

(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
2020年12月17日(17.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/250736 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 222/32 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/021629

(22) 国際出願日: 2020年6月1日(01.06.2020)

(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 2019-108738 2019年6月11日(11.06.2019) JP

(71) 出願人: 学校法人東京理科大学(TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 Tokyo (JP). 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 有光晃二(ARIMITSU, Koji); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 大房一樹(OFUSA, Kazuki); 〒4550026 愛知県名古屋市

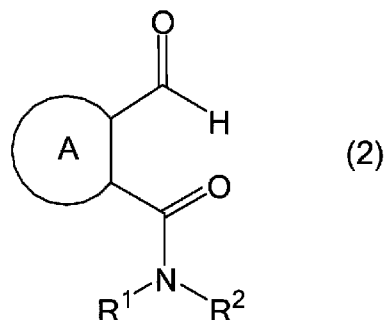
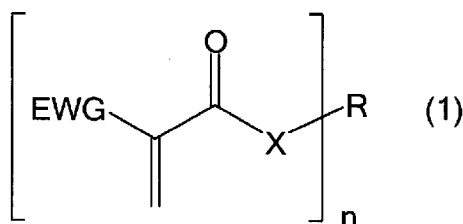
市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 大村 健人(OOMURA, Kento); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(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, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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.

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型組成物



(57) Abstract: The present invention relates to an active energy ray-curable composition that includes a component (A): an anionic polymerizable compound containing a compound in which EWG has a cyano group in general formula (1) which is component (A1) and a compound in which EWG has an ester group in general formula (1) which is component (A2) (in the formula, EWG represents an electron-withdrawing group, X represents a single bond or an oxygen atom (-O-), R represents an n-valent organic group, and n represents an integer of 1-6. When n is an integer of 2-6, EWG and X each may be the same or different. When n is 1, EWG and R may bond.) and a component (B): a compound (photobase generator) represented by general formula (2) (in the formula, ring A represents an optionally substituted aromatic ring or an optionally substituted heteroaromatic ring, R1 and R2 are the same or different and represent a hydrogen atom or an alkyl group, R1 and R2 may bond to each other and form a ring together with adjacent nitrogen atoms, and said ring may be substituted.).

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、（A）成分：（A 1）成分である一般式（1）において、EWGがシアノ基を有する化合物、及び、（A 2）成分である一般式（1）において、EWGがエステル基を有する化合物を含有するアニオン重合性化合物（式中、EWGは電子吸引性基を、Xは単結合又は酸素原子（-O-）を、Rはn個の有機基を、nは1～6の整数を示す。nが2～6の整数のとき、EWG及びXはそれぞれ同一又は異なってもよい。nが1のとき、EWG及びRは結合していてもよい。）及び（B）成分：一般式（2）（式中、環Aは、置換基を有していてもよい芳香環又は置換基を有していてもよいヘテロ芳香環を示し、R 1及びR 2は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示し、R 1及びR 2は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。）で表される化合物（光塩基発生剤）を含む活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化型組成物

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

背景技術

[0002] 活性エネルギー線硬化型組成物は、接着剤、コーティング剤、封止剤、賦形剤等の用途に広く用いられている。活性エネルギー線硬化型組成物を用いた光重合反応は、重合時に発生する活性種により、ラジカル重合、カチオン重合、及びアニオン重合の３種類に分類される。

[0003] ラジカル重合は、光ラジカル開始剤に光照射して得られるラジカル活性種を用いてラジカル重合性化合物を重合させるものであるが、酸素によりラジカルが失活するため重合が阻害されてしまい、空気に触れている箇所が硬化不十分になるという問題がある。また、カチオン重合は、光酸発生剤に光照射して得られる強酸を触媒としてカチオン重合性化合物を重合させるものであるが、酸素による重合阻害はないものの、発生する強酸による金属基板等の腐食が問題となる。一方、アニオン重合は、光塩基発生剤に光照射して得られる塩基を触媒としてアニオン重合性化合物を重合反応させるものであり、ラジカル重合のような酸素による重合阻害、及びカチオン重合のような腐食の問題がないため注目されている。

[0004] 特許文献１には、アニオン重合に用いる光塩基発生剤として、カルボン酸と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、イミダゾール類、グアニジン類等とからなるカルボン酸塩を用いることが記載されている。また、該光塩基発生剤とエポキシ型化合物とを含む感光性樹脂組成物の膜に光照射及び加熱処理することで硬化反応（架橋反応）が進行することが記載されている。しかし、該光塩基発生剤は、光の作用により塩基を生成すると同時に炭酸ガスも発生するため、感光性樹脂組成物の製膜後に光照射により気泡が生じ硬化膜に凹凸が生じる等の問題があった。

[0005] 特許文献2には、カルボン酸と塩基性化合物との塩からなる光塩基発生剤、及びアニオン重合性化合物を含有する活性光線硬化組成物において、照射前の該組成物の保存安定性を向上させるために、光又は熱により酸の機能を失う酸を添加することが記載されている。

[0006] 特許文献3には、2-シアノアクリレートとカルバメート基を有する光潜在性塩基 (photolatent base) とを含む組成物が記載されており、UV照射によりシアノアクリレートの硬化が促進されることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-080032号公報（特許第5561693号明細書）

特許文献2：特開2013-216728号公報（特許第6008166号明細書）

特許文献3：国際公開第2017/151711号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1及び2では、活性エネルギー線を照射した際に高い感度を示す活性エネルギー線硬化型組成物を得ることは十分に検討されていない。特許文献1及び2に記載されている活性エネルギー線硬化型組成物は、感度が低いという問題がある。

[0009] また、特許文献3に記載の活性エネルギー線硬化型組成物は、アニオン重合性モノマーとして、アニオン重合性が良好な2-シアノアクリレートが記載されているが、ガラス転移点が低く、当該2-シアノアクリレートを用いた活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させて得た硬化物は、耐熱性が劣るという問題がある。

[0010] また、耐熱性を改善するために、硬化物に耐熱性を付与することができるアニオン重合性モノマーを用いることが考えられるが、このようなアニオン重合性モノマーは、活性エネルギー線を照射した際の感度が低いという問題がある。また、アニオン重合性が高いアニオン重合性モノマーと、上述の硬

化物に高い耐熱性を付与することができるアニオン重合性モノマーとを併用することも考えられるが、硬化物に耐熱性を付与することができるアニオン重合性モノマーは、2-シアノアクリレートのようなシアノアクリレート化合物との共重合性が低いため、活性エネルギー線硬化型組成物が硬化して形成される硬化物に耐熱性を十分に付与することができないという問題がある。

[0011] 以上の点に鑑み、本発明は、活性エネルギー線を照射した際に高い感度を示し、且つ、活性エネルギー線の照射により形成された硬化物が、高い耐熱性を示す活性エネルギー線硬化型組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

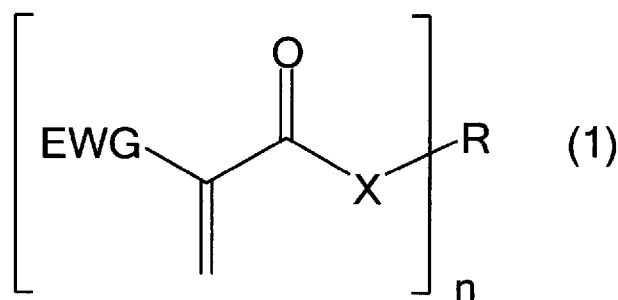
[0012] 本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討を行ったところ、特定の構造を有する(A1)成分及び(A2)成分を含有するアニオン重合性化合物と、光塩基発生剤として一般式(2)で表される化合物とを含む活性エネルギー線硬化型組成物が、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち、本発明は、下記に示す活性エネルギー線硬化型組成物及びその製造方法を提供する。

1. 下記(A)成分及び(B)成分を含む活性エネルギー線硬化型組成物。

(A)成分：(A1)成分である、下記一般式(1)において、EWGがシアノ基を有する化合物、及び、(A2)成分である、下記一般式(1)において、EWGがエステル基を有する化合物を含有するアニオン重合性化合物

[0014] [化1]

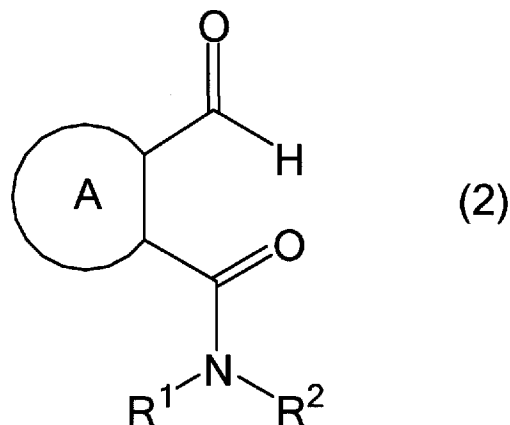


[0015] (式中、EWGは電子吸引性基を示し、Xは単結合、又は酸素原子(—O—

）を示し、Rはn価の有機基を示し、nは1～6の整数を示す。nが2～6の整数のとき、EWG及びXはそれぞれ同一又は異なってもよい。nが1のとき、EWG及びRは結合していてもよい。）；

(B) 成分：一般式(2)

[0016] [化2]



[0017] (式中、環Aは、置換基を有していてもよい芳香環又は置換基を有していてもよいヘテロ芳香環を示し、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。)

で表される化合物(光塩基発生剤)

2. 前記(A)成分における前記(A1)成分は、一般式(1)において、Xが酸素原子である、項1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

3. 前記(A)成分における前記(A1)成分は、一般式(1)において、nが1であり、Rで示される1価の有機基が、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である、項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

4. 前記(A)成分における前記(A1)成分は、アルキルシアノアクリレート化合物である、項1～3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

5. 前記(A)成分における前記(A2)成分は、一般式(1)において、Xが酸素原子である、項1～4のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型

組成物。

6. 前記(A)成分における前記(A2)成分は、一般式(1)において、 n が1であり、 R で示される1価の有機基が、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である、項1～5のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

7. 前記(A)成分における前記(A2)成分は、ジアルキルメチレンマロネート化合物である、項1～6のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

8. 一般式(2)において、環Aが、置換基を有していてもよいベンゼン環である、項1～7のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

9. 一般式(2)において、 R^1 及び R^2 が同一又は異なって、アルキル基である、或いは、 R^1 及び R^2 が互いに結合して隣接する窒素原子と共に、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン環からなる群より選ばれる1種の環を形成しており、該環は置換基を有していてもよい、項1～8のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

10. コーティング剤、印刷インキ、フォトレジスト、接着剤、又は封止剤の用途に用いられる、項1～9のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

11. 前記(A)成分及び前記(B)成分を混合する工程を含む、項1～10のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法。

12. 下記(A)成分及び(B)成分を含む活性エネルギー線硬化型組成物に、活性エネルギー線を照射することを特徴とする、硬化物の製造方法。

(A)成分：(A1)成分である、前記一般式(1)において、EWGがシアノ基を有する化合物、及び、(A2)成分である、前記一般式(1)において、EWGがエステル基を有する化合物を含有するアニオン重合性化合物

(B)成分：前記一般式(2)で表される化合物(光塩基発生剤)

発明の効果

[0018] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、(A)成分として、活性エネルギー線を照射した際に活性エネルギー線硬化型組成物に高い感度を付与する(A1)成分と、活性エネルギー線の照射により形成された硬化物に、耐熱性を付与することができる(A2)成分とを含み、且つ、(B)成分として、光塩基発生剤である一般式(2)で表される化合物を含んでおり、(A1)成分と(A2)成分とが共重合性に優れているため、活性エネルギー線を照射した際に高い感度を示し、且つ、活性エネルギー線硬化型組成物が硬化して形成される硬化物に高い耐熱性を付与することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1及び比較例1の組成物に対して、熱重量分析を行って加熱時の重量減少を測定し、活性エネルギー線硬化型組成物における加熱温度と重量との関係を明らかにしたグラフである。横軸は温度を表し、縦軸は残存重量(%)を示す。残存重量が大きければ、耐熱性が良好であることを意味する。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0021] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、特定の構造を有する(A1)成分及び(A2)成分を含有するアニオン重合性化合物と、光塩基発生剤として一般式(2)で表される化合物とを含む。

[0022] 上記構成を備える本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、活性エネルギー線を照射した際に活性エネルギー線硬化型組成物に高い感度を付与する(A1)成分と、活性エネルギー線の照射により形成された硬化物に、耐熱性を付与することができる(A2)成分とを含有しており、且つ、これらが共重合性に優れているため、活性エネルギー線硬化型組成物が高い感度を示すことができ、且つ、活性エネルギー線硬化型組成物が硬化して形成された硬化物が、優れた耐熱性を示すことができる。

[0023] また、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物では、上記(A1)成分及

び（A 2）成分を含む反応性の高いアニオン重合性化合物を用い、且つ、従来用いられているイオン対型の光塩基発生剤と異なり、非イオン対型の一般式（2）で表される光塩基発生剤を用いているため、活性エネルギー線照射前において該組成物の安定性が顕著に向上する。そのため、該組成物は、ゲル化等による粘度の上昇などがなく長期間一定の品質を保持できるため、その品質管理が容易となるとともに、ポットライフ及びオープンタイムの調節が極めて容易になる。

[0024] また、（B）成分は、活性エネルギー線照射により、速やかに強塩基のアミン化合物を生成するため、共存するアニオン重合性化合物の光重合反応性を促進することができる。

[0025] さらに、（B）成分は、活性エネルギー線照射により炭酸ガスの発生を伴わずに強塩基を発生させることができるため、高品質の硬化膜、成形体等を製造することができる。

[0026] 活性エネルギー線照射後に、（B）成分から生成する第3級アミンが、（A 1）成分及び（A 2）成分を含有するアニオン重合性化合物のアニオン重合反応を効果的に開始し、光が直接当たらない部分（遮蔽部）の硬化や、顔料やフィラーを高濃度に含み光が均一に当りにくい組成物の硬化が効率よく進行する。

[0027] （A）成分：アニオン重合性化合物

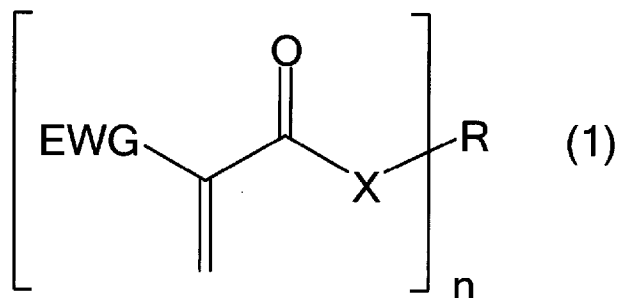
（A）成分として用いられるアニオン重合性化合物は、（A 1）成分及び（A 2）成分を含有する。

（A）成分は、下記一般式（1）で表されるアニオン重合性化合物である

。

[0028]

[化3]



[0029] (式中、EWGは電子吸引性基を示し、Xは単結合、又は酸素原子(—O—)を示し、Rはn価の有機基を示し、nは1～6の整数を示す。nが2～6の整数のとき、EWG及びXはそれぞれ同一又は異なってもよい。nが1のとき、EWG及びRは結合していてもよい。)

[0030] 一般式(1)で表わされる化合物は、1, 1-二置換型の二重活性化ビニル化合物であり、高い反応性を有している。

一般式(1)において、EWGで示される電子吸引性基は、(A1)成分ではシアノ基(—C≡N)を有しており、(A2)成分ではエステル基を有している。

[0031] エステル基としては、例えば、式： $\text{R}^3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ (式中、 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。)で表される基が挙げられる。

[0032] R^3 で示されるアルキル基としては、鎖状又は分岐のアルキル基が挙げられ、通常、炭素数1～20(以下、炭素数を「C」と表記する)のアルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、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、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、C1～C10のアルキル基であり、より好ましくはC1～C6のアルキル基であり、更に好ましくはC1～C3のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基又はエチル基であり、最も好ましくはエチル基である。

[0033] R^3 で示されるシクロアルキル基としては、通常、C3～C10のシクロア

ルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、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、シクロヘプチル基等が挙げられる。好ましくは、C 3～C 8のシクロアルキル基であり、より好ましくはC 3～C 6のシクロアルキル基である。

[0034] R³で示されるアリール基としては、単環又は2環以上が縮合したC 6～C 20アリール基が挙げられる。具体的には、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラニル基等が挙げられる。

[0035] R³で示されるアラルキル基としては、上記アルキル基上の1個の水素原子が上記アリール基で置換されてなる基が挙げられる。具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0036] Xは、単結合又は酸素原子（-O-）であり、（A 1）成分及び（A 2）成分において、好ましくは酸素原子（-O-）である。

[0037] Rはn価の炭化水素基を示し、nは1～6の整数を示す。nは1又は2が好ましい。

[0038] nが1の場合、Rで示される有機基としては、（A 1）成分及び（A 2）成分において、例えば、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基等の1価の基が挙げられる。これらの基は、本発明の効果を発揮できる範囲において置換基を有していてもよい。

[0039] アルキル基としては、鎖状又は分岐のアルキル基が挙げられ、通常、C 1～C 20のアルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、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、ドデシル基等が挙げられる。（A 1）成分では、アルキル基は、好ましくはC 1～C 10のアルキル基であり、より好ましくはC 6～C 10のアルキル基であり、更に好ましくはC 7～C 9のアルキル基であり、特に好ましくは2-オクチル基である。また、（A 2）成分では、アルキル基は、好ましくはC 1～C 10のアルキル基であり

、より好ましくはC 1～C 6のアルキル基であり、更に好ましくはC 1～C 3のアルキル基であり、特に好ましくはエチル基である。

[0040] アルコキシアルキル基としては、通常、C 1～C 10アルコキシC 2～C 10アルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、メトキシエチル基、2-（2-エトキシ）エトキシエチル基等が挙げられる。

[0041] シクロアルキル基としては、通常、C 3～C 10のシクロアルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、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、シクロヘプチル基等が挙げられる。好ましくは、C 3～C 8のシクロアルキル基であり、より好ましくはC 3～C 6のシクロアルキル基である。

[0042] アリール基としては、単環又は2環以上が縮合したC 6～C 20アリール基が挙げられる。具体的には、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラニル基等が挙げられる。

[0043] アラルキル基としては、上記アルキル基上の1個の水素原子が上記アリール基で置換されてなる基が挙げられる。具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0044] 上記のアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基等の1個の基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、アルコキシ基、エステル基、アシル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

[0045] nが2の場合、Rで示される有機基としては、例えば、アルキレン基、アルキレン-オキシアルキレン基、アルキレン-ポリ（オキシアルキレン）基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基等の2個の基が挙げられる。また、これらの基からなる群より選ばれる2以上の基が結合した2個の基であってもよい。これらの基は、本発明の効果を発揮できる範囲において置換基を有していてもよい。

[0046] アルキレン基としては、鎖状又は分岐のアルキレン基が挙げられ、通常、C 1～C 20のアルキレン基が挙げられる。好ましくは、C 1～C 10のアル

ルキレン基である。

[0047] アルキレンーオキシアルキレン基としては、通常、C 2～C 10アルキレンーオキシC 2～C 10アルキレン基が挙げられる。具体的には、例えば、エチレンーオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、プロピレンーオキシプロピレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等) が挙げられる。

[0048] アルキレンーポリ (オキシアルキレン) 基としては、通常、C 2～C 10アルキレンーポリ (オキシC 2～C 10アルキレン) 基が挙げられ、C 2～C 3アルキレンーポリ (オキシC 2～C 3アルキレン) 基が好ましい。また、オキシアルキレン単位の繰り返し数は、2～10が好ましく、2～6がより好ましい。具体的には、例えば、エチレンジ (オキシエチレン) 基、エチレントリ (オキシエチレン) 基、エチレンーテトラ (オキシエチレン) 基等のエチレンーポリ (オキシエチレン) 基；プロピレンジ (オキシプロピレン) 基、プロピレントリ (オキシプロピレン) 基、プロピレンーテトラ (オキシプロピレン) 基等のプロピレンーポリ (オキシプロピレン) 基等が挙げられる。

[0049] シクロアルキレン基としては、通常、C 3～C 10のシクロアルキレン基が挙げられる。

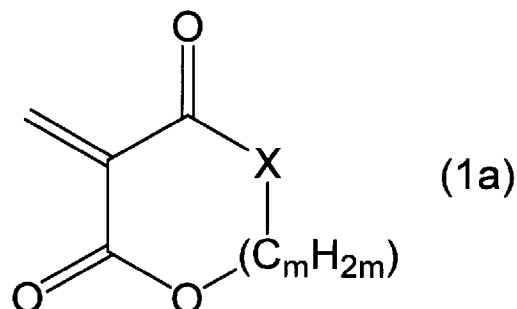
[0050] アリーレン基としては、単環又は2環以上が縮合した芳香環から2個の水素原子を除いた2価の基が挙げられる。具体的には、フェニレン基等が挙げられる。

[0051] 上記のアルキレン基、アルキレンーオキシアルキレン基、アルキレンーポリ (オキシアルキレン) 基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基等の2価の基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、アルコキシ基、エステル基、アシル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

[0052] 一般式 (1) において n が 1 のとき、EWG 及び R が結合した (A 2) 成分である化合物として、例えば、一般式 (1 a) :

[0053]

[化4]



[0054] (式中、 m は1～10の整数を示し、 X は前記に同じ。)

で表される化合物が挙げられる。

[0055] X は、好ましくは酸素原子(—O—)である。

[0056] m は、好ましくは1～6の整数であり、より好ましくは1～4の整数である。式： $-(C_mH_{2m})-$ で表される基として、例えば、メチレン基(— CH_2 —)、ジメチレン基(— CH_2CH_2 —)、1,1-ジメチルメチレン基(— $C(CH_3)_2$ —)、ブチレン基(— $CH_2CH_2CH_2CH_2$ —)等が挙げられる。

[0057] (A1)成分としては、一般式(1)において、EWGがシアノ基、及び X が酸素原子である化合物が好ましい。更に、(A1)成分としては、一般式(1)において、EWGがシアノ基、 X が酸素原子、 n が1であり、 R で示される1価の有機基が、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である化合物がより好ましく、 R がアルキル基である化合物が更に好ましい。

[0058] 上記(A1)成分の好ましい具体例としては、例えば、メチルシアノアクリレート(2-シアノアクリル酸メチル)、エチルシアノアクリレート(2-シアノアクリル酸エチル)、2-オクチルシアノアクリレート(2-シアノアクリル酸2-オクチル)等のアルキルシアノアクリレート化合物が挙げられ、これらの中でも、より一層アニオン重合性に優れるため、2-オクチルシアノアクリレートが好ましい。

[0059] (A2)成分としては、一般式(1)において、EWGがエステル基、 X が酸素原子である化合物が好ましい。更に、一般式(1)において、EWG

がエステル基、Xが酸素原子、nが1であり、Rで示される1価の有機基が、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である化合物がより好ましい。また、更に、一般式(1)において、EWGが $R^3O-C(=O)-$ (式中、 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基)で表されるエステル基、Xが酸素原子、nが1であり、Rで示される1価の有機基がアルキル基、シクロアルキル基である化合物が特に好ましい。

[0060] 上記(A2)成分の好ましい具体例としては、例えば、2-メチレンマロン酸ジメチル、2-メチレンマロン酸ジエチル、2-メチレンマロン酸ジブチル、2-メチレンマロン酸1-メチル-3-ヘキシル、2-メチレンマロン酸ジシクロヘキシル等のジアルキルメチレンマロネート化合物が挙げられ、これらの中でも、活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させて得られる硬化物の耐熱性がより一層向上するため、2-メチレンマロン酸ジエチルが好ましい。

[0061] 一般式(1)で表される化合物は、市販されているか、或いは、公知の方法により製造することができる。例えば、(A2)成分である2-メチレンマロン酸ジアルキル化合物の場合には、日本化学会誌No. 3, p596-598 (1972)、工業化学雑誌、第56巻、第11冊、p81-83 (1953)等の記載に従い又は準じて製造することができる。

[0062] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、上記(A)成分を含有していれば、それ以外の、他のアニオン重合性化合物を含有していてもよい。他のアニオン重合性化合物としては、一般式(1)において、EWGで示される電子吸引性基が、アシル基であるアニオン重合性化合物が挙げられる。

[0063] アシル基としては、例えば、式： $R^4-C(=O)-$ (式中、 R^4 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。)で表される基が挙げられる。

[0064] R^4 で示されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基は、上記の R^3 で示されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、

又はアラルキル基で挙げたものから選択することができる。

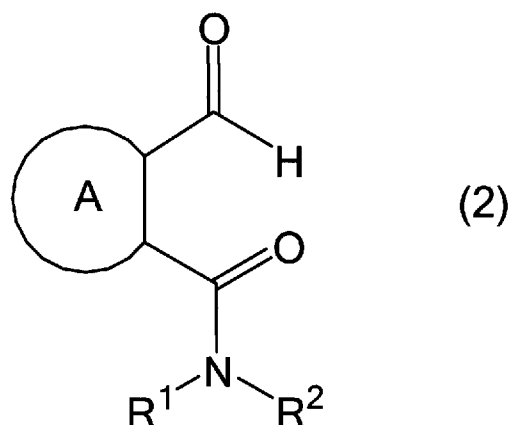
[0065] 上記他のアニオン重合性化合物において、EWG以外の記号は上記と同一である。

[0066] 上記他のアニオン重合性化合物としては、また、重合性エポキシ系化合物（例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等の2以上のグリシジル基を有する化合物等）等が挙げられる。

[0067] (B) 成分：光塩基発生剤

(B) 成分は、下記一般式(2)で表される化合物（光塩基発生剤）である。

[0068] [化5]

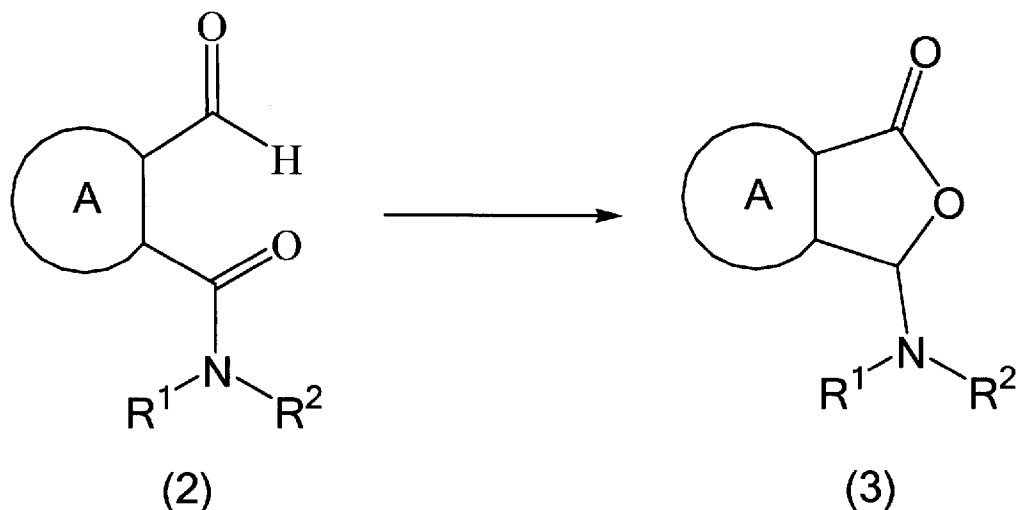


[0069] (式中、環Aは、置換基を有していてもよい芳香環又は置換基を有していてもよいヘテロ芳香環を示し、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。)

[0070] (B) 成分として用いられる、一般式(2)で表される化合物は光塩基発生剤として作用する。つまり、該化合物は、活性エネルギー線を照射することにより励起され、下記式に示す環化反応が進行して、一般式(3)で表されるアミン化合物（塩基）を生成し、一般式(1)で表されるアニオン重合性化合物の重合を開始させる。

[0071]

[化6]



[0072] (式中、全ての記号は前記に同じ。)

環Aは、置換基を有していてもよい芳香環、又は置換基を有していてもよいヘテロ芳香環である。

[0073] 芳香環としては、単環又は2環以上が縮合した芳香環が挙げられる。具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。好ましくは、ベンゼン環である。

[0074] ヘテロ芳香環としては、酸素、窒素及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含む単環又は2環以上が縮合したヘテロ芳香環が挙げられる。具体的には、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環等が挙げられる。

[0075] 環Aで示される芳香環又はヘテロ芳香環は、置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、C1～C6アルキル基等）等が挙げられる。芳香環又はヘテロ芳香環は、この置換基からなる群より選ばれる1～3個の基で置換されていてもよい。

[0076] R¹及びR²が同一又は異なって、水素原子又はアルキル基であり、好ましくはアルキル基である。該アルキル基としては、鎖状又は分岐のアルキル基が挙げられ、通常、C1～C20のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、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、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、C₁～C₁₀のアルキル基であり、より好ましくはC₁～C₆のアルキル基であり、更に好ましくはC₁～C₃のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0077] R¹及びR²は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、該環としては、単環又は2以上の環が縮合した環が挙げられる。例えば、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン環等が挙げられる。好ましくは、ピペリジン環である。

[0078] R¹及びR²が互いに結合して隣接する窒素原子と共に形成する環は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、C₁～C₆アルキル基等）等が挙げられる。該環は、この置換基からなる群より選ばれる1～6個の基で置換されていてもよい。

[0079] 一般式(2)で表される化合物において、R¹及びR²が同一又は異なってアルキル基であるか、R¹及びR²が互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していることが好ましい。これは、活性エネルギー線照射後に生成する一般式(3)で表される塩基性化合物は、第1級及び第2級アミンであるよりも、第3級アミンである方が、アニオン重合反応を効果的に開始できるからである。

[0080] 一般式(2)で表される化合物の好ましい具体例としては、環Aがベンゼン環であり、R¹及びR²がそれぞれC₁～C₆のアルキル基（さらにC₁～C₃のアルキル基、特にメチル基又はエチル基）であるか、又はR¹及びR²が互いに結合して隣接する窒素原子と共にピペリジン環又はピロリジン環を形成しているものが挙げられる。

[0081] 一般式(2)で表される化合物は、市販されているか、或いは公知の方法により製造することができる。例えば、J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, p 344-348等の記載に従い又は準じて製造することができる。

[0082] 活性エネルギー線硬化型組成物

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、（Ａ）成分：（Ａ１）成分である、一般式（１）において、EWGがシアノ基を有する化合物、及び、（Ａ２）成分である、一般式（１）において、EWGがエステル基を有する化合物を含有するアニオン重合性化合物、及び、（Ｂ）成分：一般式（２）で表される化合物（光塩基発生剤）を含む。

[0083] 活性エネルギー線硬化型組成物中における（Ａ）成分、及び、（Ｂ）成分の含有量は、本発明の効果が発揮できる範囲で適宜選択することができる。

[0084] （Ａ）成分の含有割合は、活性エネルギー線硬化型組成物を１００質量％として、８０．０～９９．９質量％が好ましく、９０．０～９８．０質量％がより好ましい。

[0085] （Ａ）成分中の、（Ａ１）成分１００モルに対する（Ａ２）成分のモル数は、１２モル以上が好ましく、２０モル以上がより好ましく、３０モル以上が更に好ましく、４０モル以上が特に好まい。また、（Ａ）成分中の、（Ａ１）成分１００モルに対する（Ａ２）成分のモル数は、９５モル以下が好ましく、８０モル以下がより好ましく、７０モル以下が更に好ましく、６０モル以下が特に好ましい。（Ａ１）成分１モルに対する（Ａ２）成分のモル数が上記範囲であることにより、（Ａ１）成分と（Ａ２）成分との共重合がより一層進行し、活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させて得られる硬化物の耐熱性がより一層向上する。

[0086] （Ｂ）成分の含有割合は、（Ａ１）成分１００モルに対し、通常、０．１～６０モル、好ましくは０．５～１５モル、より好ましくは１～１０モルである。

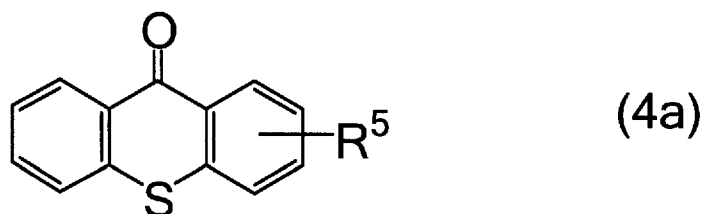
[0087] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の他に、増感剤を含んでいてもよい。増感剤としては、公知のものを使用できるが、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、（Ｃ）成分として、波長３６５ｎｍにおけるモル吸光係数が $1 \times 10^4 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上の増感剤を含有することが好ましい。当該増感剤は、高波長側の光吸波長を有しており、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有することとあいまって、活性

エネルギー線硬化型組成物に高い感度を付与することができる。

[0088] 上記 (C) 成分として用いられる増感剤としては、例えば、チオキサントン誘導体、アントラセン誘導体、ベンゾフェノン誘導体等の化合物が挙げられる。

[0089] チオキサントン誘導体としては、例えば、一般式 (4 a) で表わされる化合物が挙げられる。

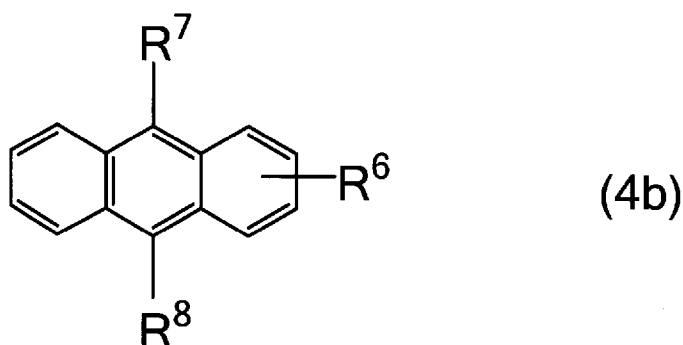
[0090] [化7]



[0091] 式中、 R^5 はアルキル基を示す。当該アルキル基としては、鎖状又は分岐のアルキル基が挙げられ、通常、 $C1 \sim C20$ のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、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、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、 $C1 \sim C10$ のアルキル基であり、より好ましくは $C1 \sim C6$ のアルキル基であり、更に好ましくは $C1 \sim C3$ のアルキル基であり、特に好ましくはエチル基、及びイソプロピル基である。

[0092] アントラセン誘導体としては、例えば、一般式 (4 b) で表わされる化合物が挙げられる。

[0093] [化8]



[0094] 式中、 R^6 は、水素原子又はアルキル基を示す。当該アルキル基としては、鎖状又は分岐のアルキル基が挙げられ、通常、 $C1 \sim C20$ のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、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、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、 $C1 \sim C10$ のアルキル基であり、より好ましくは $C1 \sim C6$ のアルキル基であり、更に好ましくは $C1 \sim C4$ のアルキル基であり、特に好ましくは*tert*-ブチル基である。

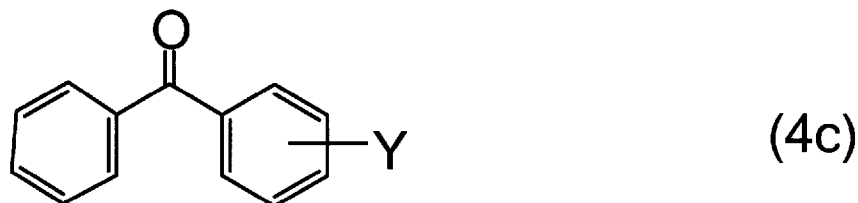
[0095] また、式中 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す。当該アルキル基としては、鎖状又は分岐のアルキル基が挙げられ、通常、 $C1 \sim C20$ のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、 $C1 \sim C10$ のアルキル基であり、より好ましくは $C1 \sim C6$ のアルキル基であり、更に好ましくは $C1 \sim C4$ のアルキル基である。

[0096] R^7 及び R^8 がアルコキシ基である場合、 R^7 は $-O-R^9$ で示され、 R^8 は $-O-R^{10}$ で示される。 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、鎖状又は分岐のアルキル基であり、通常、 $C1 \sim C20$ のアルキル基が挙げられる。 R^9 及び R^{10} は、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、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、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、 $C1 \sim C10$ のアルキル基であり、より好ましくは $C1 \sim C6$ のアルキル基であり、更に好ましくは $C1 \sim C4$ のアルキル基であり、 R^9 及び R^{10} が*n*-ブチル基であることが特に好ましい。

[0097] ベンゾフェノン誘導体としては、例えば、一般式(4c)で表わされる化

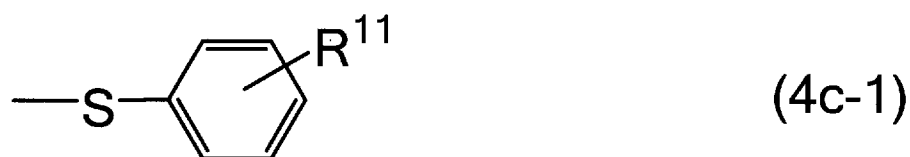
化合物が挙げられる。

[0098] [化9]



[0099] 式中、Yは、フェニル基、又は、下記一般式（4c-1）で表わされる基が挙げられる。

[0100] [化10]



[0101] 式中、R¹¹は、水素原子又はアルキル基を示す。当該アルキル基としては、鎖状又は分岐のアルキル基が挙げられ、通常、C₁～C₂₀のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、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、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、C₁～C₁₀のアルキル基であり、より好ましくはC₁～C₆のアルキル基であり、更に好ましくはC₁～C₄のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0102] 上記（C）成分として用いられる増感剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0103] （C）成分として用いられる増感剤は、波長365nmにおけるモル吸光係数が $1 \times 10^1 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上であることが好ましい。上記モル吸光係数が $1 \times 10^1 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上であることにより、高波長側の光吸波長がより一層向上し、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物が、より一層高い感度を示すことができる。増感剤の波長365nmにおけるモル吸光係数は、 $1 \times 10^2 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上が好ましい。また、増感

剤の波長 365 nm におけるモル吸光係数は、厚膜硬化性に優れる点で、 $1 \times 10^5 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^4 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以下がより好ましい。

[0104] 増感剤のモル吸光係数は、溶剤としてアセトニトリルを用い、365 nm における吸光度が 0.1 ~ 2.0 の範囲になる濃度で増感剤を溶解させ、石英セルを用い、紫外可視分光光度計で 365 nm における吸光度を室温条件で測定し、ランベルトーベールの法則を用いて算出することができる。

[0105] 増感剤の三重項エネルギーは、 $150 \text{ kJ} / \text{mol}$ 以上が好ましく、 $170 \text{ kJ} / \text{mol}$ 以上がより好ましく、 $200 \text{ kJ} / \text{mol}$ 以上が更に好ましい。また、増感剤の三重項エネルギーは、 $300 \text{ kJ} / \text{mol}$ 以下が好ましく、 $290 \text{ kJ} / \text{mol}$ 以下がより好ましく、 $280 \text{ kJ} / \text{mol}$ 以下が更に好ましい。三重項エネルギーの下限が上記範囲であることにより、活性エネルギー線硬化型組成物の感度がより一層向上する。また、三重項エネルギーの上限が上記範囲であることにより、感度がより一層向上する。

[0106] 増感剤の三重項エネルギーは、ジエチルエーテル、イソペンタン、エタノールの体積比が 5 : 5 : 5 の混合溶媒に所定濃度で溶解させ、石英セルを用い、分光蛍光光度計にて液体窒素温度 (-196°C) で 365 nm の励起光を用いたときの燐光スペクトルを測定し、燐光スペクトルの短波長側のピーク波長 λ_{max} から下記式で求められる。

$$\text{三重項エネルギー (kJ/mol)} = 119676.6 / \lambda_{\text{max}}$$

[0107] (C) 成分の含有割合は、(B) 成分 1 モルに対して、0.1 ~ 1.000 モルが好ましく、0.2 ~ 500 モルがより好ましく、0.5 ~ 200 モルが更に好ましい。

[0108] 活性エネルギー線硬化型組成物中には、その用途に応じて、さらに他の成分を含んでいてもよい。例えば、ラジカル重合性化合物、溶媒、重合禁止剤、密着性付与剤（シランカップリング剤等）等を含有することができる。さらに、その他の添加剤として、例えば、充填剤、顔料、染料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH 調整剤、分散剤、分散助剤、表

面改質剤、可塑剤、可塑促進剤、タレ防止剤、硬化促進剤、増粘剤、粘弾性調整剤、抗菌剤、蛍光増白剤、酸化防止剤等が挙げられる。これらのうち、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0109] ラジカル重合性化合物としては、本発明の効果を発揮できる範囲であれば特に限定はない。例えば、重合性（メタ）アクリル系化合物、重合性（メタ）アクリルアミド系化合物等が挙げられる。

[0110] 溶媒としては、本発明の効果が発揮できるものであれば特に限定はない。

例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルのエーテル系溶媒；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媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

これらのうち、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0111] 活性エネルギー線硬化型組成物中に溶媒を含む場合、溶媒の含有量は、（A）成分100質量部に対し、通常、1～1000質量部、好ましくは1～500質量部、より好ましくは1～300質量部である。

[0112] なお、重合禁止剤、及び密着性付与剤（シランカップリング剤等）は公知のものを使用できる。

[0113] 活性エネルギー線硬化型組成物は、（A）成分、（B）成分、並びに、必要に応じて（C）成分、及び他の成分を混合することにより調製することができる。混合方法は特に限定はなく、例えば、公知の攪拌装置により実施できる。

[0114] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、活性エネルギー線を照射する前において保存安定性に優れるという特徴を有している。（B）成分は、従来のイオン対型（特許文献1等）のカルボン酸塩ではなく、非イオン対型の

中性化合物であるため、高い反応性を有するアニオン重合性化合物を含むにもかかわらず、組成物の安定性を長期に保持することができる。

[0115] 上述の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分含む活性エネルギー線硬化型組成物に、活性エネルギー線を照射することにより、硬化物を製造することができる。当該硬化物の製造方法も、本発明の一つである。活性エネルギー線硬化型組成物は、活性エネルギー線を照射した際に活性エネルギー線硬化型組成物に高い感度を付与する（Ａ１）成分と、活性エネルギー線の照射により形成された硬化物に、耐熱性を付与することができる（Ａ２）成分とを含有しており、且つ、これらが共重合性に優れているため、活性エネルギー線硬化型組成物が高い感度を示すことができ、且つ、活性エネルギー線硬化型組成物が硬化して形成される硬化物が、優れた耐熱性を示すことができる。

[0116] 活性エネルギー線照射後に、（Ｂ）成分が、（Ａ）成分のアニオン重合反応を効果的に開始し、光が直接当たらない部分（遮蔽部）の硬化や、顔料やフィラーを高濃度を含み光が均一に当たりにくい組成物の硬化が効率よく進行する。メカニズムとしては、第３級アミンが樹脂内に拡散するため、あるいは、第３級アミンの発生が伝播しているためと推定される。特に、光塩基発生剤である（Ｂ）成分の R^1 及び R^2 がアルキル基の場合、即ち、光照射により生成する一般式（３）で表されるアミン化合物が第３級アミンであって、 R^1 及び R^2 が互いに結合していない場合には、光が遮蔽された部分での組成物の硬化性が大幅に向上する点で好ましい。

[0117] 活性エネルギー線としては、通常、紫外線、電子線等が挙げられる。紫外線の照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等が挙げられる。その他、発光ダイオードを光源とした紫外線装置（ＵＶ－ＬＥＤ）、紫外線領域のレーザー光線等も挙げられる。

[0118] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、上記のような特性を有するため、その特性に応じた様々な用途に用いることができる。例えば、コーティング剤（保護コート剤等）、印刷インキ（インクジェットインキ等）、フォ

トレジスト、接着剤、封止剤等が挙げられ、これらに限定されない。

[0119] 活性エネルギー線硬化型組成物は、種々の基材に塗布した後、前記活性光線を照射して基材に密着した硬化物を形成することができる。

[0120] 基材としては、例えば、プラスチック、ゴム、木材、金属、無機材料、紙等が挙げられる。

プラスチックの具体例として、例えば、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース及びジアセチルセルロース等のセルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、並びに、ノルボルネン等の環状オレフィンをモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

ゴムの具体例としては、例えば、天然ゴム、SBR等が挙げられる。木材の具体例としては、例えば、自然の木材及び合成木材等が挙げられる。

金属の具体例としては、例えば、鋼板、アルミ、クロム等の金属、酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウムスズ（ITO）等の金属酸化物等が挙げられる。無機材料の具体例としては、例えば、ガラス、モルタル、コンクリート、石材等が挙げられる。紙の具体例としては、例えば、上質紙、コート紙、アート紙、模造紙、薄紙、厚紙等の紙、各種合成紙等が挙げられる。

[0121] また、活性エネルギー線硬化型組成物を用いて成形体を得ることもできる。例えば、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を凹版に充填し、充填した樹脂組成物を活性エネルギー線により硬化させ、その後得られた硬化物を凹部から取り出すことにより成形品を得ることができる。

実施例

[0122] 以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

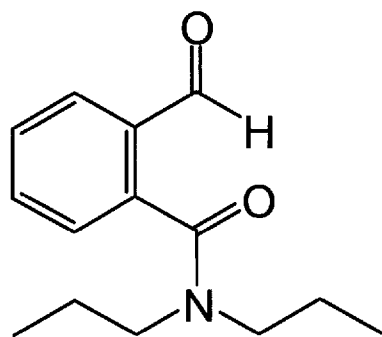
[0123] 製造例 1 [(B) 成分の製造]

テトラヒドロフラン 20 ml に 3-ブROMOTARID 1.5 g (7.0 mmol) を溶解させた溶液に、テトラヒドロフラン 30 ml にジプロピルアミ

ン 2. 1 g (4.2 mmol) を溶解させた溶液を滴下し、室温で 8 時間攪拌した。反応液を溶媒留去し、クロロホルムに溶解させた後、5 wt % 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 2 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル = 1 / 1) で精製し、2-(ジプロピルアミノカルボニル)ベンズアルデヒド (分子量 233.3 当該化合物を、以下「PBG1」という。) 1.3 g (5.6 mmol、収率 78%) を淡黄色粘性液体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3) 0.71 (t, 3H)、1.01 (t, 3H)、1.48 (m, 2H)、1.77 (m, 2H)、3.02 (t, 2H)、3.52 (t, 2H)、7.3–7.9 (m, 4H)、10.1 (s, 1H)

[0124] [化11]



PBG1

[0125] 実施例 1、比較例 1

表 1 に示す通り、(A1) 成分の 2-オクチルシアノアクリレート (分子量 209.3 以下、「2-OctCA」という。) に対し、(A2) 成分の 2-メチレンマロン酸ジエチル (分子量 234.3 以下、「DEMM」という。) 及び (B) 成分の PBG1 をそれぞれの所定量で室温 (25℃) にて混合し、活性エネルギー線硬化型組成物を製造した。

[0126]

[表1]

	(A1)成分	(A2)成分	(B)成分
	2-OctCA (g)	DEMM [(A1)成分 100 モルに対 するモル数(mol)]	PBG1 [(A1)成分 100 モルに対 するモル数(mol)]
実施例 1	0.10	50	1.0
比較例 1	0.10	なし	1.0

[0127] 試験例 1 (感度の評価)

実施例 1、比較例 1 で得られた活性エネルギー線硬化型組成物をアルミ皿（容量 25 μL ）に膜厚が約 2 mm になるようドロップキャストし、これに低圧水銀ランプで波長 254 nm の紫外光（照度 10 mW/cm²）を露光量 0、5、000 mJ/cm² の条件で照射し、¹H-NMR 測定装置を使用して、(A1) 成分及び (A2) 成分の転化率を追跡した。結果を表 2 に示す。

[0128] [表2]

露光量 (mJ/cm ²)	転化率	実施例 1	比較例 1
0	(A1)成分	0 %	0 %
	(A2)成分	0 %	—
5000	(A1)成分	100 %	100 %
	(A2)成分	25 %	—

[0129] 表 2 の結果から明らかな通り、(A1) 成分 100 モルに対して、(A2) 成分を 50 モル配合した活性エネルギー線硬化型組成物（実施例 1）は、5,000 mJ/cm² の露光量で (A1) 成分が 100 % 重合し、(A2) 成分が 25 % 共重合した。(A1) 成分のみを含有し、(A2) 成分を含まない活性エネルギー線硬化型組成物（比較例 1）は、5,000 mJ/cm² の露光量で (A1) 成分が 100 % 重合した。

[0130] 試験例 2 (耐熱性評価：熱重量分析)

実施例 1 の 5,000 mJ/cm² の露光量で得られた硬化物について、熱重量分析を行って加熱時の重量減少を測定し、活性エネルギー線硬化型組成物における、温度と重量との関係を明らかにした（実施例 1）。結果を図 1

に示す。

また、比較例 1 の活性エネルギー線硬化型組成物についても同様の測定を行った。なお、比較例 1 では、テトラヒドロフラン中でトリエチルアミンを開始剤として用い、常法にてアニオン重合を行い、脱溶剤して重合物を得た。

[0131] 図 1 中、×は（A 1）成分単独硬化物（比較例 1）、●は（A 1）成分に対して、（A 2）成分を 50 mol % 配合した硬化物（実施例 1）の結果を示す。図 1 において、横軸は温度を表し、縦軸は残存重量（%）を示す。残存重量が大きければ、耐熱性が良好であることを意味する。

[0132] 図 1 に示すように、（A 1）成分のみを含有する活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させた硬化物（比較例 1）よりも、（A 1）成分 100 モルに対して、（A 2）成分を 50 モル配合した硬化物（実施例 1）の方が、より耐熱性が良好であることが確認できた。

産業上の利用可能性

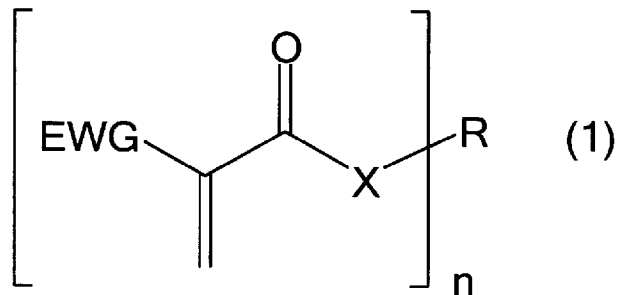
[0133] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、（A）成分として、感度が高い（A 1）成分、及び、硬化物に耐熱性を付与する（A 2）成分を含有するアニオン重合性化合物と、光塩基発生剤として（B）成分とを含んでおり、（A 1）成分と（A 2）成分とが共重合性に優れているため、感度が高く、且つ、活性エネルギー線硬化型組成物が硬化して形成される硬化物に高い耐熱性を付与することができる。そのため、コーティング剤、印刷インキ、フォトレジスト、接着剤、封止剤等の広範な用途に用いられる。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記（A）成分及び（B）成分を含む活性エネルギー線硬化型組成物。

（A）成分：（A 1）成分である、下記一般式（1）において、EWGがシアノ基を有する化合物、及び、（A 2）成分である、下記一般式（1）において、EWGがエステル基を有する化合物を含有するアニオン重合性化合物

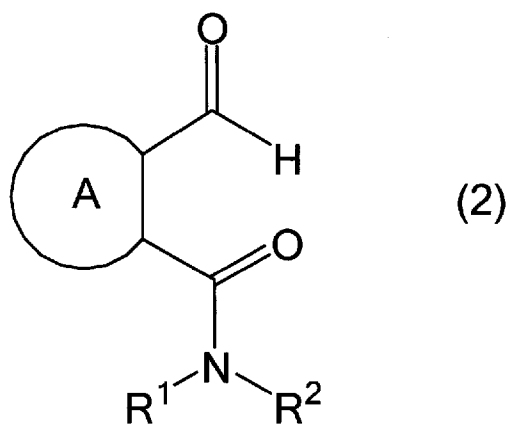
〔化1〕



（式中、EWGは電子吸引性基を示し、Xは単結合、又は酸素原子（ $-\text{O}-$ ）を示し、Rはn価の有機基を示し、nは1～6の整数を示す。nが2～6の整数のとき、EWG及びXはそれぞれ同一又は異なっているもよい。nが1のとき、EWG及びRは結合しているもよい。）；

（B）成分：一般式（2）

〔化2〕



（式中、環Aは、置換基を有しているもよい芳香環又は置換基を有し

ていてもよいヘテロ芳香環を示し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。）

で表される化合物（光塩基発生剤）

[請求項2] 前記（A）成分における前記（A 1）成分は、一般式（1）において、Xが酸素原子である、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項3] 前記（A）成分における前記（A 1）成分は、一般式（1）において、nが1であり、Rで示される1価の有機基が、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である、請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項4] 前記（A）成分における前記（A 1）成分は、アルキルシアノアクリレート化合物である、請求項1～3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項5] 前記（A）成分における前記（A 2）成分は、一般式（1）において、Xが酸素原子である、請求項1～4のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項6] 前記（A）成分における前記（A 2）成分は、一般式（1）において、nが1であり、Rで示される1価の有機基が、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である、請求項1～5のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項7] 前記（A）成分における前記（A 2）成分は、ジアルキルメチレンマロネート化合物である、請求項1～6のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項8] 一般式（2）において、環Aが、置換基を有していてもよいベンゼン環である、請求項1～7のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化

型組成物。

[請求項9] 一般式(2)において、 R^1 及び R^2 が同一又は異なって、アルキル基である、或いは、 R^1 及び R^2 が互いに結合して隣接する窒素原子と共に、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン環からなる群より選ばれる1種の環を形成しており、該環は置換基を有していてもよい、請求項1～8のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

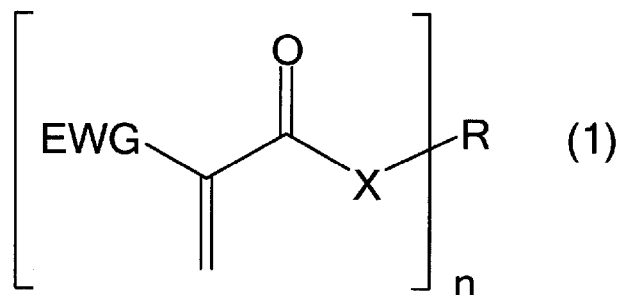
[請求項10] コーティング剤、印刷インキ、フォトレジスト、接着剤、又は封止剤の用途に用いられる、請求項1～9のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項11] 前記(A)成分及び前記(B)成分を混合する工程を含む、請求項1～10のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法。

[請求項12] 下記(A)成分及び(B)成分を含む活性エネルギー線硬化型組成物に、活性エネルギー線を照射することを特徴とする、硬化物の製造方法。

(A)成分：(A1)成分である、下記一般式(1)において、EWGがシアノ基を有する化合物、及び、(A2)成分である、下記一般式(1)において、EWGがエステル基を有する化合物を含有するアニオン重合性化合物

[化3]

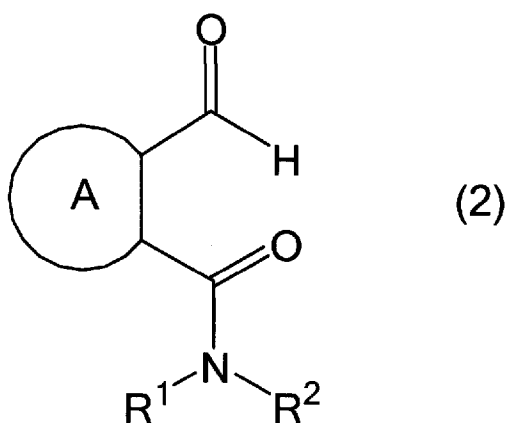


(式中、EWGは電子吸引性基を示し、Xは単結合、又は酸素原子(

—O—)を示し、Rはn価の有機基を示し、nは1～6の整数を示す。
 nが2～6の整数のとき、EWG及びXはそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。nが1のとき、EWG及びRは結合しているてもよい。
) ;

(B) 成分：一般式 (2)

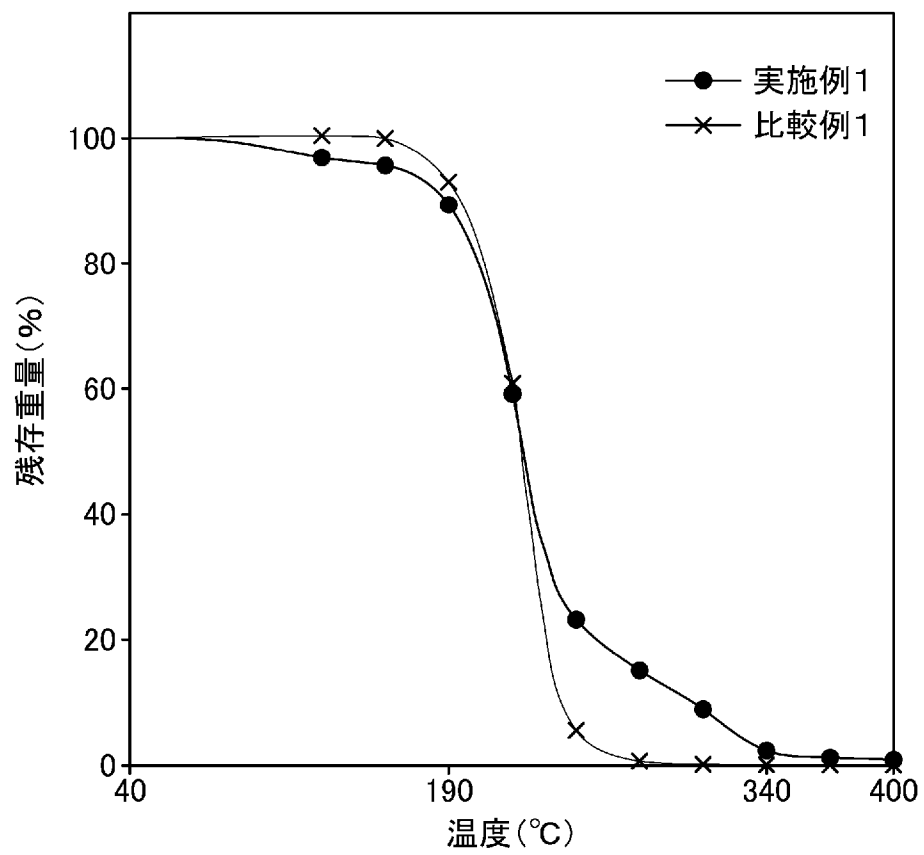
[化4]



(式中、環Aは、置換基を有しているてもよい芳香環又は置換基を有しているてもよいヘテロ芳香環を示し、R¹及びR²は、同一又は異なっている、水素原子又はアルキル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成しているてもよく、該環は置換基を有しているてもよい。)

で表される化合物 (光塩基発生剤)

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/021629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 222/32 (2006.01) i; C08F 2/50 (2006.01) i
FI: C08F222/32; C08F2/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F222/32; C08F2/50

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DUFFY et al., "Radical polymerization of alkyl 2-cyanoacrylates", molecules, 20 February 2018, 2018, 23, 465, pp. 1-21, in particular, page 1, lines 2-3, page 11, lines 16-27, scheme 11, in particular, page 1, lines 2-3, page 11, lines 16-27, scheme 11	1-12
Y	大洞圭次郎、古谷昌大、有光晃二、光環化反応を用いた新規な光塩基発生剤の開発と光反応性材料への応用、高分子学会予稿集[CD-ROM], 2016, in particular, scheme 1, in particular, scheme 1, non-official translation (DAIDO, Keijiro, FURUTANI, Masahiro, ARIMITSU Koji, "Development of novel photobase generators using photocyclization and its application to photoreactive materials", Polymer Preprints, Japan [CD-ROM])	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 August 2020 (06.08.2020)

Date of mailing of the international search report

18 August 2020 (18.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/021629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-131593 A (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 23.08.2018 (2018-08-23) claims, examples 1, 2	1-12
A	JP 2013-216728 A (RICOH CO., LTD.) 24.10.2013 (2013-10-24) claims, examples	1-12
P,X	WO 2019/116931 A1 (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 20.06.2019 (2019-06-20) claims, examples	1-12
P,X	WO 2019/216321 A1 (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 14.11.2019 (2019-11-14) claims, examples	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/021629

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-131593 A	23 Aug. 2018	(Family: none)	
JP 2013-216728 A	24 Oct. 2013	US 2013/0267625 A1 claims, examples EP 264 7676 A2	
WO 2019/116931 A1	20 Jun. 2019	(Family: none)	
WO 2019/216321 A1	14 Nov. 2019	TW 201947321 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 222/32(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i FI: C08F222/32; C08F2/50														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F222/32; C08F2/50														
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														
<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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	DUFFY et al., Radical polymerization of alkyl 2-cyanoacrylates, molecules, 2018.02.20, 2018, 23, 465, pp.1-21, 特に1頁2-3行、11頁16-27行、スキーム11 特に1頁2-3行、11頁16-27行、スキーム11	1-12												
Y	大洞圭次郎、古谷昌大、有光晃二、光環化反応を用いた新規な光塩基発生剤の開発と光反応性材料への応用、高分子学会予稿集 [CD-ROM], 2016, 特にスキーム1 特にスキーム1	1-12												
Y	JP 2018-131593 A (学校法人東京理科大学) 23.08.2018 (2018-08-23) 特許請求の範囲、実施例1、2	1-12												
A	JP 2013-216728 A (株式会社リコー) 24.10.2013 (2013-10-24) 特許請求の範囲、実施例	1-12												
P, X	WO 2019/116931 A1 (学校法人東京理科大学) 20.06.2019 (2019-06-20) 請求の範囲、実施例	1-12												
P, A	WO 2019/216321 A1 (学校法人東京理科大学) 14.11.2019 (2019-11-14) 請求の範囲、実施例	1-12												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 06.08.2020	国際調査報告の発送日 18.08.2020													
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 葵 4J 5283 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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/JP2020/021629

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-131593	A	23.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2013-216728	A	24.10.2013	US 2013/0267625 A1	
				特許請求の範囲、実施例	
				EP 2647676 A2	
WO	2019/116931	A1	20.06.2019	(ファミリーなし)	
WO	2019/216321	A1	14.11.2019	TW 201947321 A	