベンゾフェノン-3'-カルボン酸、4-フェニルベンゾフェノン-2'-カルボン酸、4-メトキシベンゾフェノン-4'-カルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸、2, 3'-ジメチル-4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、2, 5, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントetraカルボン酸二無水和物、2, 2'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水和物、5-メチル-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水和物等が挙げられる。(a 1) はこれらの1種を単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、酸無水物のヘテロ環系化合物 (a 2) との反応性が高いため、(a 1) は3', 4, 4'-ベンゾフェノントetraカルボン酸二無水和物、2, 2'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントetraカルボン酸二無水和物、5-メチル-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントetraカルボン酸二無水和物であることが好ましく、工業品を入手しやすい観点から、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントetraカルボン酸二無水和物であることがより好ましい。

[0017] ヘテロ環系化合物 (a 2) としては、テトラヒドロフルフリルアルコール、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、(S) - (+) - 2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-4-メタノール、グリセロール1, 2-カーボネート、テトラヒドロ-4-ピラノール、2-(ヒドロキシメチル)-1, 2-クラウン4-エーテル、N-ヒドロキシスクシンイミド、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、2-(2-ヒドロキシエチル)-1-メチ

ルピリジン、1-ピペリジンエタノール、4-メチルピペラジン-1-エタノール、テトラヒドロ-2H-チオピラン-4-オール、4-(2-ヒドロキシエチル)-モルフォリン、4-(3-ヒドロキシエチル)-モルフォリン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-モルフォリン、N-(2-ヒドロキシエチル)マレイミド、テトラヒドロフルフリルアミン、3-(アミノメチル)テトラヒドロフラン、2-(アミノメチル)-1,3-ジオキサラン、5-アミノピリミジン、4-(1-ピロリジニル)ピペリジン、1-アミノピペリジン、1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン、1-(2-メトキシエチル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、2-(フルフリルチオ)エチルアミン、モルフォリン、チオモルフォリン、4-アミノモルフォリン、4-(2-アミノエチル)モルフォリン、4-モルフォリノアニリン等が挙げられる。中でも、環状置換基の安定性が高い観点から、4-ヒドロキシー-1-メチルピペリジン、1-ピペリジンエタノール、4-メチルピペラジン-1-エタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)-モルフォリン、4-(3-ヒドロキシエチル)-モルフォリン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-モルフォリン、1-アミノピペリジン、1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン、1-(2-メトキシエチル)ピペラジン、4-(4-メチル-1-ピペラジニル)アニリン、モルフォリン、4-アミノモルフォリン、4-(2-アミノエチル)モルフォリン、4-モルホリノアニリンがより好ましい。(a2)はこれらの1種を単独、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0018] (a1)又は(a2)と反応できる化合物(a5)としては、水酸基、カルボン酸基、アミン基、エポキシ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基又はハロゲン基、エチレン性不飽和基等の反応性基を含有する化合物であれば特に制限されない。例えば水や水酸基を有する炭素数1~24の直鎖状又は炭素数3~24の分岐状又は脂環式のアルコール、炭素数2~24の直鎖状又は炭素数3~24の分岐状又は脂環式のアルキレングリコール、水酸基含有(メタ)アクリレート類、水酸基含有(メタ)アクリルアミ

ド類、アミノ基を有する炭素数2～24の直鎖状又は炭素数3～24の分岐状又は脂環式のアルキレンジアミン、フェニレンジアミン、エポキシ基を有する1,2-ブチレンオキシド、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシテトラデカン、ブチルグリシジルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシ-4-ブチル-4-オクタノール等が挙げられる。又、エポキシ基がカルボン酸と反応して水酸基を発生し、その水酸基を用いてウレタン化やエステル化が可能のため、(a5)はエポキシ基を有する化合物であることが好ましい。更に、反応性が高い観点から、ブチルグリシジルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、2-[(ブトキシメトキシ)メチル]オキシラン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシテトラデカン、グリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルがより好ましい。化合物(a5)は、1種を単独、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0019] 本開示の光重合開始剤(A)の製造に用いられる溶剤は、例えばトルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサノン等の炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶剤、N,N'-ジメチルホルムアミド、3-メトキシ-N,N'-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N,N'-ジメチルプロピオンアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の高沸点の極性溶剤が挙げられる。又、光重合開始剤(A)及びその原料(a1)、(a2)と反応性を有する単官能又は多官能のモノマー及び/又はオリゴマーも反応の溶剤として用いることができ、鎖状及び

／又は環状炭化水素基（炭素数1～22）或いはアルコキシ基（炭素数1～22）を有する各種の（メタ）アクリル酸エステル、N-置換（メタ）アクリルアミドとN,N-ジ置換（メタ）アクリルアミドが挙げられ、（メタ）アクリロイルモルフォリン（メタ）アクリロイル、N-ビニルピロリドン等も用いられる。

[0020] 本開示の光重合開始剤（A）の製造は触媒を用いなくても前記の直接反応や各種間接的反応を進行することができる。又触媒を用いることにより、直接反応も間接的反応もより低温や高速で進行することができ、好ましい。（A）の製造に用いられる触媒は、例えば塩化チオニル、第4級アンモニウム塩、第3級ホスフィン誘導体、第3級アミン誘導体、有機金属化合物等が挙げられる。第4級アンモニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。第3級ホスフィンとしては、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等のトリアリールホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリシクロアルキルホスフィン、トリエチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン等が挙げられる。第3級アミンとしては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエチルアミン等のトリアルキル（炭素数1～8）アミン、ジメチルベンジルアミン等ジエチルベンジルアミン等のジアルキル（炭素数1～8）アリールアミン等が挙げられる。有機金属化合物としては、亜鉛、錫、鉛、ジルコニウム、ビスマス、コバルト、マンガン、鉄等の金属とオクテン酸やナフテン酸等の有機酸との金属塩、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、錫2-エチルヘキサノエート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナート、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトン銅、アセチルアセトン亜鉛等の金属キレート化合物、アルキル（炭素数1～8）ホスホン酸のカリウムもしくはナトリウム塩、炭素数8～20の脂肪酸のナトリウムもしくはカリウム塩等が挙

げられる。中でも、触媒効果の高い第4級アンモニウム塩、第3級アミン誘導体、第3級ホスフィン誘導体、錫系やジルコニウム系或いは鉄系の有機金属化合物がより好ましい。これらの触媒は単独1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0021] 光重合開始剤(A)の製造に用いる触媒の使用量は特に制限されるものではないが、各原料の全質量に対して質量比で0.001~5.0%であることが好ましい。0.001%以上であれば、反応が速やかに進行でき、5.0%以下の場合、触媒による着色が抑制できるため好ましい。更に0.01~1.0%であることがより好ましい。

[0022] 光重合開始剤(A)の分子内にエチレン性不飽和基を導入する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン性不飽和基含有のベンゾフェノン系化合物(a1)及び/又はエチレン性不飽和基含有のヘテロ環系化合物(a2)を用いることや、(a1)及び/又は(a2)と反応できるエチレン性不飽和基含有の化合物(a5)を用いることが挙げられる。エチレン性不飽和基含有の化合物(a5)は、水酸基、カルボン酸基、アミン基、エポキシ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基、ハロゲン基からなる群より選択される1種以上の一つ以上の反応性基と、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、(メタ)アリルエーテル基、スチリル基、マレイミド基からなる群より選択される1種以上の一つ以上のエチレン性不飽和基との任意な組み合わせで形成する構造を有する。化合物(a5)としては、例えば水酸基と(メタ)アクリレート基を有する化合物、水酸基と(メタ)アクリルアミド基を有する化合物、水酸基とビニル基を有する化合物、水酸基とアリル基を有する化合物、水酸基とマレイミド基を有する化合物、アミノ基と(メタ)アクリレート基を有する化合物、アミノ基と(メタ)アクリルアミド基を有する化合物、アミノ基とビニル基を有する化合物、アミノ基とアリル基を有する化合物、アミノ基とマレイミド基を有する化合物、カルボキシル基と(メタ)アクリレート基を有する化合物、カルボキ

シル基と（メタ）アクリルアミド基を有する化合物、カルボキシシル基とビニル基を有する化合物、カルボキシシル基とアリル基を有する化合物、カルボキシシル基とマレイミド基を有する化合物等が挙げられる。これら（a1）、（a2）と（a5）は、それぞれ独立して1種を単独でも、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0023] 化合物（a5）は具体的に、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシイソプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリレート、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシイソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリルアミド、N-メチルヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-エチルヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等のN-アルキル（炭素数1～22）ヒドロキシアルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のN,N-ジヒドロキシアルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリルアミド、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等のヒドロキシアルキル（炭素数1～22）ビニル、ヒドロキシアルキル（炭素数1～22）アリル、N-ヒドロキシメチルマレイミド、N-ヒドロキシエチルマレイミド等のN-ヒドロキシアルキル（炭素数1～22）マレイミド、エチレングリコールモノビニルエーテル、テトラメチレングリコールモノビニルエーテル等のヒドロキシアルキル（炭素数1～22）ビニルエーテル、N-アミノアルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリルアミド、N-アミノアルキル（炭素数1～22）-N-アルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリルアミド、N,N-ジアミノアルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

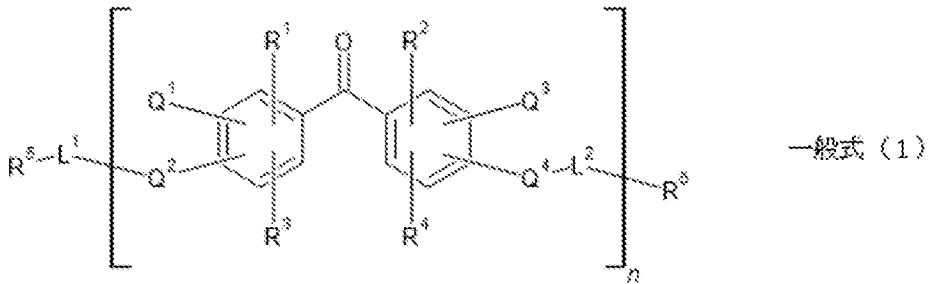
[0024] 光重合開始剤（A）の分子内にウレタン基、ウレア基、エステル基、アミ

ド基とイミド基を導入する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、水酸基、アミン基、カルボン酸基とイソシアネート基から選択される1種以上の一つ以上の基を有する化合物等（以下はウレタン基等導入化合物とも称する。）を用いて、（1）ベンゾフェノン系化合物（a1）とヘテロ環系化合物（a2）の反応性生成物と更に反応させる方法、（2）（a1）と反応してから、更に（a2）と反応させる方法、（3）（a2）と反応してから、更に（a1）と反応させる方法、（4）（a1）、（a2）と同時に反応させる方法等の方法が挙げられる。又、ウレタン基等導入化合物は、分子内に水酸基、アミン基、カルボン酸基又はイソシアネート基から選択されるいずれか1種の基を一つ有するモノウレタン基等導入化合物と、分子内に水酸基、アミン基、カルボン酸基又はイソシアネート基から選択されるいずれか1種以上の基を二つ以上有するポリウレタン基等導入化合物が挙げられる。ポリウレタン基等導入化合物として、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート、ポリアミノ酸、アミノ基含有ポリオール、水酸基含有ポリアミン、水酸基含有ポリカルボン酸等が挙げられ、又、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリオレフィン骨格（ポリアルカジエン骨格及び／又は水素添加ポリアルカジエン骨格）、ポリアクリル骨格、シリコーン骨格（各種変性変性ポリジメチルシロキサン）を有してもよい。これらのウレタン基等導入化合物は1種を単独でも、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0025] 光重合開始剤（A）の分子量は、各種原料の組み合わせで任意に調整することができるが、数平均で500~100,000が好ましい。数平均分子量が500以上であれば、光重合反応後得られた硬化物中の分子量500未満の低分子量成分の含有量が低いため、硬化物の安全性や耐久性、耐熱性等が高い。又、数平均分子量が100,000以下であれば、（A）の極性（親水性と疎水性のバランス）を調整しやすく、活性エネルギー線硬化性組成物に用いる汎用のモノマーやオリゴマーに対する溶解性が高く、（A）を含有する硬化性組成物の粘度が容易に塗布、噴射、押出等の各種加工形式に適した範囲内に調整することが

でき、得られる硬化性組成物及び硬化物の透明性が高い。更に、(A)の分子量によって、数平均分子量が500~1,000未満の低分子量タイプ、数平均分子量が1,000~10,000未満の中分子量タイプと数平均分子量が10,000~100,000の高分子量タイプと分類することができる。低分子量タイプ(A)は主に一般式(1)で表されるベンゾフェノン基に直接結合するカルボン酸エステル基及び／又はカルボン酸アミド基に直接又は間接的にヘテロ環を結合する化合物である。中分子量タイプ(A)は主に一般式(1)で表されるベンゾフェノン基に直接結合するカルボン酸エステル基及び／又はカルボン酸アミド基に直接又は間接的にヘテロ環を結合すると同時に、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリオレフィン骨格、ポリアクリル骨格から選択される一種以上の骨格を有するウレタン基等導入化合物由来の構造単位及びウレタン基等を結合している化合物であり、ヘテロ環とウレタン基等導入化合物由来の構造単位及びウレタン基等を結合する順序、位置は限定しないものである。高分子量タイプ(A)は主に、一般式(1)で表されるベンゾフェノン基に直接結合するカルボン酸エステル基及び／又はカルボン酸アミド基に直接又は間接的にヘテロ環を結合すると同時に、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリオレフィン骨格、ポリアクリル骨格から選択される一種以上の骨格を有するウレタン基等導入化合物由来の構造単位及びウレタン基等結合を繰り返して形成される構造を有する化合物であり、ヘテロ環とウレタン基等導入化合物由来の繰り返し構造単位及びウレタン基等を結合する順序、位置は限定しないものである。中でも、中分子量タイプの光重合開始剤は、硬化性組成物に用いられる各種汎用な有機溶剤、モノマー又はオリゴマーに対する溶解性が良く、得られる硬化性樹脂組成物の粘度を適宜に調整することができ、優れる作業性を有しながら、活性エネルギー線に対する重合開始性、特に波長360nm~420nmの長波長光線に対する感度が高いため、特に好ましい。

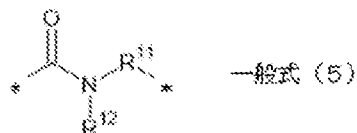
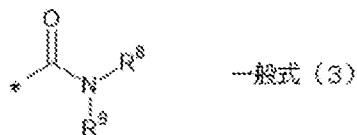
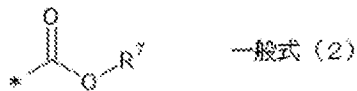
[0026]



(式中、 Q^1 、 Q^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は、一般式 (2) あるいは一般式 (3) で表される一価の有機基であり、 Q^1 、 Q^3 のいずれか一つ以上はヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を一つ以上有する一価の有機基であり、

Q^2 、 Q^4 はそれぞれ独立して、一般式 (4) あるいは一般式 (5) で表される二価の有機基であり、

L^1 、 L^2 はそれぞれ独立して、直接結合又は、ウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基とイミド基のいずれか1種以上の基を含む二価の有機基である。又、 $Q^2-L^1-R^5$ と $Q^4-L^2-R^6$ は水素原子であってもよいが、これらは Q^1 、 Q^3 と合わせて同時に水素原子である場合を除き、



$R^1 \sim R^9$ 、 R^{12} それぞれ独立して、水素原子又は、一つ以上の水素原子が水酸基、アミン基、チオール基又はハロゲン基に置換されてもよく、一つ以上の炭素原子がエーテル基、アミノ基、チオエーテル基又はチオエステル基に置換されてもよい炭素数1～36の鎖状又は環状、飽和又は不飽和の一価の

炭化水素基を表し、

R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立して、直接結合又は、一つ以上の水素原子が水酸基、アミン基、チオール基又はハロゲン基に置換されてもよく、一つ以上の炭素原子がエーテル基、アミノ基、チオエーテル基又はチオエステル基に置換されてもよい炭素数1～36の鎖状又は環状、飽和又の不飽和の二価の炭化水素基を表し、

R^8 及び R^9 はそれらを担持する窒素原子と一緒になり5員環～7員環の環状置換基の構造を形成してもよく、又同時に水素原子である場合を除き、

R^{10} 、 R^{11} はそれらを担持する窒素原子と一緒になり5員環～7員環の環状置換基の構造を形成してもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のいずれか一つ以上はヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を有し、

n は1～100の整数である。)

[0027] 光重合開始剤(A)は、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤又は熱重合開始剤と併用することができ、ハイブリッド式、デュアル式の重合、硬化等に用いることもできる。光重合と熱重合は同時に或いは前後任意の順番でも行うことができるが、光重合は速度が速い反面に未反応のモノマーやオリゴマーが残存することがあり、光重合を行ったのち、熱重合により重合の残反応や架橋反応を完結させることが好ましい。又、異なる品種や異なる構造の光ラジカル重合開始剤と併用し、異なる波長の光線で段階的に照射することで硬化性可能物を完全に硬化することができる。

[0028] 光重合開始剤(A)に適用する光線としては、可視光、電子線、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等の活性エネルギー線が挙げられる。中でも活性エネルギー線の発生装置、光重合開始速度及び安全性のバランスから紫外線を使用することが好ましい。紫外線の光源としては、キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、UV-LEDランプ、マイクロ波方式エキシマランプ等が挙げられ、エネルギーの光への変換効率がよく、高出力化も容易であり、更に有害な水銀を使用していない

観点からUV-LEDランプがより好ましい。

- [0029] 光重合開始剤(A)において、ラジカル活性種の発生に必要な光照射エネルギーは、照射エネルギー(積算光量)に換算すると5~50,000mJ/cm²の範囲が好ましく、10~20,000 mJ/cm²がより好ましい。照射エネルギーがこの範囲内であれば、(A)から十分な活性を有するラジカルが発生することができるため好ましい。
- [0030] 光重合開始剤(A)の硬化性組成物中の含有量は、硬化性組成物中のモノマーやオリゴマーの品種、含有量等によって異なるが、硬化性組成物全体に対して0.1質量%以上を有すると、光重合が直ちに開始することも、硬化性組成物が高速にかつ十分に硬化することもできるため、好ましい。又、(A)はエチレン性不飽和基を有する場合、100質量%を含有しても、通常の硬化性組成物と同様に高速にかつ十分に硬化できる。又、得られる硬化物の物性を好適に調整するため、(A)は他のモノマーやオリゴマーと併用することが好ましい。その場合、(A)の含有量は硬化性組成物全体に対して0.5~70質量%であることが好ましく、1~50質量%であることがより好ましく、2~30質量%であることが最も好ましい。
- [0031] (A)と併用するモノマーやオリゴマーは、単官能モノマー、多官能モノマー又はオリゴマーと分類することができる。併用のモノマーやオリゴマーの含有量は、硬化性組成物全体に対して0~99.9質量%であり、又硬化物の物性を好適に調整できる観点から、10~99.5質量%であることが好ましく、30~99質量%であることがより好ましく、50~90質量%であることが最も好ましい。
- [0032] 単官能モノマーとしては、(メタ)アクリレート基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基、アセチレン基等を含有する化合物が挙げられ、これらは1種を単独でも、又は2種以上を組み合わせることができる。単官能モノマーの含有量は、硬化性組成物全体に対して0~90質量%であることが好ましく、5~70質量%であることがより好ましく、10~50質量%であることが最も好ましい。単官能モノマーは通常低粘度であり

、これを適宜に含有することにより硬化性組成物の低粘度化、作業性向上等の効果が期待できる。

[0033] (メタ) アクリレート基を含有する単官能モノマー (光重合開始剤を除く) として具体的には、炭素数が 1~18 の直鎖、炭素数が 3~18 分岐、環状のアルキル基やヒドロキシアルキル基、アルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸、アルキルリン酸を導入した (メタ) アクリレート類、フェノキシ基と炭素数 1~4 のアルキレングリコール基からなる官能基を導入したフェノキシアルキレングリコール (メタ) アクリレート類、炭素数が 1~6 のアルキル基を導入したジアルキルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジアルキルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等のアミノ基含有の (メタ) アクリレート類、ベンジル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル (メタ) アクリレート等の環状構造を導入した (メタ) アクリレート類、グリシジル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートグリシジリエーテル等のエポキシ基を導入した (メタ) アクリレート類が挙げられる。

[0034] (メタ) アクリルアミド基を含有する単官能モノマー (光重合開始剤を除く) として具体的には、(メタ) アクリルアミド、モノ又はジ置換 (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクロイルモルフォリン、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド等が挙げられ、又、モノ又はジ置換 (メタ) アクリルアミドとしては、例えば、炭素数が 1~18 の直鎖、炭素数が 3~18 分岐又は環状のアルキル基を導入した N-アルキル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミド、炭素数が 1~6 のヒドロキシアルキル基を導入した N-ヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド、炭素数が 1~6 のアルキル基を導入した N, N-ジアルキルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

[0035] ビニル基やアリル基、スチリル基を含有する単官能モノマー (光重合開始

剤を除く)として具体的には、炭素数が1~18の直鎖、炭素数が3~18分岐又は環状のカルボン酸を導入したカルボン酸ビニルエステルやカルボン酸アリルエステル類、炭素数が1~18の直鎖、炭素数が3~18分岐又は環状のアルキル基を導入したアルキルビニルエーテルやアルキルアリルエーテル類、ビニルクロライド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルオキサゾリン、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、炭素数が1~18の直鎖、炭素数が3~18分岐又は環状のアルキル基によりモノ又はジエステル化した不飽和ジカルボン酸類、ビニルカルボン酸、ビニルスルホン酸、ビニルリン酸、アリルアミン、ジアリルアミン、スチレン、 α メチルスチレン、 α メチルスチレンダイマー、p-スチレンスルホン酸等が挙げられる。

[0036] 多官能モノマー又はオリゴマーとしては、(メタ)アクリレート基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、スチレン基およびアセチレン基等の不飽和基を2個以上含有する化合物が挙げられ、これらの不飽和基は1種類単独を含有した化合物でもよいし、又2種類以上を複合して含有した化合物でもよい。又、良好な硬化性を得るため、不飽和基として少なくとも一つ以上の(メタ)アクリレート基或いは(メタ)アクリルアミド基を用いることがより好ましい。多官能モノマー(光重合開始剤を除く)の含有量は硬化性組成物全体に対して0~95質量%であることが好ましく、1~70質量%であることがより好ましく、5~50質量%であることが最も好ましい。多官能モノマーの含有量を適宜調整することにより得られる硬化物の強度や硬度が高く、優れる耐久性が期待できる。

[0037] 多官能モノマー又はオリゴマーは、アリル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン、炭素数1~18のアルキル基を導入したアルキルジアリルアミン、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物類、アルコキシル化ビスフェノールAジアクリレート類、ポリエステルジ(メタ)アクリレート類、ポ

リカーボネートジ（メタ）アクリレート類、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート類、ポリウレタンジ（メタ）アクリルアミド類が挙げられ、又、3官能以上の多官能モノマーとしては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの多官能モノマー又はオリゴマーは1種を単独でも、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0038] 本開示の光重合開始剤（A）は増感剤を用いなくとも高い光開始性を有するが、汎用の増感剤の併用によりの重合開始性の向上や硬化後の硬化物の物性向上が更に期待できる。（A）と併用可能な増感剤は、特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン類、アントラセン誘導体等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1, 2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、アントラキノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、第3級アミン類、チオール類、ジスルフィド類等が挙げられる。これらは必要に応じて任意の比率で使用でき、1種を単独でも、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] 併用可能な増感剤は具体的に、9, 10-ジブトキシアントラセン、9,

10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)アントラセン等のアントラセン系増感剤、2,4-ジエチルチオキサントン、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等のチオキサントン系増感剤等が挙げられる。又、市販品の代表例は、アントラセン系増感剤としては、DBA、DEA(川崎化成工業株式会社製)、チオキサントン系増感剤としては、DET、ITX(Lambson株式会社製)等である。増感剤の含有量は特に限定されないが、硬化性組成物全体に対して0.5~5.0質量%であることが好ましく、0.8~3.0質量%であることがより好ましい。増感剤の含有量はこの範囲内であれば、硬化性組成物の硬化性が向上され、得られる硬化物の耐久性や耐黄変性が良好である。

[0040] 本開示の光重合開始剤(A)と併用可能な他の重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル類等のベンゾイン類、アセトフェノン、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類、アミノベンゾフェノン類、アミノアセトフェノン類、キサントン類等が挙げられる。これらは必要に応じて任意の比率で使用でき、1種を単独でも、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0041] 活性エネルギー線硬化性組成物は有機溶剤を含まず、用いることができる。又、塗布性等の作業性を向上させるため、必要に応じて有機溶剤を添加して液粘度を調整することができる。添加した有機溶剤は光硬化の際に、あらかじめ除去して硬化してもよいし、有機溶剤を含有したまま硬化してもよい。更に硬化後に有機溶剤を除去してもよく、硬化性組成物及び得られる硬化物の使用方法、目的に応じて適宜選択することができる。有機溶剤の添加量は特に制限はないが、有機溶剤の除去に必要なエネルギーや時間を低減できる点から活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して80質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。

[0042] 硬化性組成物に有機溶剤を用いることができる。使用できる溶剤としては

、メタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エトキシジエチレングリコール、メトキシプロピレングリコール等のグリコールエーテル類、プロピレングリコールアセテート等のグリコールエステル類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、メチルテトラヒドロピラン、メチル *tert*-ブチルエーテルトルエン等のエーテル類、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、*N*，*N*'-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、 β -メトキシ-*N*，*N*-ジメチルプロピオンアミド、 β -ブトキシ-*N*，*N*-ジメチルプロピオンアミド等のアミドエーテル類、2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等のピロリドン類、*N*-メチルピペリジン等のピペリジン類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類等、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は1種を単独でも、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0043] 本開示の光重合開始剤は、活性エネルギー線硬化性フレキシブルインク、活性エネルギー線硬化性オフセットインク、活性エネルギー線硬化性スクリーンインク、活性エネルギー線硬化性インクジェットインク等の活性エネルギー線硬化性インク、ジェルネイル等に用いられる活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、シーリング用材料や封止材等に用いられる活性エネルギー線硬化性封止材組成物、自動車、電化製品、家具等の塗料やコーティング剤等に用いられる活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物や、自動車、電化製品の表面コート等に使用される加飾シートに用いられる活性エネルギー

一線硬化性加飾シート用組成物、自己修復性を有したコーティング剤組成物、立体造形物、爪装飾材、歯科用材料、自動車外装保護、加飾フィルム等の機能部材、デバイス等に用いられる活性エネルギー線硬化性自己修復材料用組成物、透明粘着シートや、緩衝材、パッキン、防振材、吸音材、印刷版、シーリング材、研磨剤等に用いられるエラストマー向けの材料に用いられる活性エネルギー線硬化性エラストマー組成物、3Dプリンタ用モデル材やサポート材又は凹凸がある立体形状に三次元にフィルムを加飾する事に用いられる活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク、活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物、活性エネルギー線硬化型感光性組成物、活性エネルギー線硬化性ハイドロゲル組成物、活性エネルギー線硬化性眼内インプラント用材料組成物等に好適に使用できる。又、得られたハイドロゲル組成物は、高吸水性樹脂、紙おむつ、ソフトコンタクトレンズ等の衛生分野、船底塗料、防曇材料、防汚塗料等の各種コーティング分野、医療機器表面コーティングや人工臓器等の医療分野、土壌改良剤等の土木・建築分野、保水材料等の農業分野、衝撃吸収材料等多種多様な分野材料としても好適に使用することができる。

実施例

[0044] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。又、以下において「部」及び「%」は特記しない限りすべて質量基準である。

[0045] (1-1) 赤外吸収スペクトル分析 (IR分析)

IR分析は以下の装置で行った。

Nicolet iS50 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)

(1-2) 液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS分析)

LC-MS分析は以下の装置と条件で行った。

カラム: XBridge C18, 6mm×150mm, 3.5 μ m (日本ウォーターズ株式会社製)

溶離液条件: 水/メタノール/1%ギ酸水溶液=60/30/10

測定波長: 258nm; カラムオーブン: 40 $^{\circ}$ C

(1-3) 核磁気共鳴スペクトル分析 (NMR分析)

^1H -NMR分析は、日本電子株式会社製400MHzの装置で行った。

(1-4) ガスクロマトグラフィー分析 (GC分析)

GC分析の条件は以下の装置で行った。

装置：GC-2025 (島津製作所株式会社製)

カラム：DB-1 (アジレント・テクノロジー株式会社株式会社製)

(1-5) ゲル浸透クロマトグラフィー分析 (GPC分析)

GPC分析以下の装置と条件で行った。

装置：Prominence-I LC-2030C (島津製作所株式会社製)

ガードカラム：ShodexのKF-G 1本 (昭和電工株式会社製)

カラム：ShodexのKF-803 1本 (昭和電工株式会社製)

カラム温度：40°C；移動相：テトラヒドロフラン (THF)

送液速度：0.5mL/min；標準サンプル：ポリスチレン

[0046] 実施例に用いられるベンゾフェノン系化合物 (a1)、ヘテロ環系化合物 (a2)、(a1) 又は (a2) と反応できる化合物 (a5) を以下に示す。

(2-1) ベンゾフェノン系化合物 (a1)

a1-1：4-ベンゾイル安息香酸メチル

a1-2：3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物

a1-3：2-(4-ビフェニルイルカルボニル) 安息香酸

a1-4：4-(4-カルボキシベンゾイル) 2, 3-ジエチル安息香酸

a1-5：4-(4-メトキシベンゾイル) 安息香酸

a1-6：3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

(2-2) ヘテロ環系化合物 (a2)

a2-1：ピペラジン

a2-2：モルフォリン

a2-3：ヒドロキシエチルマレイミド

a2-4：テトラヒドロフルフリルアルコール

a2-5：テトラヒドロフラン-2-酢酸クロライド

- a 2-6 : テトラヒドロフルフリルアミン
- a 2-7 : 2-(ヒドロキシメチル)-15-クラウン5-エーテル
- a 2-8 : 1-ピペリジンエタノール
- a 2-9 : 4-(2-ヒドロキシエチル)モルフォリン
- a 2-10 : テトラヒドロ-2H-チオピラン-4-オール
(2-3) (a 1) 又は (a 2) と反応できる化合物 (a 5)
- a 5-1 : アクリル酸クロライド
- a 5-2 : 4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル
- a 5-3 : メタクリル酸グリシジル
- a 5-4 : エチレングリコール
- a 5-5 : ブチレンオキシド
- a 5-6 : メタノール
- a 5-7 : オクタデシルグリシジルエーテル
- a 5-8 : イオン交換水
- a 5-9 : 1, 2-エポキシオクタン
- a 5-10 : 4-ヒドロキシブチルアクリレート
- a 5-11 : アリルアルコール
- a 5-12 : N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド

[0047] 実施例に用いられるポリオール (B 1)、アミン化合物 (B 2)、モノアルコール化合物 (B 3)、イソシアネート化合物 (C 1)、カルボン酸化合物 (C 2) を以下に示す。

(2-4) ポリオール (B 1)

B 1-1 : UH-100 (宇部興産製、1,6-HDのポリカーボネートジオール、数平均分子量1,000)

B 1-2 : クラレポリオールP-1010 (クラレ製、ポリエステルポリオール、数平均分子量1,000)

B 1-3 : KF-6000 (信越化学工業製、反応性シリコンオイル カルビノール変性 (両末端型)、水酸基価120mgKOH/g、数平均分子量900)

B 1 - 4 : ユニオールD-1000 (日油製、ポリプロピレングリコール、数平均分子量1,000)

B 1 - 5 : GI-2000 (日本曹達製、ポリブタジエンジオール、数平均分子量2,000)

B 1 - 6 : クラレポリオールP-5010 (クラレ製、ポリエステルポリオール、数平均分子量5,000)

B 1 - 7 : PEG-300 (ポリエチレングリコール、数平均分子量300)

B 1 - 8 : PTMG650 (ポリテトラメチレンエーテルグリコール、数平均分子量650)

(2-5) アミン化合物 (B 2)

B 2 - 1 : D-400 (三井化学ファイン製、ポリエーテルアミン、数平均分子量400)

(2-6) モノアルコール化合物 (B 3)

B 3 - 1 : ヒドロキシエチルアクリレート

B 3 - 2 : N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド (K Jケミカルズ株式会社製、登録商標「Kohshymer」と「HEAA」)

B 3 - 3 : 4-ヒドロキシブチルアクリレート

B 3 - 4 : 3-ヒドロキシプロピルメタクリルアミド

B 3 - 5 : ヒドロキシエチルマレイミド

B 3 - 6 : メタノール

B 3 - 7 : 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル

B 3 - 8 : エチレングリコールモノアリアルエーテル

B 3 - 9 : (6-ヒドロキシヘキシル) メタクリルアミド

(2-7) イソシアネート化合物 (C 1)

C 1 - 1 : 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート

C 1 - 2 : イソホロンジイソシアネート

C 1 - 3 : トルエンジイソシアネート

C 1 - 4 : 1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート

C 1-5 : 1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン

C 1-6 : イソホロンジイソシアネートの三量体 (ヌレート) (エボニック社製、VESTANAT T1890/100)

(2-8) カルボン酸化合物 (C 2)

C 2-1 : アジピン酸

C 2-2 : セバシン酸

[0048] 実施例及び比較例に用いられる光重合開始剤 (D)、単官能モノマー (E)、多官能モノマー又はオリゴマー (F)、その他成分 (G) を以下に示す。

(3-1) 光重合開始剤 (D)

D-1 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

D-2 : ベンゾフェノン

D-3 : イソプロピルチオキサントン

D-4 : ジフェニル (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド

D-5 : Escacure KIP-150 (IGM Rseins B. V. 製)

D-6 : カンファーキノン

(3-2) 単官能モノマー (E)

E-1 : ジエチルアクリルアミド (K Jケミカルズ株式会社製、登録商標「Kohshymer」と「DEAA」)

E-2 : イソボルニルアクリレート

E-3 : アクリロイルモルフォリン (K Jケミカルズ株式会社製、登録商標「Kohshymer」と「ACMO」)

E-4 : テトラヒドロフルフリルアクリレート

E-5 : 4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート (K Jケミカルズ株式会社製、登録商標「Kohshymer」)

E-6 : フェノキシエチルアクリレート

E-7 : 4-ヒドロキシブチルアクリレート

E-8 : ジメチルアクリルアミド (K Jケミカルズ株式会社製、登録商標「

Kohshylmer」と「DMAA」)

E-9 : N-ビニルピロリドン

E-10 : N-オクチルアクリルアミド (KJケミカルズ株式会社製、登録商標「Kohshylmer」)

E-11 : N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド (KJケミカルズ株式会社製、登録商標「Kohshylmer」と「HEAA」)

E-12 : n-ドデシルアクリレート

E-13 : イソボルニルメタクリレート

E-14 : ヒドロキシエチルメタクリレート

E-15 : 2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート

(3-3) 多官能モノマー又はオリゴマー (F)

F-1 : A-400 (新中村化学工業製、ポリエチレングリコール No.400ジアクリレート)

F-2 : EBECRYL8807 (ダイセル・オルネクス株式会社製、脂肪族2官能ウレタンアクリレート、平均分子量1000)

F-3 : ウレタンジアクリレート (紫光UV6630、三菱ケミカル株式会社製)

F-4 : ポリエチレングリコール (20) 導入ビスフェノールAジアクリル (NKエステルA-BPE-20、新中村化学工業株式会社製)

F-5 : ヘキサンジオールジアクリレート

F-6 : ポリエーテル系ウレタンアクリルアミド (KJケミカルズ株式会社製、登録商標「Quick Cure」)

F-7 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (

F-8 : ウレタンジアクリレート (紫光UV3000、三菱ケミカル株式会社製)

F-9 : ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート

F-10 : ポリエチレングリコール (10) 導入ビスフェノールAジアクリル (NKエステルA-BPE-10、新中村化学工業株式会社製)

F-11 : ペンタエリスリトールトリアクリレート

F-12 : ポリエチレングリコール (10) ジメタクリレート

F-13 : エチレンビスアクリルアミド

F-14 : ポリエステル系ウレタンアクリルアミド (KJケミカルズ株式会社製、登録商標「Quik Cure」)

F-15 : トリメチロールプロパントリアクリレート

F-16 : ポリカーボネート系ウレタンアクリルアミド (KJケミカルズ株式会社製、登録商標「Quick Cure」)

F-17 : ビスフェノールAエポキシアクリレートオリゴマー (Miramer PE-210、MIWON株式会社製)

(3-4) その他成分 (G)

G-1 : TEGO Rad2100 (エポニック製、ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコンアクリレート)

G-2 : ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート)

G-3 : MEK-ST-40 (日産化学株式会社製、コロイダイシリカ分散液)

G-4 : Omnipol ASA (IGM Resins B.V. 製)

G-5 : カーボンブラック分散液 (三菱ケミカル株式会社製) / BYK-JET915 1 (顔料分散剤、アンモニウム塩構造を有するマレイミドースチレン共重合体、BYK Chemie社製) = 1 / 2 (重量比) 混合液

G-6 : VALIFAST BLUE1613 (オリエント化学工業株式会社製)

G-7 : ペトロタック 100V (東ソー株式会社製)

G-8 : レオロシールQS-30 (株式会社トクヤマ製)

G-9 : メタクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合バインダー

G-10 : アゾビスイソブチロニトリル

(3-5) 有機溶剤 (H)

H-1 : 酢酸エチル

H-2 : 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド (KJケミカルズ株式会社製、登録商標「Kohshylvent」と「KJCMPA」)

H-3 : メチルエチルケトン

H-4 : ジメチルホルムアミド

H-5 : N-メチルピロリドン

[0049] 実施例1 光重合開始剤(A-1)の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた容量500 mLのフラスコにピペラジン(a2-1) 35.9 g、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 50 gを添加し、0°Cで攪拌しながらアクリル酸クロライド(a5-1) 37.7 gを滴下し1時間反応させ、1-アクロイルピペラジンを得た。その後、4-ベンゾイル安息香酸メチル(a1-1) 100 g、トリエチルアミン(TEA) 3.1 gを添加し、65°Cで攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、精製し、目的の淡黄色粘性液体(純度95%)を得た。得られた粘性液体のIR分析を行い、アミド基のC=O特有吸収(1650 cm⁻¹)が検出され、エステル基のC=O特有吸収(1725 cm⁻¹)が検出されなかったことによりアミド基の生成及びエステル基の消失を確認できた。¹H-NMR分析により、8.60-7.90 ppm(9H, 芳香環); 6.34 ppm(H, アクリルアミド基の-CH=); 6.22 ppmと5.74 ppm(2H, アクリルアミド基の=CH₂); 3.80 ppmと3.60 ppm(4H, ピペラジン環の-N-CH₂-)が検出され、ベンゾフェノン基、ピアクリロイル基及びピペラジン基の存在を確認できた。又、LC-MSのマスマスペクトラムの分子イオンピークから示される分子量は348であり、目的化合物の分子量(表2)との一致し、表2に示す構造の光重合開始剤(A-1)の生成を確認した。

[0050] 実施例2 光重合開始剤(A-2)の合成

同様な装置を用いて、(a1-2) 100 g、(a2-2) 34.5 g、TEA 1.5 g、DMF 50 gを添加し、65°Cで2時間反応させた後、(a5-2) 79.3 g、トリフェニルホスフィン(TPP) 0.4 gを添加し、70°Cで3時間反応させた。反応終了後、精製して淡黄色粘性液体(純度97%)を得た。同様に、IR分析によりエステル基とアミド基の生成(エステル基のC=Oの1725 cm⁻¹とアミド基のC=Oの1650 cm⁻¹が検出された。)と酸無水物基の消失(酸無水物基のC=O特有吸収177

0 cm^{-1} と 1851 cm^{-1} が検出されなかった。)を確認した。又、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、 $8.60-7.95\text{ ppm}$ (8H, 芳香環); 6.56 ppm (H, アクリレート基の $-\text{CH}=\text{}$); 4.28 ppm と 4.32 ppm (2H, アクリレート基の $=\text{CH}_2$); 3.63 ppm (8H, モルフォリン基内の $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 3.41 ppm (8H, モルフォリン基内の $-\text{N}-\text{CH}_2-$)が検出され、LC-MS分析で得られた分子量(540)は目的化合物の分子量(表2)と一致した。これらの結果に基づき、表2に示す構造の光重合開始剤(A-2)の生成を確認した。

[0051] 実施例3 光重合開始剤(A-3)の合成

同様な装置を用いて、(a1-3) 100g、(a2-3) 47.2gと塩化チオニル39.4gを 0°C で10分間攪拌後、 70°C に昇温し3時間反応させた。反応終了後、精製し、淡黄色粘性液体(純度93%)を得た。同様に得られた粘性液体のIR分析により、エステル基の生成(1725 cm^{-1})を確認し、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により $8.50-7.80\text{ ppm}$ (13H, 芳香環); 7.05 ppm (2H, マレイミド基の $-\text{HC}=\text{CH}-$); 4.65 ppm (2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); 3.78 ppm (2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$)が検出され、LC-MS分析で得られた分子量(425)は目的化合物の分子量(表2)と一致した。これらの結果に基づき、表2に示す構造の光重合開始剤(A-3)の生成を確認した。

[0052] 実施例4 光重合開始剤(A-4)の合成

(a1-3)を(a1-4)に変更し、実施例3と同様に反応を行い、淡黄色粘性液体(純度97%)を得た。得られた粘性液体のIR分析、 $^1\text{H-NMR}$ 分析(下記)とLC-MS分析(分子量495)の結果から、表2に示す構造の光重合開始剤(A-4)の生成を確認した。 $^1\text{H-NMR}$: $8.62-7.97\text{ ppm}$ (6H, 芳香環); 4.52 ppm (4H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$); 4.02 ppm (2H, 2個のテトラヒドロフラン基内の $-\text{CH}-\text{O}-$); 3.82 ppm (4H, 2個のテトラヒドロフラン基内の $-\text{CH}_2-\text{O}-$); $1.63-2.02\text{ ppm}$ (8H, 2個のテトラヒドロフラン

基内の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0053] 実施例5 光重合開始剤(A-5)の合成

同様な装置を用いて、(a1-5) 100 g、(a5-3) 55.5 gとDMF 50 gを混合し、65℃で2時間反応させた。その後反応液を0℃に冷却し、(a2-5) 58.0 gを加え、10分間攪拌後、70℃に昇温し3時間反応させた。反応終了後、精製し、淡黄色粘性液体(純度87%)を得た。得られた粘性液体のIR分析によりエステル基(1725 cm^{-1})の生成を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりベンゾフェノン基(8.50-7.85 ppm、6H、芳香環)、テトラヒドロフラン基(実施例4同様)及びメタクリレート基(5.97 ppmと5.48 ppm、2H、 $=\text{CH}_2$; 1.96 ppm、3H、 $-\text{CH}_3$)の存在を確認した。LC-MS分析値分子量(511)は目的化合物の分子量(表2)と一致した。これらの結果に基づき、表2に示す構造の光重合開始剤(A-5)の生成を確認した。

[0054] 実施例6 光重合開始剤(A-6)の合成

同様な装置を用いて(a1-6) 100 g、(a2-4) 63.4 g、TEA 3.1 gとDMF 50 gを混合し、65℃で2時間反応させた。反応液を0℃に冷却し、(a5-4) 38.5 g、塩化チオニル73.8 gを加え、10分間攪拌した後、70℃で3時間反応させ、精製し、淡黄色粘性液体(純度91%)を得た。得られた粘性液体のIR分析によりエステル基(1725 cm^{-1})の生成と酸無水物基の消失を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、ベンゾフェノン基(8.62-7.95 ppm、6H、芳香環)とテトラヒドロフラン基(実施例4同様)の存在を確認した。LC-MS分析値分子量(615)は目的化合物の分子量(表2)と一致した。これらの結果に基づき、表2に示す構造の光重合開始剤(A-6)の生成を確認した。

[0055] 実施例7 光重合開始剤(A-7)の合成

同様な装置を用いて(a1-6) 100 g、(a2-2) 54.1 g、TEA 3.1 gとDMF 50 gを混合して65℃で2時間反応させた。反応液を0℃に冷却し、(a5-5) 44.8 g、TPP 0.8 gを加え、10

分間攪拌した後、70℃で3時間反応させ、精製し、淡黄色粘性液体（純度84%）を得た。同様に得られた粘性液体のIR分析によりエステル基とアミド基の生成、酸無水物基の消失を確認し、¹H-NMR分析によりベンゾフェノン基とモルフォリン基の存在を確認し、LC-MS分析により分子量（641）が目的化合物（表2）と一致することを確認した。これらの結果により表2に示す構造の光重合開始剤（A-7）の生成を確認した。

[0056] 実施例8 光重合開始剤（A-8）の合成

同様な装置を用い、（a1-6）100g、（a2-4）63.7g、DMF 50gを混合して70℃で4時間反応させた。反応液を0℃に冷却し、（a5-6）19.9g、塩化チオニル73.8gを加え、10分間攪拌した後、70℃で3時間反応させた。反応終了後精製し、淡黄色粘性液体（純度96%）を得た。同様に得られた粘性液体のIR分析によりエステル基の生成、酸無水物基の消失を確認し、¹H-NMR分析によりベンゾフェノン基とテトラヒドロフラン基の存在を確認し、LC-MS分析により分子量（555）が目的化合物（表2）と一致することを確認した。これらの結果により表2に示す構造の光重合開始剤（A-8）の生成を確認した。

[0057] 実施例9 光重合開始剤（A-9）の合成

同様な装置を用いて（a1-6）100g、（a2-2）54.1g、TEA 3.1g、とDMF 50gを混合し、65℃で2時間反応させた後、（a5-7）202.7gを加え、85℃で5時間反応させた。反応終了後、精製して淡黄色粘性液体（純度81%）を得た。同様に得られた粘性液体のIR分析により、エステル基とアミド基の生成、酸無水物基の消失を確認し、¹H-NMR分析によりベンゾフェノン基とモルフォリン基の存在を確認し、LC-MS分析により分子量（1150）が目的化合物（表2）と一致することを確認した。これらの結果により表2に示す構造の光重合開始剤（A-9）の生成を確認した。

[0058] 実施例10 光重合開始剤（A-10）の合成

同様な装置を用いて（a1-6）100g、（a2-2）27.0g、T

EA 1.5 g、とDMF 50 gを混合し、65℃で2時間反応させた後、イオン交換水11.2 gを加え、65℃で3時間反応させた。反応終了後、精製して淡黄色粘性液体（純度97%）を得た。同様に得られた粘性液体のIR分析によりアミド基の生成、酸無水物基の消失を確認し、¹H-NMR分析によりベンゾフェノン基とモルフォリン基の存在を確認し、LC-MS分析により分子量（427）が目的化合物（表2）と一致することを確認した。これらの結果により表2に示す構造の光重合開始剤（A-10）の生成を確認した。

[0059] 実施例11、14、15 光重合開始剤（A-11）、（A-14）、（A-15）の合成

表1に示す原料化合物を用いて実施例7と同様に、実施例11、14と15の反応を実施し、淡黄色粘性液体として得た。同様にIR分析、¹H-NMR分析とLC-MS分により表2に示す構造の光重合開始剤（A-11）、（A-14）、（A-15）の生成を確認した。

[0060] 実施例12、17、19、20 光重合開始剤（A-12）、（A-17）、（A-19）、（A-20）の合成

表1に示す原料化合物を用いて実施例6と同様に、実施例12、17、19、20の反応を実施し、淡黄色粘性液体として得た。同様にIR分析、¹H-NMR分析とLC-MS分により表2に示す構造の光重合開始剤（A-12）、（A-17）、（A-19）、（A-20）の生成を確認した。

[0061] 実施例13 光重合開始剤（A-13）の合成

同様な装置を用いて（a1-7）100 g、2-（ヒドロキシメチル）-15-クラウン5-エーテル135.6 g、TEA 1.5 gとDMF 50 gを混合し、65℃で2時間反応させた。反応終了後精製して淡黄色粘性液体（純度84%）を得た。同様にIR分析、¹H-NMR分析（下記）とLC-MS分により表2に示す構造の光重合開始剤（A-13）の生成を確認した。

¹H-NMR：8.61-7.78 ppm（6H，芳香環）；5.02 ppm

(2H, $-\text{COO}-\text{CH}-$) ; 3.68–4.01 ppm (28H, クラウンエーテル内 $-\text{CH}_2-\text{O}-$)。

[0062] 実施例16 光重合開始剤(A-16)の合成

同様な装置を用いて(a1-6)100g、(a5-3)88.2g、テトラブチルアンモニウムブロマイド10.0gとDMF50gを混合し、70°Cで4時間反応させた。反応液を0°Cに冷却し、(a2-4)54.1g、塩化チオニル73.8gを加え、10分間攪拌後、70°Cで3時間反応させた。反応終了後精製して淡黄色粘性液体(純度83%)を得た。同様に得られた粘性液体のIR分析によりエステル基の生成と酸無水物基の消失を確認した。¹H-NMR分析によりベンゾフェノン基、テトラヒドロフラン基とメタクリレート基の存在を確認し、LC-MS分析により分子量(811)が目的化合物(表2)と一致することを確認した。これらの結果により表2に示す構造の光重合開始剤(A-16)の生成を確認した。

[0063] 実施例18 光重合開始剤(A-18)の合成

表1に示す原料化合物を用いて実施例16と同様に、実施例18の反応を実施し、淡黄色粘性液体として得た。同様にIR分析、¹H-NMR分析(下記)とLC-MS分により表2に示す構造の光重合開始剤(A-18)の生成を確認した。

¹H-NMR : 4.91 ppm (2H, $-\text{O}-\text{CH}-$) , 2.71 ppm (4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-$) , 2.22 ppm (8H, チオピラン基内 $-\text{N}-\text{CH}_2-$) ; 1.53–1.41 ppm (10H, チオピラン基内 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)。

[0064]

[表1]

	光重合開始剤 (A)	化合物 (a1) (a3)	(g)	化合物 (a2) (a4)	(g)	化合物 (a5)	(g)
4	A-4	a1-4	100.0	a2-4	62.9	-	-
11	A-11	a1-6	100.0	a2-6	62.8	-	-
		a1-6 + a2-6	162.8	-	-	a5-5	44.8
12	A-12	a1-6	100.0	a2-2	54.1	-	-
		a1-6 + a2-2	154.1	a2-2	54.1	-	-
14	A-14	a1-6	100.0	a2-8	80.2	-	-
		a1-6 + a2-8	180.2	-	-	a5-7	202.7
15	A-15	a1-6	100.0	a2-9	81.4	-	-
		a1-6 + a2-9	181.4	-	-	a5-9	79.6
17	A-17	a1-6	100.0	a2-2	54.1	-	-
		a1-6 + a2-2	154.1	-	-	a5-10	89.5
18	A-18	a1-6	100.0	-	-	a5-7	202.7
		a1-6 + a5-7	302.7	a2-10	73.4	-	-
19	A-19	a1-6	100.0	a2-2	54.1	-	-
		a1-6 + a2-2	154.1	-	-	a5-11	36.0
20	A-20	a1-6	100.0	a2-9	81.4	-	-
		a1-6 + a2-9	181.4	-	-	a5-12	71.5

[0065]

[表2-1]

	光重合開始剤 (A)	分子量																
			R ¹ ~ R ⁴	Q ¹	Q ²	L ¹	R ⁵	O ³	O ⁴	L ²	R ⁶							
1	A-1	474	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	A-2	540	-	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
3	A-3	425	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	A-4	486	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
5	A-5	511	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
6	A-6	615	-	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
7	A-7	641	-	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
8	A-8	555	-	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
9	A-9	1150	-	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
10	A-10	427	-	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

実施例

*は接鎖部位
 R¹~R⁴, Q¹~Q⁴, L¹~L², O¹~O⁴, R⁵, R⁶, O³, O⁴は水素原子を表す。
 L¹, L²: 記載がない場合は直接結合を表す。

[表2-2]

No.	光重合開始剤 (A)	分子量															
			R ¹ ~ R ⁶	Q ¹	Q ²	L ¹	R ⁶	Q ²	Q ¹	L ³	R ⁶						
11	A-11	669	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
12	A-12	636	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
13	A-13	823	R ¹ 2 R ⁶ 2'	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
14	A-14	1234	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
15	A-15	839	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
16	A-16	811	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
17	A-17	749	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
18	A-18	1212	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
19	A-19	577	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4
20	A-20	777	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4	-	-	3	4

実例

*は接線部位
R¹~R⁶、Q¹、L¹、R⁶、Q²、Q¹は水素原子を表す。
L¹、L³に記載がない場合は直接結合を表す。

[0067] 実施例 2 1 光重合開始剤 (A-21) の合成

還流冷却管、攪拌機、温度計と滴下ロートを設けた容量300 mLのフラスコに、(A-2) 79.27 g、重合禁止剤としてジブチルヒドロキソトルエン (BHT) 0.05 gを加え、攪拌しながら70°Cに昇温した。その後、混合液に(C1-1) 20.73 g、ジブチル錫ジラウレート0.02 gを加え、70°Cで5時間反応し、IR分析によりイソシアネート基の吸収ピークが消失したことを確認し、反応を終了し、精製により淡黄色液体を得た。得られた液体のIR分析によりウレタン結合のN-H特有吸収(1532 cm⁻¹)、ベンゾフェノのケトン基のC=O特有吸収(1650 cm⁻¹)を確認し、又LC-MS分析で得られた分子量は681であり、表3に示す目的化合物の分子量と一致し、光重合開始剤(A-21)の生成を確認した。

[0068] 実施例22 光重合開始剤(A-22)の合成

実施例21と同様な装置を用い、70°Cで(A-6) 47.59 gとBHT 0.05 gの混合液に(C1-2) 34.42 gとジブチル錫ジラウレート0.02 gを加え、70°Cで5時間反応し、IR分析でイソシアネート基の減少停止を確認した後、(B3-1) 17.99 gとジブチル錫ジラウレート0.01 gを加え、70°Cで更に3時間反応した。反応終了後、IR分析によりイソシアネート基の消失を確認し、精製を行い、淡黄色固形物を得た。同様に固形物のIR分析によりウレタン基(1532 cm⁻¹)、ベンゾフェノ基(1650 cm⁻¹)の存在を確認し、光重合開始剤(A-22)の生成を確認した。又GPC分析により(A-22)の数平均分子量は1,900と算出し、結果を表3に示す。

[0069] 実施例23 光重合開始剤(A-23)の合成

実施例21と同様な装置を用い、70°Cで(A-7) 20.47 g、(B1-1) 31.95 g、(H-1) 30 g、BHT 0.05 gを混合した後、(C1-3) 13.90 g、ジブチル錫ジラウレート0.02 gを加え、70°Cで4時間反応し、IR分析によりイソシアネート基の減少停止を確認した。その後、反応液に(B3-2) 3.68 gとジブチル錫ジラウレート

0.01 gを加え、70℃で4時間反応した。IR分析によりイソシアネート基の消失を確認し、精製を行い、淡黄色粘性液体を得た。同様にIR分析により光重合開始剤(A-23)の生成を確認した。又GPC分析により(A-23)の数平均分子量は6,600と算出し、結果を表3に示す。

[0070] 実施例24～27、29、30 光重合開始剤(A-24)～(A-27)、(A-29)、(A-30)の合成

実施例23と同様にして、表3に示す組成にて合成、精製、分析を行い、光重合開始剤(A-24)～(A-27)、(A-29)、(A-30)の生成を確認した。又GPC分析により算出した数平均分子量を表3に示す。

[0071] 実施例28 光重合開始剤(A-28)の合成

実施例23と同様にして、表3に示す組成にて合成、精製、分析等を行い、光重合開始剤(A-28)の生成を確認した。又GPC分析により(A-28)の数平均分子量は10,500と算出し、結果を表3に示す。

[0072] 実施例31 光重合開始剤(A-31)の合成

実施例21と同様な装置に窒素導入管を付けて、(A-11)53.04 g、(B1-9)9.37 g、(C2-1)28.97 g、BHT 0.05 gを混合し、常圧下、窒素を混合液中に吹き込みながら190℃に昇温した。混合液に酸化亜鉛0.01 gを添加し、195℃で水を留出させながら、反応を行った。水の留出が停止後、反応液の酸価(JIS K0070:1992準拠)を測定し、48 mg KOH/gであることを確認した。その後、還流冷却器をDean-Stark型共沸分留装置に変え、反応液に(B3-2)4.57 g、(B3-8)4.05 g、濃硫酸0.01 gを加え、125℃で水とトルエン(共沸共に反応系外に留出させた。反応終了後、精製を行い、淡黄色粘性液体を得た。同様にIR分析により光重合開始剤(A-31)の生成を確認し、GPC分析により数平均分子量は3,800と算出した(表3)。

[0073] 実施例32 光重合開始剤(A-32)の合成

実施例21と同様な装置を用いて、70℃で(A-7)40.23 g、(

B2-1) 12.56 g、(H-5) 15 gとBHT 0.05 gを混合した。混合液に(C1-3) 21.86 gを加え、70℃で2時間反応し、IR分析によりイソシアネート基の減少停止を確認した後、(B3-3) 4.53 g、(B3-9) 5.82 g、ジブチル錫ジラウレート0.01 gを加え、70℃で3時間反応し、IR分析によりイソシアネート基の消失したことを確認し、精製を行い、淡黄色粘性液体を得た。同様にIR分析により光重合開始剤(A-32)の生成を確認し、GPC分析により数平均分子量は4,100と算出した(表3)。

[0074] 実施例33 光重合開始剤(A-33)の合成

実施例31と同様な装置お用いて(A-10) 19.44 g、(C2-2) 18.40 g、(H-5) 15 g、BHT 0.05 gを加えて混合した。混合液に(C1-2) 40.42 g、ジブチル錫ジラウレート0.02 gを添加し、2時間をかけて120℃まで昇温し、更に120℃で10時間反応させた。その後、反応液を60℃に冷却し、(B3-1) 5.28 g、(B3-6) 1.46 g、ジブチル錫ジラウレート0.01 gを加え、60℃で2時間反応した。反応終了後、IR分析によりイソシアネート基の消失を確認し、更に精製を行い、淡黄色粘性液体を得た。同様にIR分析により光重合開始剤(A-33)の生成を確認し、GPC分析により数平均分子量は2,800と算出した(表3)。

[0075]

[表3]

	光重合開始剤 (A)	一般式(1)化合物		ポリオール又はアミン化合物		イソシアネート化合物		カルボン酸化合物		モノアルコール化合物		有機溶剤		数平均分子量 Mn	
		(A)	(g)	(B1) (B2)	(g)	(C1)	(g)	(C2)	(g)	(B3)	(g)	(H)	(g)		
実施例	21	A-21	A-2	78.27	-	-	C1-1	20.73	-	-	-	-	-	-	981
	22	A-22	A-6	47.59	-	-	C1-2	34.42	-	-	B3-1	17.99	-	-	1,900
	23	A-23	A-7	20.47	B1-1	31.95	C1-3	18.80	-	-	B3-2	3.68	H-1	30	6,600
	24	A-24	A-9	38.02	B1-2	22.05	C1-4	6.75	-	-	B3-3	3.16	H-2	30	9,500
	25	A-25	A-11	27.16	B1-3	18.88	C1-2	18.05	-	-	B3-4	6.81	H-1	30	5,100
	26	A-26	A-14	15.81	B1-4	38.43	C1-5	12.44	-	-	B3-2 B3-3	1.47 1.85	H-3	30	8,200
	27	A-27	A-15	26.05	B1-5	15.43	C1-5	7.89	-	-	B3-3	0.56	H-4	50	38,700
	28	A-28	A-18	17.33	B1-6	71.53	C1-3	7.47	-	-	B3-2 B3-5	1.65 2.02	-	-	10,500
	29	A-29	A-11	42.82	B1-7	4.80	C1-2	21.35	-	-	B3-6	1.03	H-4	30	6,600
	30	A-30	A-6	18.55	B1-8	5.61	C1-6	28.75	-	-	B3-3 B3-7	5.59 1.50	H-1	40	20,700
	31	A-31	A-11	53.04	B1-9	9.37	-	-	C2-1	28.87	B3-2 B3-3	4.57 4.05	-	-	3,800
	32	A-32	A-7	40.23	B2-1	12.56	C1-3	21.86	-	-	B3-3 B3-3	4.59 5.82	H-5	15	4,100
	33	A-33	A-10	19.44	-	-	C1-2	40.42	C2-2	18.40	B3-1 B3-6	5.26 1.46	H-5	15	2,800

[0076] 実施例 3 4 ~ 7 2 と比較例 1 ~ 4

実施例で得られた光重合開始剤 (A-1) ~ (A-33) と公知の光重合開始剤 (D) を用い、表 4 に示す比例で単官能モノマー (E)、多官能モノマー又はオリゴマー (F) 及びその他の成分 (G) を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。得られた活性エネルギー線硬化性組成物の透明性、光重合開始剤 (A) 又 (D) と単官能モノマー (E)、多官能モノマー又はオリゴマー (F) との相溶性、異なる硬化条件 (酸素阻害の有無、異なる波長の活性エネルギー線) における硬化性組成物の硬化性を下記方法により評価し、それらの結果を表 4-1 と表 4-2 に示す。

(5-1) 透明性と相溶性

得られた活性エネルギー線硬化性組成物の状態を目視により観察し、透明性を下記基準で評価した。又、得られた光重合開始剤 (A-1) ~ (A-33) と公知の光重合開始剤 (D-1) ~ (D-4) 各 20g と単官能モノマー (E-2)、(E-3)、又は多官能モノマー又はオリゴマー (F-15) 各 80g それぞれを計量し、25℃で30分間混合し、評価液を作製した

。混合液の状態を目視により観察して、光重合開始剤と単官能モノマーや多官能モノマー又はオリゴマーとの相溶性を下記基準で評価した。なお、透明性評価と相溶性評価は同じ基準で行った。

○：透明性又は相溶性が高く、濁りや分離が全く確認されない。

△：相分離はしてないが、濁りがある。

×：濁りや相分離がある。

(5-2) 酸素阻害なし条件下の硬化性

得られた活性エネルギー線硬化性組成物を厚さ100 μm のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(コスモシャインA-4100、東洋紡株式会社製)の易接着処理面上にバーコーターを用い、膜厚が20 μm となるように塗布した後、片面に離型面を有する二軸延伸PETフィルム(ダイアホイルMRF38、三菱樹脂株式会社製)の離型面を、前記塗布面に貼り合わせた後、紫外線を照射して塗膜を硬化させ、離型面をめくって硬化物に触れた際のタックがなくなる積算光量を求め、硬化性を4段階に分けて評価した。なお、紫外線照射用ランプは下記1)、2)の2種類を用いた。又、タックがなくなるまでに必要の積算光量が低い程、硬化性が高い。

1) UV-LEDランプ：波長365nm、出力100mW/cm²

2) UV-LEDランプ：波長405nm、出力100mW/cm²

◎：積算光量1000mJ/cm²未満でタックがなくなる。

○：積算光量1000mJ/cm²以上、3000mJ/cm²未満でタックがなくなる。

△：積算光量3000mJ/cm²以上、20000mJ/cm²未満でタックがなくなる。

×：積算光量20000mJ/cm²でもタックが残留する。

(5-3) 酸素阻害ある条件下の硬化性

酸素阻害なし条件下硬化性の評価と同様に硬化前の塗膜を作製し、その表面にフィルムを貼り合わせず、紫外線を照射して塗膜を硬化させ、同様に硬化物に触れた際のタックがなくなる積算光量を求め、同様に硬化性を4段階

に分けて評価した。

(5-4) 耐ブリードアウト性

酸素阻害なし条件下の硬化性評価と同様に硬化後試験片を作製し（UV-LEDランプ：波長395nm、照度100mW/cm²、積算光量10000mJ/cm²）、温度40℃、相対湿度50%に設定した恒温恒湿槽中に168時間静置し、試験片の表面を目視で観察し、下記基準により耐ブリードアウト性を評価した。

◎：ブリードアウトが全く認められなかった。

○：ブリードアウトが極僅かに認められた。

△：ブリードアウトが僅かに認められた。

×：ブリードアウトが激しく認められた。

[0077]

[表4-1]

	活性エネルギー線硬化性組成物(質量%)									透明性	相溶性			硬化性(UV-LED)				耐ブリードアウト性
	光重合開始剤(A)等		単官能モノマー(E)		多官能モノマー又はオリゴマー(F)		その他成分(G)		E-2					E-3		酸素阻害なし		
											365nm	405nm	365nm			405nm		
	100mW/cm ²	1,000mW/cm ²	100mW/cm ²	1,000mW/cm ²														
実施例	34	A-1	20	E-1 E-2 E-3	20 20 30	F-1	10	-	-	○	○	○	○	○	△	○	△	○
	35	A-2	10	F-4 E-5	40 30	F-2	20	-	-	○	△	○	○	○	△	○	△	○
	36	A-3	20	F-3 E-5 E-6	25 30 5	F-1 F-2	10 10	-	-	○	○	○	○	○	△	△	△	○
	37	A-4	5	E-3	40	F-3	50	G-2	5	○	○	○	○	○	△	△	△	×
	38	A-5	20	E-4 E-7 E-8	25 10 25	F-4	20	-	-	○	○	○	○	○	△	△	△	○
	39	A-6	10	E-3 E-8 E-10	30 10 10	F-5 F-6	20 20	-	-	○	△	○	△	○	○	○	△	△
	40	A-7	9	E-1 E-3 E-5 E-6	20 20 30 20	F-7	1	-	-	○	△	○	○	○	○	○	○	△
	41	A-8	5	E-2 E-8 E-11	20 30 5	F-1 F-8	30 5	G-1	5	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	42	A-9	20	-	-	F-9 F-10	15 65	-	-	○	○	○	○	◎	○	○	○	○
	43	A-10	5	E-1	45	F-4 F-10	10 40	-	-	○	△	○	○	○	○	○	○	△
	44	A-11	0.5	E-4 E-8 E-12	30 15 20	F-1 F-11	20 10	G-2	45	○	△	○	△	○	○	○	○	△
	45	A-12	10	E-2 E-10	20 30	F-2	40	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	△
	46	A-12	5	E-3	50	F-1 F-10	50 10	G-1	5	○	○	○	◎	○	○	○	○	○
	47	A-13	5	E-8	40	F-2 F-12 F-13	25 25 5	-	-	○	△	○	○	○	○	○	△	△
	48	A-14	25	E-10	5	F-5 F-14 F-10	15 25 30	-	-	○	○	○	○	◎	○	◎	○	○
	49	A-15	10	E-5	40	F-15 F-16	30 20	-	-	○	△	○	○	◎	◎	◎	○	○
	50	A-16	5	E-1 E-3 E-5 E-12	35 5 10 5	F-1 F-2	20 20	-	-	○	○	○	○	◎	○	◎	○	◎
	51	A-16	0.5	E-2 E-3	20 20	F-2 F-14	50.5 3	-	-	○	○	○	○	○	○	○	△	◎
	52	A-17	2	E-4	40	F-1 F-7 F-3	43 5 10	-	-	○	○	○	○	◎	○	◎	○	◎
	53	A-17	40	E-2	10	F-2 F-11	30 15	G-2	5	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
54	A-18	3	E-4 E-10	40 32	F-1 F-12	15 10	-	-	○	○	○	○	○	○	○	△	○	
55	A-19	5	F-1 E-4 E-11	20 20 5	F-8 F-10	20 30	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	
56	A-19	0.1	E-3 E-8	50 35	F-8	14	G-2	0.9	○	○	○	○	○	△	△	△	◎	
57	A-20	50	E-5 E-8	25 10	F-15 F-17	10 5	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
58	A-20	1	E-1 E-10 E-13	30 30 10	F-14	29	-	-	○	○	○	○	◎	○	◎	○	◎	

[0078] [表4-2]

	活性エネルギー線硬化性組成物(質量%)									透明性	相溶性			硬化性(UV-LED)				耐ブリードアウト性	
	光重合開始剤(A)等			単官能モノマー(E)		多官能モノマー又はオリゴマー(F)		その他成分(G)			E-2	E-3	F-15	酸染阻害なし		酸染阻害あり			
	A-21	5	E-3 E-6	40 10	F-5 F-3 F-12	20 20 5	-	-	385nm					405nm	365nm	405nm	100mW/cm ²		1,000mW/cm ²
実施例	58	A-21	5	E-3 E-6	40 10	F-5 F-3 F-12	20 20 5	-	-	○	○	○	○	○	○	○	△	◎	
	60	A-22	0.5	E-4 E-8	5 45	F-2 F-10	20 25	G-2	4.5	○	○	○	○	○	○	○	△	◎	
	61	A-23	70	E-10	25	F-1	5	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
	62	A-23	100	-	-	-	-	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
	63	A-24	30	E-3 E-13	30 20	F-10 F-17	10 10	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
	64	A-25	10	E-3	40	F-10	50	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	
	65	A-26	10	E-1 E-8 E-10	20 15 20	F-3 F-14 F-17	5 15 15	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	
	66	A-27	50	E-2 E-8	20 30	-	-	-	-	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
	67	A-28	10	E-8	30	F-1 F-9 F-8	10 20 30	-	-	○	○	○	○	◎	○	○	○	◎	
	68	A-29	1	E-5 E-14	60 10	F-2	28	G-2	1	○	○	○	○	○	○	○	△	◎	
	69	A-30	10	E-1 E-2 E-15	30 20 5	F-1 F-2	15 20	-	-	○	○	○	○	◎	○	○	○	◎	
	70	A-31	20	E-5	40	F-11 F-14	15 20	G-2	5	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	
71	A-32	3	E-8	2	F-1 F-5 F-17	40 25 30	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	◎		
72	A-33	5	E-3	45	F-1	50	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	◎		
比較例	1	D-1	5	E-3 E-4	25 20	F-1	50	-	-	○	○	○	○	○	×	△	×	×	
	2	D-1	0.5	E-2 E-8	15 20	F-16	59.5	G-2	5	○	○	○	○	◎	×	○	×	△	
	3	D-2	10	E-5	40	F-2 F-10	20 30	-	-	○	△	○	○	○	×	△	×	×	
	4	D-3	10	E-8 E-11	30 20	F-14	40	-	-	○	△	○	○	○	△	△	×	×	

[0079] 実施例 7 3 ~ 7 9 と比較例 5 ~ 7

得られた光重合開始剤 (A) と公知の光重合開始剤 (D) を用い、表 5 に示す比例で単官能モノマー (E)、多官能モノマー又はオリゴマー (F)、その他の成分 (G) 及び有機溶剤 (H) を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物を調製した。コーティング剤組成物の密着性、鉛筆硬度、耐久性を下記方法により評価し、結果を表 5 に示す。

[0080] (5-5) 密着性

得られたコーティング剤組成物をPET板 (PET-1060、タキロン

シーアイ株式会社製)、ポリカーボネート(PC)板(PC1600、タキロンシーアイ株式会社製)、ガラス(GL)板(イーグルXG、コーニングジャパン株式会社製)、SUS304板の各テストピース上にバーコーターを用い、乾燥膜厚が10 μ mとなるように塗布し、80 $^{\circ}$ Cの恒温槽で2分間乾燥した。波長395nm、出力100mW/cm²のUV-LEDランプにより積算光量が3000mJ/cm²となるように照射を行い、硬化膜を作製した。得られた硬化膜を用いて、JIS K 5600-5-6に準拠し、カッターナイフで1mm四方の碁盤目を100個作製し、市販の粘着テープを貼りあわせた後に剥離した際のテストピース上に残った碁盤目の個数を4段階に分けて評価した。テストピース上に残る碁盤目の個数が多い程、密着性が高い。

◎：残存した碁盤目の個数が100個である。

○：残存した碁盤目の個数が90～99個である。

△：残存した碁盤目の個数が60～89個である。

×：残存した碁盤目の個数が60個未満である。

(5-6) 鉛筆硬度

密着性の評価と同様にPCのテストピース上に作製した硬化膜を用いて、JIS K 5600-5-4に準拠して硬化膜の表面を鉛筆で(45 $^{\circ}$ の角度、10mm程度)引っ掻いた後、硬化膜表面に傷の付かない最も硬い鉛筆を鉛筆硬度とし、4段階に分けて評価した。

◎：鉛筆硬度が2H以上である。

○：鉛筆硬度がHB～Hである。

△：鉛筆硬度が3B～Bである。

×：鉛筆硬度が4B以下である。

(5-7) 耐久性

密着性の評価と同様にPCのテストピース上に作製した硬化膜を用いて、温度85 $^{\circ}$ C、相対湿度85%の条件下で100時間保持した後、硬化膜の浮きや剥がれ、気泡、白濁の発生有無を目視によって観察し、下記基準により

耐久性を評価した。

◎：透明で、浮きや剥がれも気泡も発生しない。

○：ごく僅かな曇りがあるが、浮きや剥がれも気泡も発生しない。

△：僅かであるが、浮き、は剥がれ又は気泡が発生した。

×：曇り又は浮きや剥がれ、気泡がある。

[0081] [表5]

	活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物(質量%)										密着性				鉛筆 硬度	耐久 性	
	光重合開始 剤(A)等		単官能 モノマー(E)		多官能モノマー又 はオリゴマー(F)		その他 成分(G)		有機 溶剤(H)		PET	PC	GL	SUS 304			
実施 例	73	A-1	4	E-3 E-5	12 6	F-5 F-7	8 6	-	-	H-3	60	◎	○	○	○	○	○
	74	A-6	3	E-3 E-6	30 40	F-7 F-9	10 17	-	-	-	-	◎	◎	○	○	○	○
	75	A-12	1	E-3	39	F-5 F-11	40 20	-	-	-	-	◎	◎	○	○	◎	○
	76	A-17	10	E-3 E-5	30 20	F-5 F-7	20 10	G-3	10	-	-	◎	◎	○	○	◎	○
	77	A-23	20	E-7 E-8	5 15	F-9	10	-	-	H-1	50	◎	◎	◎	○	◎	○
	78	A-26	20	E-3 E-6	30 40	F-7	10	-	-	-	-	◎	◎	◎	◎	○	○
	79	A-30	10	E-3	30	F-5 F-7	35 20	G-3	5	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	○
比較 例	5	D-2	5	E-3 E-5	30 20	F-5 F-7	25 20	-	-	-	-	△	△	×	×	△	△
	6	D-3	10	E-3 E-5	30 20	F-5 F-7	20 10	G-3	10	-	-	○	○	△	×	○	×
	7	D-4	40	E-7 E-8	10 30	F-9	20	-	-	-	-	×	×	×	×	×	△

[0082] 実施例 80～85 と比較例 8、9

得られた光重合開始剤 (A) と公知の光重合開始剤 (D) を用い、表 6 に示す比例で単官能モノマー (E)、多官能モノマー又はオリゴマー (F) 及びその他の成分 (G) を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性インク組成物を調製した。得られたインク組成物を用いて、厚さ100μmのPETフィルムにバーコーター (RDS12) にて塗布し (乾燥後膜厚20μm)、紫外線照射 (UV-LEDランプ: 波長395nm、照度1000mW/cm²) により硬化させ、印刷物を作製した。前記 (5-3) の酸素阻害ある条件下の硬化性評価と同様にインク組成物の硬化性を評価し、インク組成物の粘度、顔料分散性、吐出安定性及び印刷物の印字鮮明度を下記方法により評価し、結果を表6に示す。

(5-8) 粘度

インク組成物の粘度を J I S K 5 6 0 0 - 2 - 3 に準じて、25℃でコーンプレート型粘度計（東機産業株式会社製 R E 5 5 0 型粘度計）により測定し、インクジェット式印刷用のインク組成物として下記通り4段階に分けて評価した。

◎：5～50 m P a · s 未満

○：50～500 m P a · s 未満

△：500～2000 m P a · s 未満

×：2000 m P a · s 以上

（5－9）顔料分散性

顔料含有のインク組成物を用いて、調製直後及び室温で2ヶ月静置後の顔料の凝集や沈殿状態を目視により観察し、下記基準により顔料分散性を評価した。

◎：調製直後も2ヶ月静置後も、顔料の凝集や沈殿は全く認められなかった。

○：調製直後には凝集も沈殿全く認められなかったが、2ヶ月静置後、わずかに顔料の凝集又は沈殿が認められた。

△：調製直後にはわずかに凝集又は沈殿が認められ、2ヶ月静置後には顔料の凝集や沈殿が明瞭に認められた。

×：調製直後にも顔料の凝集や沈殿が明瞭に認められた。

（5－10）吐出安定性

得られたインク組成物をインクジェットプリンター（L u x e l J e t U V 3 5 0 G T W、富士フィルム株式会社製）に充填し、コート紙を用いてベタ画像を印刷し、得られた印刷物の印刷状態を目視で観察し、吐出安定性を下記基準により評価した。

◎：ノズル抜けなく、良好に印刷されていた。

○：わずかにノズル抜けがあった。

×：広い範囲にてノズル抜けがあった。

（5－11）印字鮮明度

前記の吐出安定性評価で得られた印刷物の画像鮮明度を目視で観察し、下記基準により評価した。

◎：インクにじみが全く見られなく、画像が鮮明であった。

○：インクにじみが殆どなく、画像が良好であった。

×：インクにじみがみられた。

[0083] [表6]

	活性エネルギー線硬化性インク組成物(質量%)									粘度	硬化性	顔料分散性	吐出安定性	印字鮮明度
	光重合開始剤(A)等		単官能モノマー(E)		多官能モノマー又はオリゴマー(F)		その他成分(G)							
実施例	80	A-2	20	E-3	30	F-5	45	G-4 G-5	4 1	◎	○	◎	○	◎
	81	A-3	30	E-4 E-9	30 10	F-5 F-6	20 5	G-4	5	◎	○	-	○	-
	82	A-5	20	E-2	25	F-5	52.5	G-5	2.5	○	○	◎	◎	◎
	83	A-16	9	E-5	27	F-5	45	G-4 G-6	9 10	○	○	○	◎	○
	84	A-20	5	E-2 E-8	25 15	F-5	52.5	G-4 G-6	2 0.5	◎	◎	◎	◎	◎
	85	A-22	6	E-1 E-4 E-9	24 40 12	F-6	18	-	-	◎	○	-	◎	-
比較例	8	D-1	6	E-1 E-4 E-9	24 40 12	F-6	18	-	-	◎	×	-	◎	-
	9	D-5	20	E-2	25	F-5	52.5	G-5	2.5	○	○	×	×	×

[0084] 実施例 86～90 と比較例 10、11

得られた光重合開始剤 (A) と公知の光重合開始剤 (D) を用い、表 7 に示す比例で単官能モノマー (E)、多官能モノマー又はオリゴマー (F) 及びその他の成分 (G) を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を調製した。水平に設置したガラス板上に厚さ75μmの重剥離PETフィルム (E7001、東洋紡株式会社製、) を密着させ、厚さ1mm、内部が60mm×100mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に調製した実施例、比較例の粘着剤組成物を充填し、その上に厚さ50μmの軽剥離PETフィルム (E7002、東洋紡株式会社製) を重ね、波長395nm、照度100mW/cm²のUV-LEDランプにより積算光量が1000mJ/cm²となるように照射を行い、粘着剤組成物を硬化させた。その後、軽剥離PETフィルムを剥がして、粘着剤組成物の硬化物 (粘着層) と重剥離PETフィルムからなる粘着シートを得た。試験片の透

明性、粘着力、リワーク性と耐黄変性を下記方法により評価し、結果を表7に示す。

[0085] (5-12) 透明性

温度23℃、相対湿度50%の条件下、粘着シートから粘着層をガラス板に転写し、ガラス板と粘着層の透過率をヘイズメーター（NDH-2000、日本電色工業株式会社製）を用いて、JIS K 7105に準拠し測定した。その後、ガラス板の透過率を同様に測定し、ガラス板と粘着層の全光線透過率から差し引き、粘着層の透過率を算出し、透明性を下記基準により評価した。

◎：透過率は90%以上

○：透過率は85%以上、かつ90%未満

△：透過率は50%以上、かつ85%未満

×：透過率は50%未満

(5-13) 耐黄変性

前記と同様に粘着シートを作製し、キセノンフェードメーター（SC-700-WA、スガ試験機株式会社製）にセットし、70mW/cm²の強度の紫外線を120時間照射した後、粘着シート上の粘着層の変色を目視によって観察し、下記基準により評価した。

◎：黄変が目視で全く確認できない。

○：黄変が目視でごく僅かに確認できる。

△：黄変が目視で確認できる。

×：明らかな黄変が目視で確認できる。

(5-14) 粘着力

粘着シートを温度23℃、相対湿度50%の条件下、粘着層を下記基材（フィルム又は板）に転写し、重さ2kgの圧着ローラーを用いて2往復することにより加圧貼付し、同雰囲気下で30分間放置した。その後、引張試験機（テンシロンRTA-100、ORIENTEC株式会社製）を用いて、JIS Z 0237に準じて剥離速度300mm/分にて180°剥離強度（

N / 25 mm) を測定し、各基材における粘着シートの粘着力を下記基準により評価した。

PET : コスモシャインA4160 (コロナ処理面、東洋紡株式会社製)

PC : PC1600 (タキロンシーアイ株式会社製)

GL (ガラス) : イーグルXG (コーニング株式会社製)

◎ : 20 (N / 25 mm) 以上

○ : 10 (N / 25 mm) 以上、20 (N / 25 mm) 未満

△ : 5 (N / 25 mm) 以上、10 (N / 25 mm) 未満

× : 5 (N / 25 mm) 未満

(5 - 15) リワーク性

粘着力評価と同様に粘着層を粘着シートから基材に転写した。その後、80℃の恒温槽中に24時間静置した後、粘着シートを剥がした後の基材表面の粘着層(糊)の残り状態を目視で観察し、粘着シートのリワーク性を下記基準により評価した。

◎ : 糊残りがなかった。

○ : ごく僅かに糊残りがあった。

△ : 僅かに糊残りがあった。

× : 糊残りがあった。

[0086]

[表7]

	活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物(質量%)									透 明 性	耐 黄 変 性	粘着力			リワーク性		
	光重合開始 剤(A)等			単官能 モノマー(E)		多官能モノマー又 はオリゴマー(F)		その他 成分(G)				PET	PC	GL	PET	PC	GL
実 施 例	86	A-5	15	E-3 E-5 E-7	20 20 5	F-14	40	-	-	○	○	◎	○	○	◎	○	○
	87	A-10	3	E-2 E-11 E-12	10 5 40	F-3	7	G-7	35	○	○	◎	◎	◎	○	○	○
	88	A-24	10	E-3 E-5 E-10 E-11	10 40 25 5	F-8	10	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○
	88	A-26	20	E-5 E-7	50 5	F-14	25	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	90	A-27	40	E-3 E-7 E-12	20 10 30	-	-	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比 較 例	10	D-5	20	E-5 E-7	50 5	F-14	25	-	-	○	○	×	△	×	×	△	×
	11	D-4	3	E-2 E-11 E-12	10 5 40	F-3	7	G-7	35	○	○	○	△	△	△	△	×

[0087] 実施例9 1～9 6と比較例1 2、1 3

得られた光重合開始剤（A）と公知の光重合開始剤（D）を用い、表8に示す比例で単官能モノマー（E）、多官能モノマー又はオリゴマー（F）及びその他の成分（G）を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物を調製した。接着剤組成物を用いて、水平に設置した板状又はフィルム状の各種基材上に塗工し、塗布面に下記PETフィルムを貼り合わせた後、気泡を噛まないように卓上型ロール式ラミネーター機（RSL-382S）を用いて、接着層が厚さ20μmになるように貼り合わせ、波長405nm、照度50mW/cm²のUV-LEDランプにより積算光量が2000mJ/cm²となるように照射を行い、積層体を作製した。得られた積層体の接着力と耐水性を下記方法により評価し、結果を表8に示す。

なお、下記の基材を使用した。

PET：フィルム状（E5100、コロナ処理面、東洋紡株式会社製）

PMMA：板状（コモグラスP、クラレ株式会社製）

PC：板状（PC1600、タキロンシーアイ株式会社製）

（5-16）耐水性

作製した積層体を60℃の温水に48時間浸漬し、界面における剥離の有無を確認し、耐水性を下記基準で評価を行った。

- ◎：界面で剥離なし（1mm未満）
- ：界面の一部に剥離あり（1mm以上、3mm未満）
- △：界面の一部に剥離あり（3mm以上、5mm未満）
- ×：界面で剥離あり（5mm以上）

(5-17) 接着力

作製した積層体を引張試験機（テンシロンRTA-100）で、JIS Z 0237に準じて剥離速度300mm/分にて180°剥離強度（N/25mm）を測定し、接着力を下記基準により評価した。

- ◎：20（N/25mm）以上
- ：10（N/25mm）以上、20（N/25mm）未満
- △：5（N/25mm）以上、10（N/25mm）未満
- ×：5（N/25mm）未満

[0088] [表8]

	活性エネルギー線硬化性接着剤組成物(質量%)									耐水性	接着力			耐アウトガス性
	光重合開始剤(A)等		単官能モノマー(E)		多官能モノマー又はオリゴマー(F)		その他成分(G)		PET/PET		PMMA/PET	PC/PET		
実施例	91	A-4	3	E-3 E-7	30 6	F-7 F-6 F-15	10 30 20	G-4	1	○	○	△	○	△
	92	A-13	1	E-3 E-7	50 20	F-6	28	G-4	1	○	○	○	○	○
	93	A-20	5	E-2 E-3 E-6	20 20 40	F-7 F-15	5 10	-	-	◎	◎	○	○	◎
	94	A-24	20	E-2 E-5	40 20	F-15	15	G-3	5	○	○	○	○	◎
	95	A-28	30	E-7 E-6	10 60	-	-	-	-	○	○	○	○	◎
	96	A-30	20	E-2 E-3	40 20	F-7	20	-	-	◎	◎	◎	◎	◎
比較例	12	D-3	1	E-3 E-7	50 20	F-6	28	G-4	1	×	△	×	△	△
	13	D-5	20	E-2 E-3	40 20	F-7	20	-	-	×	△	△	△	×

[0089] 実施例97～101と比較例14、15

得られた光重合開始剤（A）と公知の光重合開始剤（D）を用い、表9に示す比例で単官能モノマー（E）、多官能モノマー又はオリゴマー（F）及

びその他の成分（G）を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物を調製した。得られた三次元造形用インク組成物を用い、三次元造形硬化性、耐硬化収縮性を評価した。又得られた造形物も用いて、造形精度、造形物の強度、耐熱性と耐水性を下記方法により評価し、結果を表9に示す。

（5-18）三次元造形硬化性

吊り下げ型DLP方式の液槽光重合装置としてARM-10（ローランドディージー株式会社製）を用い、液槽に各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填し、1層の厚さ0.15mmになるように、紫外線を照射（波長405nm、照度0.2mW/cm²、積算光量5mJ/cm²）し、25×20×1mmの直方体の造形を行った。造形後にイソプロパノール中に1分間浸漬（2回）する洗浄を行い、未硬化の三次元造形用インク組成物を除去した。その後、造形物の状態を観察することで、硬化性を下記基準で評価した。

◎：造形物が形成され、形状を保ったままイソプロパノールによる洗浄が可能な状態。

○：造形物が形成されるが、イソプロパノールによる洗浄により、造形物の一部に変形がみられる状態。

△：造形物の形成が不十分で、イソプロパノールによる洗浄により、造形物が破損する状態。

×：造形物が形成されていない状態。

（5-19）耐硬化収縮性

水平に設置したガラス板上に厚さ75μmの重剥離PETフィルム（E7001）を密着させ、厚さ1mm、内部が60mm×100mmスペーサーを設置し、スペーサーの内側に各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填した後、更にその上に軽剥離PETフィルム（E7002）を重ね、紫外線を両面より照射（波長405nm、照度10mW/cm²、積算光量5,000mJ/cm²）し、硬化させ、両側の剥離PETフ

フィルムを取り除いて、試験片とした。JIS K5600 2-4に従って、下記式により三次元造形用インク組成物及び試験片の密度変化から硬化収縮率を算出した。密度は、電子比重計（MDS-300、アルファミラージュ株式会社製）を用いてJIS K7112に従って測定した。得られた硬化収縮率から三次元造形用インク組成物の耐硬化収縮性を下記基準により評価した。

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = (D_s - D_l) / D_l \times 100\%$$

（式中、 D_s は三次元造形用インク組成物の硬化後の密度であり、 D_l は三次元造形用インク組成物の硬化前の密度である。）

- ◎：硬化収縮率6%未満
- ：硬化収縮率6%以上7%未満
- △：硬化収縮率7%以上8%未満
- ×：硬化収縮率8%以上

（5-20）強度

耐硬化収縮性と同様にして試験片を作製し、6枚重ねにして、JIS K6253（ゴムの硬さ試験方法）に従ってショアD硬度を測定し、三次元造形物の強度を下記基準により評価した。

- ◎：ショアD硬度60以上
- ：ショアD硬度40以上60未満
- ×：ショアD硬度40未満

（5-21）耐熱性

耐硬化収縮性と同様にして試験片を作製し、示差走査熱量計（DSC-60 plus, 株式会社島津製作所製）により三次元造形物のガラス転移温度（ T_g ）を測定し、三次元造形物の耐熱性を下記基準により評価した。

- ◎：硬化物 T_g 50℃以上
- ：硬化物 T_g 40℃以上50℃未満
- ×：硬化物 T_g 40℃未満

(5-22) 造形精度

水平に設置したガラス板上に重剥離PETフィルム(E7001)を密着させ、厚さ10mm、内部が10mm×10mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に1mm厚分の各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填した後、60℃で30秒間保温することで表面を平滑にした後、紫外線を照射(UV-LEDランプ、波長405nm、照度10mW/cm²、積算光量1,000mJ/cm²)し、三次元造形用インク組成物を硬化させた。その後、三次元造形用インク組成物を各々1mm厚で充填、硬化を計10回繰り返す、10×10×10mmの三次元造形物を得た。得られた造形物の高さを測定し、造形物の側面を目視観察した。これらの結果を組み合わせて、造形物の造形精度を下記基準により評価した。

◎：高さ10mm±0.1mm未満、かつ、側面に凹凸がない。

○：高さ10mm±0.1mm以上±0.2mm未満、又は、側面に僅かな凹凸がある。

△：高さ10mm±0.2mm以上±0.3mm未満、又は、側面に若干凹凸がある。

×：高さ10mm±0.3mm以上、又は、側面に明らかな凹凸がある。

(5-23) 耐水性

耐硬化収縮性と同様にして試験片を作製し、25℃のイオン交換水に24時間浸漬し、三次元造形の耐水性を下記基準により評価した。

$$\text{吸水率 (\%)} = (W_b - W_a) / W_a \times 100$$

(式中、W_aは試験片のイオン交換水に浸漬前の重量であり、W_bは試験片のイオン交換水に浸漬後の重量である。)

◎：吸水率が0.5%未満。

○：吸水率が0.5%以上1%未満。

△：吸水率が1%以上2%未満。

×：吸水率が2%以上。

[表9]

		活性エネルギー線硬化性 三次元造形用インク組成物(質量%)						三次元 造形 硬化性	耐硬 化収 縮性	強 度	耐 熱 性	造 形 精 度	耐 水 性
		光重合開始 剤(A)等		単官能 モノマー(E)		多官能モノマー又 はオリゴマー(F)							
実 施 例	97	A-19	5	E-3 E-5	30 10	F-5 F-3 F-4	10 15 30	○	○	◎	○	○	○
	98	A-23	30	E-3 E-13	30 10	F-9 F-16	10 20	◎	◎	◎	◎	◎	○
	99	A-24	25	E-3	20	F-5 F-7 F-4	10 5 40	◎	◎	◎	◎	◎	○
	100	A-25	50	E-4	25	F-15 F-10	10 15	◎	◎	○	◎	○	◎
	101	A-31	30	E-3	35	F-10	35	◎	◎	◎	◎	◎	○
比 較 例	14	D-4	5	E-3 E-5	30 10	F-5 F-3 F-4	10 15 30	◎	△	○	△	△	×
	15	D-5	25	E-3	20	F-5 F-7 F-4	10 5 40	△	○	△	△	△	△

[0091] 実施例102～106と比較例16、17

得られた光重合開始剤(A)と公知の光重合開始剤(D)を用い、表10に示す比例で単官能モノマー(E)、多官能モノマー又はオリゴマー(F)及びその他の成分(G)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性爪化粧品用組成物を調製した。得られた爪化粧品用組成物を用いて、前記(5-2)に記載の酸素阻害なし条件下の硬化性評価と同様に爪化粧品用組成物の硬化性を評価した(LED405nm)。又爪化粧品用組成物の密着性、表面硬度、表面光沢性、除去性を下記方法により評価し、結果を表10に示す。

(5-24) 密着性

硬化性爪化粧品用組成物をナイロン6のテストピース上に塗布し、ジェルネイル専用UV-LEDランプ(ビューティーネイラー製、波長405nm、出力48W)を用いて、3分間照射し硬化膜を作製した。得られた硬化膜を用いて、JIS K 5600に準拠し、コーティング剤組成物の密着性評価と同様に爪化粧品用組成物の密着性を下記基準により評価した。テストピース上に残る基盤目の個数が多い程、密着性が高い。

◎：残存した基盤目の個数が100個である。

○：残存した基盤目の個数が90～99個である。

△：残存した基盤目の個数が60～89個である。

×：残存した基盤目の個数が60個未満である。

(5-25) 表面硬度

密着性評価と同様に硬化膜を作製し、膜の表面を硬度HBの鉛筆で750gの荷重を45°の角度で押し当てて引き、剥離の発生有無と引っかき傷の有無を目視で確認し、表面硬度を下記基準により評価した。傷や剥離の発生が少ない程、表面硬度が高い。

○：傷も剥離も発生しなかった。表面硬度は鉛筆硬度HB以上を有する。

△：剥離は発生しなかったが、傷が発生した。

×：剥離が発生した。

(5-26) 表面光沢性

密着性評価と同様に硬化膜を作製し、温度40℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽中に24時間静置した後、膜の表面の光沢を目視で観察し、硬化膜の表面光沢性を下記基準により評価した。

○：光沢がある。

△：光の反射は確認できるが、曇りがみられる。

×：光の反射が確認できず、光沢がない。

(5-27) 除去性

密着性評価と同様にテストピース上に10mm×10mmの大きさの硬化膜を作製し、アセトンに浸漬した脱脂綿を5分間かぶせた後、脱脂綿を除去し、綿棒にて硬化膜を10回こすり、テストピースから硬化膜が剥離する状態を観察し、硬化膜の除去性を下記基準により評価した。

○：硬化膜が残留なく剥離した。

△：硬化膜は剥離したが、一部硬化膜が残留した。

×：硬化膜の大分部分が残留した。

[0092]

[表10]

		活性エネルギー線硬化性爪化粧品用組成物(質量%)								硬化性	密着性	表面硬度	表面光沢性	除去性
		光重合開始剤(A)等		単官能モノマー(E)		多官能モノマー又はオリゴマー(F)		その他成分(G)						
実施例	102	A-11	10	E-2 E-3 E-7	20 20 10	F-16	35	G-2	5	○	○	○	○	○
	103	A-20	10	E-3 E-14	20 20	F-3	45	G-2	5	◎	◎	○	○	○
	104	A-23	40	E-3 E-14	20 15	F-1	15	G-4	10	◎	◎	○	○	○
	105	A-32	20	E-2	25	F-3 F-10	30 20	G-2	5	○	○	○	○	○
	106	A-33	45	E-2 E-3 E-7	20 20 10	-	-	G-2	5	◎	◎	○	○	○
比較例	18	D-1	10	E-2 E-3 E-7	20 20 10	F-16	35	G-2	5	△	△	×	△	△
	17	D-5	20	E-2	25	F-3 F-10	30 20	G-2	5	△	○	△	×	×

[0093] 実施例107～112と比較例18、19

得られた光重合開始剤(A)と公知の光重合開始剤(D)を用い、表11に示す比例で単官能モノマー(E)、多官能モノマー又はオリゴマー(F)及びその他の成分(G)を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物を調製した。得られた歯科用材料組成物を用いて、溶解性(分散性)、保存安定性、硬化性(前記(5-2)の酸素阻害なし条件下の硬化性評価と同様な方法、LED405nm)を評価し、又得られた硬化物の硬度、表面平滑性、接着強度を下記基準により評価し、結果を表11に示す。

(5-28) 溶解性(分散性)

硬化性歯科用材料組成物の状態を目視で観察し、溶解性又は分散性を下記基準により評価した。

- ：組成物は均一な状態であった。
- △：組成物はわずかに不均一な状態が見られた。
- ×：組成物は不均一な状態であった。

(5-29) 保存安定性

硬化性歯科用材料組成物を遮光性スクリー管に入れ、蓋を閉め、40℃

で1ヶ月及び80℃で2週間の2条件で保管した。保管後の組成物の溶解又は分散状態を確認し、組成物の保存安定性を下記基準により評価した。

○：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の2条件は共に保管後の状態変化がなかった。

△：40℃で1ヶ月又は80℃で2週間の何れか一条件において保管後の状態変化が確認された。

×：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の2条件は共に保管後の状態変化が確認された。

(5-30) 硬度

硬化性評価で得られた硬化体の表面をバフ研磨し、松沢精機製微小硬度計で10g、20秒荷重でヌープ硬度を温度23℃で測定し、硬化物の硬度を下記基準により評価した。

◎：ヌープ硬度は200KHN以上（永久歯エナメル質相当）。

○：ヌープ硬度は70KHN以上、200KHN未満（象牙質相当）。

△：ヌープ硬度は70KHN未満。

×：硬化しなかったため、測定はできなかった。

(5-31) 表面平滑性

硬化性評価で得られた硬化物の表面平滑性や光沢を目視で観察し、下記基準により評価した。

◎：表面が平滑で、光沢がある。

○：表面がほぼ平滑で、うっすらと曇り又は僅かな凹凸が見られる。

△：表面が全体的に曇っており、凹凸や粒状なものが多少確認される。

×：表面が全体的に曇って、粒状なものに覆われている。

(5-32) 接着強度

牛下額前歯を注水下でNo. 1000の耐水研磨紙で研磨し、平坦な接着用象牙質面を削り出し、圧縮空気を10秒間吹き付けて乾燥させ、直径3mmの穴の空いたテープを貼り付け、被着面を設定した。その後、公知の方法（特開2010-208964に記載方法を参考）により、接着試験片を作

成した。接着試験片は37℃水中に24時間浸漬後、インストロン万能試験機（クロスヘッドスピード速度2mm/min）で引張接着強度を測定することでエナメル質と象牙質への接着力とし、接着強度を下記基準により評価した。

- ◎：エナメル質と象牙質の接着強度は共に20Mpa以上。
- ：エナメル質と象牙質の接着強度はいずれか1個だけ20Mpa以上。
- △：エナメル質と象牙質の接着強度は共に7Mpa以上。
- ×：エナメル質と象牙質の接着強度はいずれも7Mpa未満。

[0094] [表11]

	活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物(質量%)								溶解性 (分散性)	保存 安定性	硬化 性	硬度	表面 平滑 性	接着 強度	
	光重合開始 剤(A)等		単官能 モノマー(E)		多官能モノマー又 はオリゴマー(F)		その他 成分(G)								
実施例	107	A-16	20	E-10 E-11 E-15	30 10 5	F-12	25	G-4	10	○	○	◎	◎	○	◎
	108	A-17	10	E-10 E-14	30 10	F-16	40	G-6	10	○	○	○	○	◎	○
	109	A-20 A-22	5 5	E-1	20	F-8 F-17	30 30	G-8	10	○	○	○	◎	○	○
	110	A-23	30	E-3 E-13	15 10	F-14	30	G-4 G-6	5 10	○	○	◎	◎	◎	○
	111	A-24	30	E-1 E-15	30 5	F-12	30	G-8	5	○	○	◎	○	○	◎
	112	A-25	10	E-8 E-11 E-15	35 10 10	F-13	30	G-4	5	○	○	◎	◎	○	◎
比較例	18	D-5	10	E-1	20	F-8 F-17	30 30	G-8	10	×	×	△	△	×	△
	19	D-6	10	E-8 E-11 E-15	35 10 10	F-13	30	G-4	5	△	△	△	○	△	○

[0095] 実施例113～118と比較例20、21

得られた光重合開始剤（A）と公知の光重合開始剤（D）を用い、表12に示す比例で多官能モノマー又はオリゴマー（F）、その他の成分（G）及び有機溶剤（H）を計量し、25℃で30分間混合し、活性エネルギー線硬化性感光性組成物を調製した。得られた感光性組成物を用いて、実施例113～115、比較例20は下記（5-33）感光性樹脂の製造1にて、実施例116～118、比較例21は下記（5-34）感光性樹脂の製造2にて、評価用感光性樹脂を作製し、感光性組成物の感度、パターン形成性と保存安定性を評価し、結果を表12に示す。

(5-33) 感光性樹脂の製造 1

実施例 113～115 と比較例 20 の活性エネルギー線硬化性感光性組成物を用いて、回転塗布機により PET フィルム (E5100、コロナ処理面) に膜厚 15 μm となるように塗布し、80°C のオーブンで 3 分間乾燥させた。その後、ネガ型フォトマスクを用い、紫外線を 3 分間照射 (波長 405 nm、照度 0.5 mW/cm^2 、積算光量 90 mJ/cm^2) した。次に、ネガ型フォトマスクを取り除き、シクロペンタノンを用いて未露光部分の除去を行い、評価用感光性樹脂硬化物とした。

(5-34) 感光性樹脂の製造 2

実施例 116～118 と比較例 21 の活性エネルギー線硬化性感光性組成物を用いて、回転塗布機により PET フィルム (E5100、コロナ処理面) に膜厚 15 μm となるように塗布し、40°C のオーブンで 30 分間乾燥させた。その後、ネガ型フォトマスクを用い、紫外線を 3 分間照射 (波長 405 nm、照度 0.5 mW/cm^2 、積算光量 90 mJ/cm^2) した後、ネガ型フォトマスクを取り除き、シクロペンタノンを用いて未露光部分の除去を行った。次に、130°C のオーブンで 30 分間の熱処理を実施し、評価用感光性樹脂とした。

(5-35) 感度

得られた評価用感光性樹脂を手で触って、べたつきや未硬化成分の有無を確認し、感光性組成物の硬化性を下記基準により評価した。

◎ : べたつきが全くない。

○ : 若干のべたつきがあるが、表面に指の跡が残らない。

△ : べとつきがあり、表面に指の跡が残る。

× : べとつきがひどく、表面に指が貼りつく。

(5-36) パターン形成性

評価用感光性樹脂のパターン形成性を下記基準により評価した。

◎ : パターンに歪みが無くエッジ部分の欠けが認められない。

○ : パターンに歪みが無くエッジ部分の欠けが僅かに認められる。

△：パターンに歪みが無くエッジ部分の欠けが認められる。

×：パターンに歪みがある。

(5-37) 保存安定性

得られた評価用感光性樹脂を温度40℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽中に168時間静置し、試験片表面のブリードアウトの有無を目視で観察し、保存安定性を下記基準により評価した。ブリードアウトが少ない程、保存安定性が高い。

◎：ブリードアウトが全く認められない。

○：ブリードアウトが僅かに認められる。

×：ブリードアウトが激しく認められる。

[0096] [表12]

		活性エネルギー線硬化性 感光性組成物(質量%)								感 度	パ タ ー ン 形 成 性	保 存 安 定 性
		光重合開始剤 (A)等		多官能モノマー又 はオリゴマー(F)		その他 成分(G)		有機溶剤 (H)				
実 施 例	113	A-8	20	F-15	25	G-9 G-10	20 5	H-4	30	○	○	○
	114	A-16	10	F-11	35	G-9 G-10	19 1	H-3	35	○	○	◎
	115	A-20	5	F-9	20	G-9 G-10	10 5	H-2	60	◎	◎	◎
	116	A-23	50	-	-	G-9	10	H-2	40	◎	○	◎
	117	A-26	15	F-7	25	G-9	5	H-1	55	○	○	◎
	118	A-31	30	F-7	15	G-9	20	H-1 H-2	20 15	◎	◎	○
比 較 例	20	D-2	10	F-9	15	G-9 G-10	10 5	H-2	60	○	△	×
	21	D-15	15	F-7	25	G-9	5	H-1	55	○	○	×

[0097] 表4～表12の結果から明らかなように、本開示の光重合開始剤(A) (実施例1～33)は汎用の単官能モノマーや多官能モノマー又はオリゴマーとの相溶性が良好であり、短波長から長波長まで様々な活性エネルギー線に対する光開始性が高く、それを含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化性が高かった。得られたる硬化性組成物も硬化物も、透明性に優れた。又、光重合開始剤(A)は、酸素により阻害影響を受けにくく、空気中の長波長光線による開始反応も光重合反応も十分な速度で進行することができる。光重合開始剤(A)を含有硬化性組成物(実施例34～72)は、酸素遮断下もしくは空気中で長波長光線照射においても高い硬化性を有した。又各種

用途向けに調整した活性エネルギー線硬化性組成物（実施例 73～118）は、硬化後の各種形態の硬化物は良好な密着性や粘着性、接着性を示し、又硬度や強度など高い物性を有する。更に、硬化して得られる硬化物の臭気、ブリードアウト、アウトガス、経時的黄変や劣化等が極めて少なく、得られた硬化物の耐黄変性や耐水性、耐久性、耐熱性、封止性が高かった。これに対して、公知の光重合開始剤を含む組成物（比較例 1～21）は、長波長光線に対する硬化性が低く、得られた硬化物の密着性や粘着性、接着性や硬度や強度等の物性が低く、又耐黄変性、耐水性、耐久性、耐熱性が低なった。従って、本開示の光重合開始剤及びそれを含有する活性エネルギー線硬化性組成物が様々な用途に好適に使用できる。

[0098] 本開示は、以下の内容を含有する。

（1）分子内に一つ以上のベンゾフェノ基と一つ以上のヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の 5 員環以上の環状置換基を有し、少なくとも一つ以上のベンゾフェノ基のアリール基の一つ以上の炭素原子にカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基を介して、ヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の 5 員環以上の環状置換基一つ以上結合する光重合開始剤。

（2）分子内に一つ以上の（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリール基、（メタ）アリールエーテル基、スチリル基とマレイミド基から選択される 1 種以上のエチレン性不飽和基を一つ以上有する前記（1）に記載の光重合開始剤。

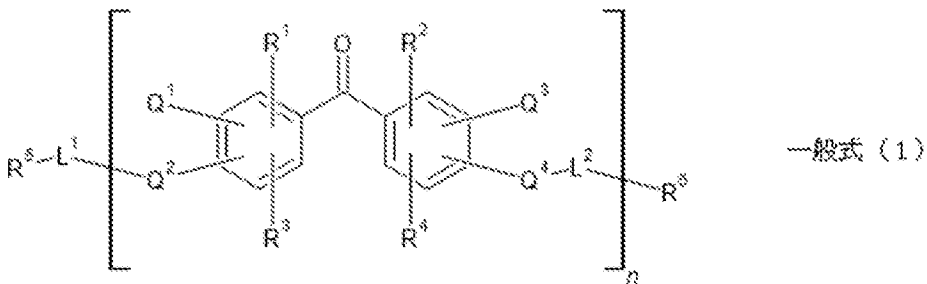
（3）環状置換基はピペリジン基、ピロリジン基、ピペラジン基、ピリジン基、モルフォリン基、テトラヒドロフラン基、ヒドロフラン基、クラウンエーテル基、テトラヒドロチオピラン基から選択される 1 種以上の基である前記（1）又は（2）に記載の光重合開始剤。

（4）環状置換基はピペリジン基、ピロリジン基、ピペラジン基、ピリジン基、モルフォリン基、テトラヒドロフラン基、ヒドロフラン基、クラウンエーテル基、テトラヒドロチオピラン基から選択される 1 種以上の基である請

求項 1 又は 2 に記載の光重合開始剤。

分子内に一つ以上のウレタン基、ウレア基、エステル基、チオエステル基、アミド基とイミド基から選択される 1 種以上の基を有する請求項 1～3 のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

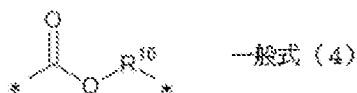
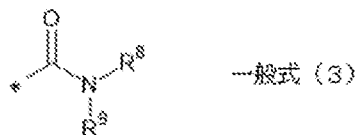
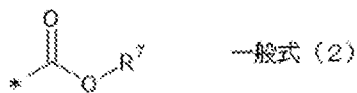
(5) 一般式 (1) で表される構造を有する前記 (1)～(4) のいずれか一項に記載の光重合開始剤。

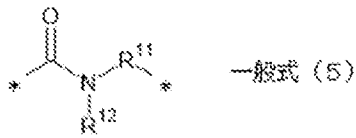


(式中、 Q^1 、 Q^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は、一般式 (2) あるいは一般式 (3) で表される一価の有機基であり、 Q^1 、 Q^3 のいずれか一つ以上はヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の 5 員環以上の環状置換基を一つ以上有する一価の有機基であり、

Q^2 、 Q^4 はそれぞれ独立して、一般式 (4) あるいは一般式 (5) で表される二価の有機基であり、

L^1 、 L^2 はそれぞれ独立して、直接結合又は、ウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基とイミド基のいずれか 1 種以上の基を含む二価の有機基である。又、 $Q^2-L^1-R^5$ と $Q^4-L^2-R^6$ は水素原子であってもよいが、これらは Q^1 、 Q^3 と合わせて同時に水素原子である場合を除き、





$R^1 \sim R^9$ 、 R^{12} それぞれ独立して、水素原子又は、一つ以上の水素原子が水酸基、アミン基、チオール基又はハロゲン基に置換されてもよく、一つ以上の炭素原子がエーテル基、アミノ基、チオエーテル基又はチオエステル基に置換されてもよい炭素数1～36の鎖状又は環状、飽和又の不飽和の一価の炭化水素基を表し、

R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立して、直接結合又は、一つ以上の水素原子が水酸基、アミン基、チオール基又はハロゲン基に置換されてもよく、一つ以上の炭素原子がエーテル基、アミノ基、チオエーテル基又はチオエステル基に置換されてもよい炭素数1～36の鎖状又は環状、飽和又の不飽和の二価の炭化水素基を表し、

R^8 及び R^9 はそれらを担持する窒素原子と一緒になり5員環～7員環の環状置換基の構造を形成してもよく、又同時に水素原子である場合を除き、

R^{10} 、 R^{11} はそれらを担持する窒素原子と一緒になり5員環～7員環の環状置換基の構造を形成してもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のいずれか一つ以上はヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を有し、

n は1～100の整数である。))

(6) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

(7) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物。

(8) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

(9) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物。

(10) 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物。

(11) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性封止材組成物。

(12) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性インクジェットインク。

(13) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク。

(14) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物。

(15) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物。

(16) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性感光性組成物。

(17) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性ハイドロゲル組成物

(18) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性眼内インプラント用材料組成物

(19) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性皮膚用粘着剤組成物

(20) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性生体用接着剤組成物

(21) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性自動車塗料補修用組成物

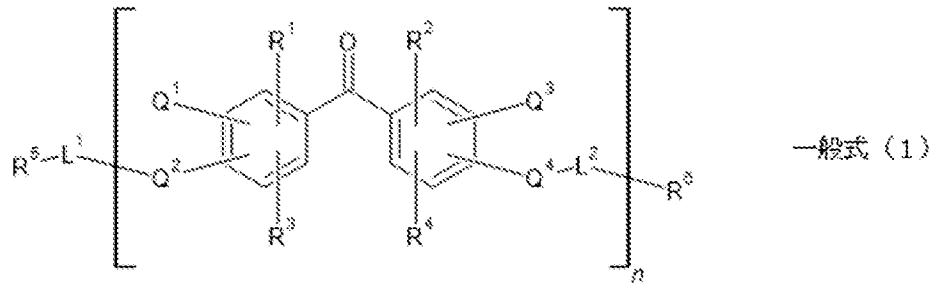
産業上利用可能性

[0099] 以上説明してきたように、本開示の光重合開始剤(A)は高い光開始性を有し、波長360nm～420nmまでのUV-LEDランプ等、多種多様な波長の光源を用いることができ、酸素存在下での光重合の開始と活性エネ

ルギー線の硬化反応を行うことができる。又、光開始反応と光重合反応（硬化）における分解物の発生を有さず、安全性が高く、得られる硬化物の臭気、ブリードアウト、経時的黄変や劣化等が極めて少なく、特にエチレン性不飽和基を有する場合、光重合開始剤が硬化後の硬化物の構成単位となり、良好な物性、耐久性を有する硬化物が得られる。本発明の一光重合開始剤は種々の不飽和基含有化合物と組み合わせることにより様々な用途に対応する活性エネルギー線硬化性組成物を製造することができ、高い密着性や表面硬度、耐黄変性、耐水性等の種々の物性を付与することが可能であり、活性エネルギー線硬化性組成物、活性エネルギー線硬化性インク組成物、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物、活性エネルギー線硬化性封止材組成物、活性エネルギー線硬化性インクジェットインク組成物、活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物、活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物、活性エネルギー線硬化性歯科用組成物、活性エネルギー線硬化型感光性組成物、活性エネルギー線硬化性ハイドロゲル組成物、活性エネルギー線硬化性眼内インプラント用材料組成物、活性エネルギー線硬化性皮膚用粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化性生体用接着剤組成物、活性エネルギー線硬化性自動車塗料補修用組成物等として好適に使用できる。

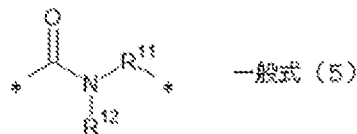
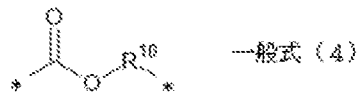
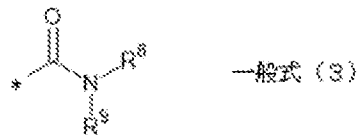
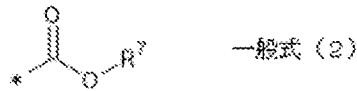
請求の範囲

- [請求項1] 分子内に一つ以上のベンゾフェノ基と一つ以上のヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を有し、少なくとも一つ以上のベンゾフェノ基のアリール基の一つ以上の炭素原子にカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基を介して、ヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基一つ以上結合する光重合開始剤。
- [請求項2] 分子内に一つ以上の(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリール基、(メタ)アリールエーテル基、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上のエチレン性不飽和基を一つ以上有する請求項1に記載の光重合開始剤。
- [請求項3] 環状置換基はピペリジン基、ピロリジン基、ピペラジン基、ピリジン基、モルフォリン基、テトラヒドロフラン基、ヒドロフラン基、クラウンエーテル基、テトラヒドロチオピラン基から選択される1種以上の基である請求項1又は2に記載の光重合開始剤。
- [請求項4] 分子内に一つ以上のウレタン基、ウレア基、エステル基、チオエステル基、アミド基とイミド基から選択される1種以上の基を有する請求項1～3のいずれか一項に記載の光重合開始剤。
- [請求項5] 一般式(1)で表される構造を有する請求項1～4のいずれか一項に記載の光重合開始剤。
(式中、 Q^1 、 Q^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は、一般式(2)あるいは一般式(3)で表される一価の有機基であり、 Q^1 、 Q^3 のいずれか一つ以上はヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を一つ以上有する一価の有機基であり、



Q^2 、 Q^4 はそれぞれ独立して、一般式 (4) あるいは一般式 (5) で表される二価の有機基であり、

L^1 、 L^2 はそれぞれ独立して、直接結合又は、ウレタン基、ウレア基、エステル基、アミド基とイミド基のいずれか1種以上の基を含む二価の有機基である。又、 $Q^2-L^1-R^5$ と $Q^4-L^2-R^6$ は水素原子であってもよいが、これらは Q^1 、 Q^3 と合わせて同時に水素原子である場合を除き、



$R^1 \sim R^9$ 、 R^{12} それぞれ独立して、水素原子又は、一つ以上の水素原子が水酸基、アミン基、チオール基又はハロゲン基に置換されてもよく、一つ以上の炭素原子がエーテル基、アミノ基、チオエーテル基又はチオエステル基に置換されてもよい炭素数1～36の鎖状又は環状、飽和又の不飽和の一価の炭化水素基を表し、

R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立して、直接結合又は、一つ以上の水素原子が水酸基、アミン基、チオール基又はハロゲン基に置換されてもよ

く、一つ以上の炭素原子がエーテル基、アミノ基、チオエーテル基又はチオエステル基に置換されてもよい炭素数1～36の鎖状又は環状、飽和又は不飽和の二価の炭化水素基を表し、

R⁸及びR⁹はそれらを担持する窒素原子と一緒になり5員環～7員環の環状置換基の構造を形成してもよく、又同時に水素原子である場合を除き、

R¹⁰、R¹¹はそれらを担持する窒素原子と一緒になり5員環～7員環の環状置換基の構造を形成してもよく、

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²のいずれか一つ以上はヘテロ原子を有する飽和又は不飽和の5員環以上の環状置換基を有し、

nは1～100の整数である。)

- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物。
- [請求項10] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング剤組成物。
- [請求項11] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性封止材組成物。
- [請求項12] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性インクジェットインク。
- [請求項13] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク。

- [請求項14] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性爪化粧品組成物。
- [請求項15] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性歯科用材料組成物。
- [請求項16] 請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性感光性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/037865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08F 2/50</i>(2006.01)i; <i>A61K 6/62</i>(2020.01)i; <i>A61K 8/37</i>(2006.01)i; <i>A61Q 3/02</i>(2006.01)i; <i>B33Y 70/00</i>(2020.01)i; <i>B33Y 80/00</i>(2015.01)i; <i>C08G 18/30</i>(2006.01)i; <i>C08G 18/42</i>(2006.01)i; <i>C08G 18/60</i>(2006.01)i; <i>C09D 11/30</i>(2014.01)i FI: C08F2/50; A61K6/62; A61K8/37; A61Q3/02; B33Y70/00; B33Y80/00; C08G18/30; C08G18/42 008; C08G18/60; C09D11/30</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F2/50; A61K6/62; A61K8/37; A61Q3/02; B33Y70/00; B33Y80/00; C08G18/30; C08G18/42; C08G18/60; C09D11/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CN 111138290 A (SHANXI UNIVERSITY) 12 May 2020 (2020-05-12) claims, examples	1, 4-16 2-3
X A	CN 103926794 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 16 July 2014 (2014-07-16) claims, paragraph [0028]	1, 3-16 2
A	CN 111205203 A (SHANXI UNIVERSITY) 29 May 2020 (2020-05-29) claims, examples	1-16
P, A	WO 2023/074620 A1 (KJ CHEMICALS CORP) 04 May 2023 (2023-05-04) claims, examples	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 13 December 2023		Date of mailing of the international search report 26 December 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/037865

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111138290 A	12 May 2020	(Family: none)	
CN 103926794 A	16 July 2014	(Family: none)	
CN 111205203 A	29 May 2020	(Family: none)	
WO 2023/074620 A1	04 May 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 2/50(2006.01)i; A61K 6/62(2020.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61Q 3/02(2006.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i; C08G 18/30(2006.01)i; C08G 18/42(2006.01)i; C08G 18/60(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i FI: C08F2/50; A61K6/62; A61K8/37; A61Q3/02; B33Y70/00; B33Y80/00; C08G18/30; C08G18/42 008; C08G18/60; C09D11/30</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F2/50; A61K6/62; A61K8/37; A61Q3/02; B33Y70/00; B33Y80/00; C08G18/30; C08G18/42; C08G18/60; C09D11/30</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 111138290 A (SHANXI UNIVERSITY) 12.05.2020 (2020 - 05 - 12) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1, 4-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103926794 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 16.07.2014 (2014 - 07 - 16) 特許請求の範囲、[0028]</td> <td>1, 3-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111205203 A (SHANXI UNIVERSITY) 29.05.2020 (2020 - 05 - 29) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2023/074620 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 04.05.2023 (2023 - 05 - 04) 請求の範囲、実施例</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	CN 111138290 A (SHANXI UNIVERSITY) 12.05.2020 (2020 - 05 - 12) 特許請求の範囲、実施例	1, 4-16	A		2-3	X	CN 103926794 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 16.07.2014 (2014 - 07 - 16) 特許請求の範囲、[0028]	1, 3-16	A		2	A	CN 111205203 A (SHANXI UNIVERSITY) 29.05.2020 (2020 - 05 - 29) 特許請求の範囲、実施例	1-16	P, A	WO 2023/074620 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 04.05.2023 (2023 - 05 - 04) 請求の範囲、実施例	1-16
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	CN 111138290 A (SHANXI UNIVERSITY) 12.05.2020 (2020 - 05 - 12) 特許請求の範囲、実施例	1, 4-16																					
A		2-3																					
X	CN 103926794 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 16.07.2014 (2014 - 07 - 16) 特許請求の範囲、[0028]	1, 3-16																					
A		2																					
A	CN 111205203 A (SHANXI UNIVERSITY) 29.05.2020 (2020 - 05 - 29) 特許請求の範囲、実施例	1-16																					
P, A	WO 2023/074620 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 04.05.2023 (2023 - 05 - 04) 請求の範囲、実施例	1-16																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13. 12. 2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26. 12. 2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保田 葵 4J 2670</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/037865

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 111138290 A	12.05.2020	(ファミリーなし)	
CN 103926794 A	16.07.2014	(ファミリーなし)	
CN 111205203 A	29.05.2020	(ファミリーなし)	
WO 2023/074620 A1	04.05.2023	(ファミリーなし)	