

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7150208号
(P7150208)

(45)発行日 令和4年10月7日(2022.10.7)

(24)登録日 令和4年9月29日(2022.9.29)

(51)国際特許分類

C 0 8 F	2/44 (2006.01)	C 0 8 F	2/44
C 0 9 D	4/02 (2006.01)	C 0 9 D	4/02
C 0 9 D	7/20 (2018.01)	C 0 9 D	7/20
C 0 9 D	7/61 (2018.01)	C 0 9 D	7/61
C 0 8 F	20/38 (2006.01)	C 0 8 F	20/38

F I

請求項の数 10 (全86頁)

(21)出願番号 特願2022-69669(P2022-69669)
 (22)出願日 令和4年4月20日(2022.4.20)
 審査請求日 令和4年4月28日(2022.4.28)
 (31)優先権主張番号 特願2021-73669(P2021-73669)
 (32)優先日 令和3年4月23日(2021.4.23)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74)代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74)代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (72)発明者 浦川 一樹
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内
 (72)発明者 宮崎 誠太
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内
 審査官 松元 洋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

光重合性化合物(A)と、金属酸化物微粒子(B)と、開始剤(C)と、溶媒(S)とを含む光硬化性組成物であって、

前記光重合性化合物(A)が、ラジカル重合性基含有基を有し、

前記溶媒(S)が、下記式(S1)：

R^{S2}-O-(R^{S1}-O)_nS-R^{S3}... (S1)

(式(S1)中、R^{S1}は、炭素原子数2以上4以下のアルキレン基であり、R^{S2}及びR^{S3}は、それぞれ水素原子、メチル基、又はエチル基であり、R^{S2}及びR^{S3}は同時に水素原子ではなく、nは1以上4以下の整数である。)

で表される溶媒(S1)を複数含み、

前記溶媒(S1)のヒルデブランド溶解度パラメータの値が、21.0 MPa^{0.5}以下であり、

前記光硬化性組成物の質量から、前記溶媒(S)の質量を除いた質量に対する、前記金属酸化物微粒子(B)の質量の比率が70質量%以上である、光硬化性組成物。

【請求項2】

前記溶媒(S1)のうち、ヒルデブランド溶解度パラメータの値が最も高い溶媒を(S1-H)、その他の溶媒(群)を(S1-L)として、(S1-H):(S1-L)が、質量比として、99:1~30:70である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

【請求項3】

10

20

前記溶媒 (S) の質量に対する、前記溶媒 (S1) の質量の比率が、20質量%以上である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

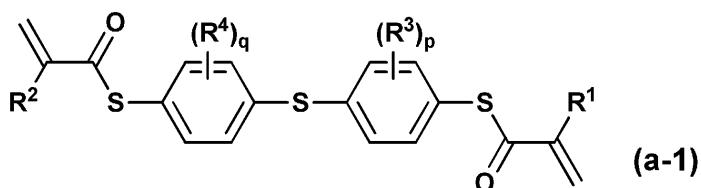
【請求項4】

前記光重合性化合物(A)が、中心にS原子を有し、両末端にラジカル重合性基含有基を有し、中心と各末端を連結する2価の連結部に、置換基を有してもよい芳香環とS原子とを有する化合物を含む、請求項1に記載の光硬化性組成物。

【請求項5】

前記光重合性化合物(A)が、下記式(a-1)：

【化1】



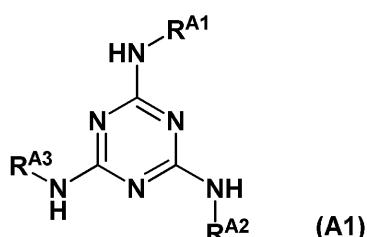
(式(a-1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R³及びR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1以上5以下のアルキル基であり、p及びqはそれぞれ独立に0又は1である。)

で表される化合物を含む、請求項1に記載の光硬化性組成物。

【請求項6】

前記光重合性化合物(A)が、下記式(A1)：

【化2】



30

(式(A1)中、R^{A1}、R^{A2}及びR^{A3}は、それぞれ独立に有機基であり、R^{A1}としての前記有機基、R^{A2}としての前記有機基、及びR^{A3}としての前記有機基のうちの少なくとも2つがラジカル重合性基含有基を有する。)

で表される化合物を含む、請求項1に記載の光硬化性組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の光硬化性組成物の硬化物。

40

【請求項8】

波長520nmの光線の屈折率が1.70以上である、請求項7に記載の硬化物。

【請求項9】

請求項1～6のいずれか1項に記載の光硬化性組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成することと、

前記塗布膜を露光することと、
を含む硬化膜の形成方法。

【請求項10】

前記光硬化性組成物の塗布が、インクジェット印刷法により行われる、請求項9に記載の硬化膜の形成方法。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、光硬化性組成物と、当該光硬化性組成物の硬化物と、前述の光硬化性組成物を用いる硬化膜の形成方法とに関する。

【背景技術】**【0002】**

従来より、光学部材の形成に、高屈折率材料が用いられている。高屈折材料として、例えば、酸化チタンや酸化ジルコニウム等の金属酸化物粒子を有機成分中に分散させた組成物が用いられている。

このような高屈折材料を形成するための組成物として、特定の粒子径の金属酸化物(A)と、(メタ)アクリレート(B)と、光重合開始剤(C)とを含有するエネルギー線硬化性組成物が提案されている(特許文献1参照)。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【文献】特開2017-214465号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

特許文献1に記載の硬化性組成物を用いると、上記の通り、屈折率の高い硬化物を形成できる。しかし、高屈折率材料について、さらなる高屈折率化が求められている。

さらなる高屈折率化を行うためには、硬化性組成物における金属酸化物の粒子の配合量を増やす方法が有効である。しかし、硬化性組成物に金属酸化物の粒子を高濃度で配合する場合、金属酸化物の粒子を良好に分散させにくかったり、金属酸化物の粒子を良好に分散させることができても、硬化性組成物の塗布対象の基板への濡れ性が悪かったりする問題がある。

【0005】

本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、金属酸化物微粒子を高濃度で含んでいても、金属酸化物微粒子が良好に分散しており、且つ塗布対象の基板に対する濡れ性が良好である光硬化性組成物と、当該光硬化性組成物の硬化物と、前述の光硬化性組成物を用いる硬化膜の形成方法と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】**【0006】**

本発明者らは、光重合性化合物(A)と、金属酸化物微粒子(B)と、開始剤(C)と、溶媒(S)とを含む光硬化性組成物において、光重合性化合物(A)として、ラジカル重合性基含有基を有する化合物を用い、溶媒(S)としてオキシアルキレン基を含む特定の構造を有し、且つヒルデブランド溶解度パラメータの値が、 $21.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下である溶媒(S1)を複数用い、金属酸化物微粒子(B)の質量の比率を70質量%以上とすることにより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。また、別の態様として、溶媒(S)として溶媒(S1)と、他の溶媒(S2)とを所定の質量の比率で用いることによっても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。具体的には本発明は以下のものを提供する。

【0007】

(1) 光重合性化合物(A)と、金属酸化物微粒子(B)と、開始剤(C)と、溶媒(S)とを含む光硬化性組成物であって、

光重合性化合物(A)が、ラジカル重合性基含有基を有し、

溶媒(S)が、下記式(S1)：

$R^S_2 - O - (R^S_1 - O)_n S - R^S_3 \dots (S1)$

(式(S1)中、 R^S_1 は、炭素原子数2以上4以下のアルキレン基であり、 R^S_2 、及び

10

20

30

40

50

R^{S^3} は、それぞれ水素原子、メチル基、又はエチル基であり、 R^{S^2} 及び R^{S^3} は同時に水素原子ではなく、 n_S は 1 以上 4 以下の整数である。) で表される溶媒 (S1) を複数含み、

溶媒 (S1) のヒルデブランド溶解度パラメータの値が、21.0 MPa^{0.5} 以下であり、

前記光硬化性組成物の質量から、前記溶媒 (S) の質量を除いた質量に対する、前記金属酸化物微粒子 (B) の質量の比率が 70 質量 % 以上である、光硬化性組成物。

【0008】

(2) 前記溶媒 (S1) のうち、ヒルデブランド溶解度パラメータの値が最も高い溶媒を (S1-H)、その他の溶媒 (群) を (S1-L) として、(S1-H) : (S1-L) が、質量比として、99 : 1 ~ 30 : 70 である、(1) に記載の光硬化性組成物。 10

【0009】

(3) 前記溶媒 (S) の質量に対する、前記溶媒 (S1) の質量の比率が、20 質量 % 以上である、(1) 又は (2) に記載の光硬化性組成物。

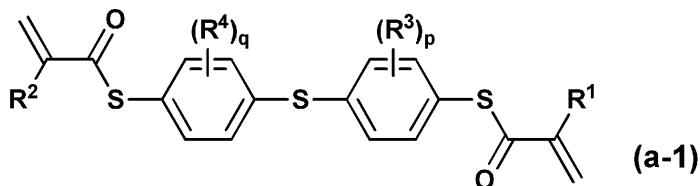
【0010】

(4) 前記光重合性化合物 (A) が、中心に S 原子を有し、両末端にラジカル重合性基含有基を有し、中心と各末端を連結する 2 個の連結部に、置換基を有してもよい芳香環と S 原子とを有する化合物を含む、(1) ~ (3) のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物。 20

【0011】

(5) 前記光重合性化合物 (A) が、下記式 (a-1) :

【化1】



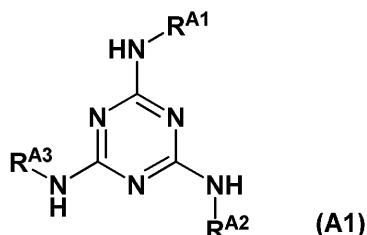
(式 (a-1) 中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立に炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 p 、及び q はそれぞれ独立に 0 又は 1 である。) 30

で表される化合物を含む、(1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物。

【0012】

(6) 前記光重合性化合物 (A) が、下記式 (A1) :

【化2】



(式 (A1) 中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、及び R^{A3} は、それぞれ独立に有機基であり、 R^{A1} 、としての前記有機基、 R^{A2} としての前記有機基、及び R^{A3} としての前記有機基のうちの少なくとも 2 つがラジカル重合性基含有基を有する。) 40

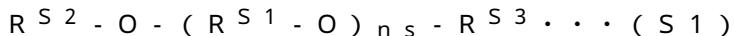
で表される化合物を含む、(1) ~ (5) のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物。

【0013】

(7) 光重合性化合物(A)と、金属酸化物微粒子(B)と、開始剤(C)と、溶媒(S)とを含む光硬化性組成物であって、

前記光重合性化合物(A)が、ラジカル重合性基含有基を有し、

前記溶媒(S)が、下記式(S1)：



(式(S1)中、 R^S_1 は、炭素原子数2以上4以下のアルキレン基であり、 R^S_2 、及び R^S_3 は、それぞれ水素原子、メチル基、又はエチル基であり、 R^S_2 、及び R^S_3 は同時に水素原子ではなく、 nS は1以上4以下の整数である。)

で表される溶媒(S1)と、前記溶媒(S1)に該当しない他の溶媒(S2)とを含み、

前記溶媒(S1)と前記溶媒(S2)の質量の比率((S1):(S2))が95:5
~35:65であり、

前記溶媒(S1)のヒルデブランド溶解度パラメータの値が、21.0 MPa^{0.5}以下であり、

前記光硬化性組成物の質量から、前記溶媒(S)の質量を除いた質量に対する、前記金属酸化物微粒子(B)の質量の比率が70質量%以上である、光硬化性組成物。

【0014】

(8)(1)~(7)のいずれか1つに記載の光硬化性組成物の硬化物。

【0015】

(9) 波長520nmの光線の屈折率が1.70以上である、(8)に記載の硬化物。

【0016】

(10)(1)~(7)のいずれか1つに記載の光硬化性組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成することと、

塗布膜を露光することと、

を含む硬化膜の形成方法。

【0017】

(11) 前記光硬化性組成物の塗布が、インクジェット印刷法により行われる、(10)に記載の硬化膜の形成方法。

【発明の効果】**【0018】**

本発明によれば、金属酸化物微粒子を高濃度で含んでいても、金属酸化物微粒子が良好に分散しており、且つ塗布対象の基板に対する濡れ性が良好である光硬化性組成物と、当該光硬化性組成物の硬化物と、前述の光硬化性組成物を用いる硬化膜の形成方法とを提供することができる。

【発明を実施するための形態】**【0019】****光硬化性組成物**

光硬化性組成物は、光重合性化合物(A)と、金属酸化物微粒子(B)と、開始剤(C)と、溶媒(S)とを含む。

光重合性化合物(A)は、ラジカル重合性基含有基を有する化合物である。

溶媒(S)は、オキシアルキレン基を含む特定の構造を有し、且つヒルデブランド溶解度パラメータの値が、21.0 MPa^{0.5}以下である溶媒(S1)を複数含む。溶媒(S1)については、詳細に後述する。

光硬化性組成物の質量から、溶媒(S)の質量を除いた質量に対する、金属酸化物微粒子(B)の質量の比率は70質量%以上である。

光硬化性組成物が上記の溶媒(S1)を含むことにより、光硬化性組成物が金属酸化物微粒子(B)を高濃度で含んでいても、金属酸化物微粒子(B)が光硬化性組成物中で良好に分散し、且つ光硬化性組成物の塗布対象の基板に対する濡れ性が良好である。

以下、光硬化性組成物が含みうる、必須、又は任意の成分について説明する。

【0020】

10

20

30

40

50

<光重合性化合物(A)>

光硬化性組成物は、硬化性の成分として光重合性化合物(A)を含む。光重合性化合物(A)は、ラジカル重合性基含有基を有する化合物である。別の実施形態では、光重合性化合物(A)は、ラジカル重合性基含有基の代わりにカチオン重合性基含有基を有する化合物であってもよい。

【0021】

ラジカル重合性基含有基としては、典型的には、エチレン性不飽和二重結合を含有する基が挙げられる。エチレン性不飽和二重結合含有基としては、ビニル基、及びアリル基等のアルケニル基を含むアルケニル基含有基が好ましく、(メタ)アクリロイル基含有基がより好ましい。

カチオン重合性基含有基としては、典型的には、エポキシ基含有基、オキセタニル基含有基、ビニルオキシ基含有基等が挙げられる。これらの中では、エポキシ基含有基、及びビニルオキシ基含有基が好ましい。エポキシ基含有基としては、脂環式エポキシ基含有基や、グリシジル基が好ましい。なお、脂環式エポキシ基とは、脂肪族環式基において隣接する環構成原子としての2つの炭素原子が酸素原子を介して結合している脂肪族環式基である。つまり、脂環式エポキシ基は、脂肪族環上に、2つの炭素原子と1つの酸素原子とからなる3員環を含むエポキシ基を有する。

【0022】

本出願の明細書及び特許請求の範囲において、(メタ)アクリルは、アクリル、及びメタクリルの双方を意味し、(メタ)アクリロイルは、アクリロイル、及びメタクリロイルの双方を意味し、(メタ)アクリレートは、アクリレート、及びメタクリレートの双方を意味する。

【0023】

光重合性化合物(A)が、ラジカル重合性基含有基を有する場合、光重合性化合物(A)は、1つのラジカル重合性基を有する単官能化合物であっても、2つ以上のラジカル重合性基を有する多官能化合物であってもよく、多官能化合物が好ましい。

ラジカル重合性基含有基を有する光重合性化合物(A)としては、(メタ)アクリレート化合物や(メタ)アクリルアミド化合物等の1以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、1以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物がより好ましい。

【0024】

ラジカル重合性基含有基を有する単官能化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ(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、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単官能化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】

10

20

30

40

50

ラジカル重合性基含有基を有する多官能化合物としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（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、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、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、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、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、グリセリントリアクリレート、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、ウレタン（メタ）アクリレート（すなわち、トリエンジイソシアネット）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネットとヘキサメチレンジイソシアネットと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応物、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール（メタ）アクリルアミドとの縮合物等の多官能化合物や、トリアクリルホルマール等が挙げられる。これらの多官能化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。10
20

【0026】

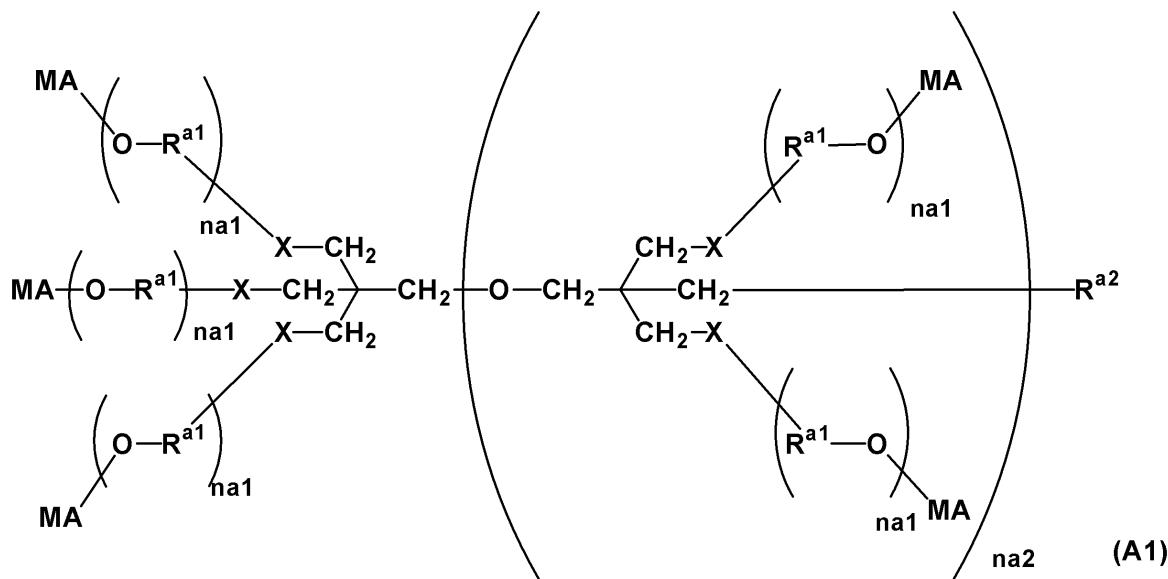
これらのラジカル重合性基含有基を有する光重合性化合物（A）の中でも、硬化物の強度を高める傾向にある点から、3官能以上の多官能化合物が好ましく、4官能以上の多官能化合物がより好ましく、5官能以上の多官能化合物がさらに好ましい。

【0027】

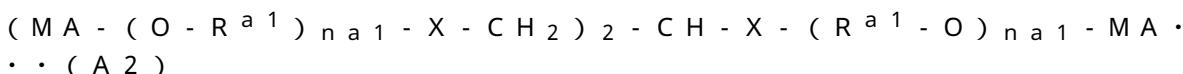
光硬化性組成物が、金属酸化物微粒子（B）を含む場合、光硬化性組成物の組成によつては、光硬化性組成物を用いて形成される硬化膜中に、金属酸化物微粒子（B）がリッチな層と、金属酸化物粒子（B）がプアな層とが形成されるような金属酸化物微粒子（B）の局在化が生じる場合がある。30

かかる局在化を抑制する観点からは、光硬化性組成物は、ラジカル重合性基含有基を有する光重合性化合物（A）として、下記式（A1）、又は下記式（A2）で表される化合物を含むのが好ましい。

【化3】



20



(式(A1)、及び式(A2)中、MAは、それぞれ独立に、(メタ)アクリロイル基であり、Xは、それぞれ独立に、酸素原子、-NH-、又は-N(CH₃)-であり、R^{a1}は、それぞれ独立に、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、又はプロパン-1,3-ジイル基であり、R^{a2}は、水酸基、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、又は-X-(R^{a1}-O)_{na1}-MAで表される基であり(Xは前記と同様であり)、na1、及びna2は、それぞれ独立に、0又は1である。)

【0028】

式(A1)において、R^{a2}としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、及びtert-ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中では、メチル基、及びエチル基が好ましい。

30

【0029】

式(A1)で表される化合物、及び式(A2)で表される化合物の好ましい例としては、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ヘキサ(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、グリセリントリ(メタ)アクリレート、及び下記の1)~32)の化合物が挙げられる。下記1)~32)の化合物においてMAは(メタ)アクリロイル基である。

- 1) (MA-NH-CH₂)₄-C
- 2) (MA-N(CH₃)-CH₂)₄-C
- 3) (MA-O-CH₂CH₂CH₂-O-CH₂)₄-C
- 4) (MA-O-CH₂CH₂-O-CH₂)₄-C
- 5) (MA-O-CH₂CH₂CH₂-NH-CH₂)₄-C
- 6) (MA-O-CH₂CH₂-NH-CH₂)₄-C
- 7) (MA-O-CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂)₄-C
- 8) (MA-O-CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂)₄-C
- 9) (MA-NH-CH₂)₃-C-CH₂-O-CH₂-C-(CH₂-NH-MA)₃
- 10) (MA-N(CH₃)-CH₂)₃-C-CH₂-O-CH₂-C-(CH₂-N(CH₃)-MA)₃

40

50

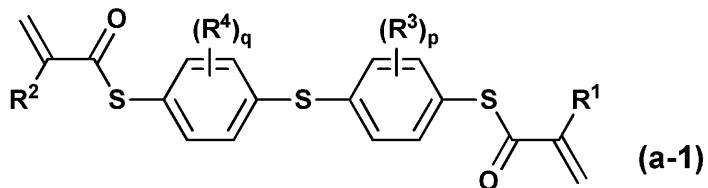
11) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - O - C H₂)₃ - C - C H₂ - O - C H₂ - C -
 (C H₂ - O - C H₂ C H₂ C H₂ - O - MA)₃
 12) (MA - O - C H₂ C H₂ - O - C H₂)₃ - C - C H₂ - O - C H₂ - C - (C H
 2 - O - C H₂ C H₂ - O - MA)₃
 13) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C H₂)₃ - C - C H₂ - O - C H₂ - C
 - (C H₂ - N H - C H₂ C H₂ C H₂ - O - MA)₃
 14) (MA - O - C H₂ C H₂ - N H - C H₂)₃ - C - C H₂ - O - C H₂ - C - (C
 H₂ - N H - C H₂ C H₂ - O - MA)₃
 15) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - N (C H₃) - C H₂)₃ - C - C H₂ - O - C
 H₂ - C - (C H₂ - N (C H₃) - C H₂ C H₂ C H₂ - O - MA)₃ 10
 16) (MA - O - C H₂ C H₂ - N (C H₃) - C H₂)₃ - C - C H₂ - O - C H₂ -
 C - (C H₂ - N (C H₃) - C H₂ C H₂ - O - MA)₃
 17) (MA - N H - C H₂)₂ - C H - N H - MA
 18) (MA - N (C H₃) - C H₂)₂ - C H - N (C H₃) - MA
 19) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - O - C H₂)₂ - C H - O - C H₂ C H₂ C H₂
 - O - MA
 20) (MA - O - C H₂ C H₂ - O - C H₂)₂ - C H - C - O - C H₂ C H₂ - O - M
 A
 21) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C H₂)₂ - C H - N H - C H₂ C H₂ C
 H₂ - O - MA 20
 22) (MA - O - C H₂ C H₂ - N H - C H₂)₂ - C H₂ - N H - C H₂ C H₂ - O -
 MA
 23) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - N (C H₃) - C H₂)₂ - C H₂ - N (C H₃
) - C H₂ C H₂ C H₂ - O - MA
 24) (MA - O - C H₂ C H₂ - N (C H₃) - C H₂)₂ - C H₂ - N (C H₃) - C
 H₂ C H₂ - O - MA
 25) (MA - N H - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃
 26) (MA - N (C H₃) - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃
 27) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - O - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃
 28) (MA - O - C H₂ C H₂ - O - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃ 30
 29) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃
 30) (MA - O - C H₂ C H₂ - N H - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃
 31) (MA - O - C H₂ C H₂ C H₂ - N (C H₃) - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃
 32) (MA - O - C H₂ C H₂ - N (C H₃) - C H₂)₃ - C - C H₂ C H₃
【0030】

硬化物における金属酸化物微粒子(B)の局在の抑制の点で、光重合性化合物(A)の質量に対する、式(A1)で表される化合物の質量と、式(A2)で表される化合物の質量との合計の比率は、20質量%以上70質量%以下が好ましく、30質量%以上70質量%以下がより好ましく、40質量%以上70質量%以下がさらに好ましい。

【0031】

高屈折率の硬化物を形成しやすい点から、光硬化性組成物が、ラジカル重合性基含有基を有する光重合性化合物(A)として、中心にS原子を有し、両末端にラジカル重合性基含有基を有し、中心と各末端を連結する2価の連結部に、置換基を有してもよい芳香環とS原子とを有する化合物を含むのが好ましく、両末端に(メタ)アクリロイル基を有し、中心のS原子と2価の連結部を構成する芳香環の組み合わせとしてジフェニルスルフィド骨格を有する化合物を含むことがより好ましく、下記式(a - 1)で表される化合物を含むのがさらに好ましい。

【化4】



式(a-1)中、R¹、及びR²は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基である。R³、及びR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1以上5以下のアルキル基である。p、及びqはそれぞれ独立に0又は1である。

【0032】

上記連結部における芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスロリン環などの芳香族炭化水素環；フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環などの芳香族複素環；が挙げられる。なかでも、ベンゼン環（例えば、1,4-フェニル基など）が好ましい。

上記連結部における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアミド基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルチオール基、および、N-アルキルカルバメート基などが挙げられる。なかでも、アルキル基が好ましく、炭素原子数1以上5以下のアルキル基がより好ましい。

【0033】

R¹、及びR²は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基である。R¹、及びR²は、互いに異なっていてもよく、同一であってもよい。式(a-1)で表される化合物の合成や入手が容易であることから、R¹、及びR²が同一であるのが好ましい。

【0034】

R³、及びR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1以上5以下のアルキル基である。R³、及びR⁴は、互いに異なっていてもよく、同一であってもよい。式(a-1)で表される化合物の合成や入手が容易であることから、R³、及びR⁴が同一であるのが好ましい。

【0035】

R³、及びR⁴としての炭素原子数1以上5以下のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。R³、及びR⁴としての炭素原子数1以上5以下のアルキル基の例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基が挙げられる。

【0036】

式(a-1)で表される化合物の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

10

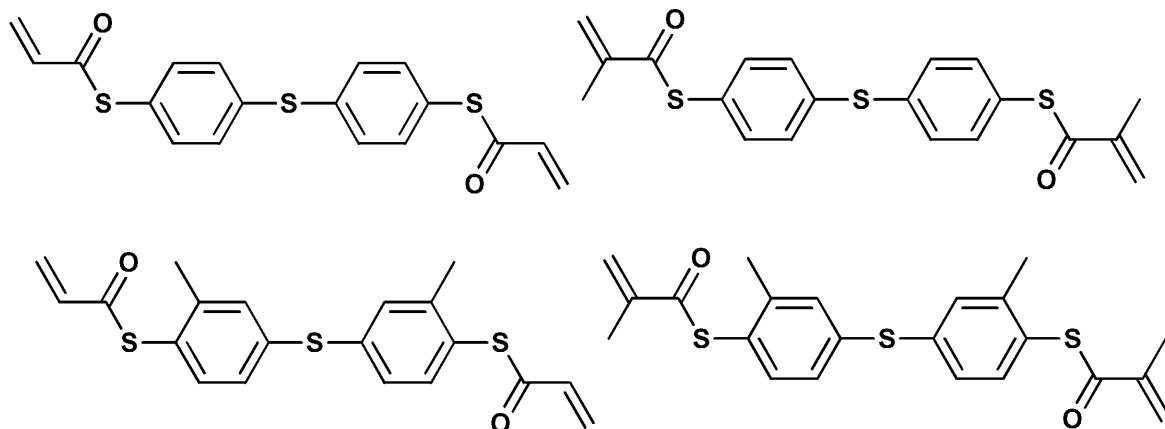
20

30

40

50

【化5】



10

【0037】

光硬化性組成物が、ラジカル重合性基含有基を有する光重合性化合物（A）として式（a-1）で表される化合物を含む場合、光重合性化合物（A）の質量に対する式（a-1）で表される化合物の質量の比率は、10質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上さらに好ましく、70質量%以上がさらにより好ましく、100質量%が特に好ましい。

20

【0038】

硬化物における金属酸化物微粒子（B）の局在を抑制しやすい点で、光硬化性組成物が、ラジカル重合性基含有基を有する光重合性化合物（A）として、下記式（A3）で表される含硫黄（メタ）アクリレートを含むのが好ましい。

$\text{Ar}^{\alpha 1} - \text{R}^{\alpha 2 1} - \text{S} - \text{R}^{\alpha 2 2} - \text{O} - \text{CO} - \text{CR}^{\alpha 2 3} = \text{CH}_2 \cdots \quad (\text{A}3)$

(式(A3)中、 $\text{Ar}^{\alpha 1}$ は、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であり、 $\text{R}^{\alpha 2 1}$ は、単結合、又は炭素原子数1以上6以下のアルキレン基であり、 $\text{R}^{\alpha 2 2}$ は、炭素原子数1以上6以下のアルキレン基であり、 $\text{R}^{\alpha 2 3}$ は、水素原子、又はメチル基である。)

30

【0039】

$\text{Ar}^{\alpha 1}$ は、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基である。フェニル基がハロゲン原子で置換されている場合、フェニル基に結合するハロゲン原子の数は特に限定されない。フェニル基に結合するハロゲン原子の数は、1又は2が好ましく、1がより好ましい。フェニル基に2以上のハロゲン原子が結合する場合、フェニル基に結合する複数のハロゲン原子は、同種のハロゲン原子のみからなってもよく、2種以上のハロゲン原子からなってもよい。フェニル基に結合しうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子が好ましい。

40

$\text{Ar}^{\alpha 1}$ としては、無置換のフェニル基が好ましい。

【0040】

$\text{R}^{\alpha 2 1}$ は、単結合、又は炭素原子数1以上6以下のアルキレン基である。炭素原子数1以上6以下のアルキレン基としては、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタノン-1,5-ジイル基、及びヘキサン-1,6-ジイル基が挙げられる。

$\text{R}^{\alpha 2 1}$ としては、単結合、及びメチレン基が好ましく、単結合がより好ましい。

【0041】

$\text{R}^{\alpha 2 2}$ は、炭素原子数1以上6以下のアルキレン基である。炭素原子数1以上6以下のアルキレン基としては、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,2-ジ

50

イル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、及びヘキサン-1,6-ジイル基が挙げられる。

$R^a 2^2$ としては、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、及びプロパン-1,3-ジイル基が好ましく、エタン-1,2-ジイル基、及びプロパン-1,3-ジイル基がより好ましい。

【0042】

含硫黄(メタ)アクリレートの入手の容易さや、硬化物における金属酸化物ナノ粒子(B)の局在の抑制の点で、式(A3)において、 $A^{r^a 1}$ がフェニル基であり、 $R^{a 2 1}$ が単結合であるのが特に好ましい。

【0043】

式(A3)で表される含硫黄(メタ)アクリレートの好適な具体例としては、2-フェニルチオエチル(メタ)アクリレート、3-フェニルチオプロピル(メタ)アクリレート、2-ベンジルチオエチル(メタ)アクリレート、3-ベンジルチオプロピル(メタ)アクリレート、2-(2-クロロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-クロロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-クロロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、3-(2-クロロフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3-クロロフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(4-クロロフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、2-(2-フルオロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-フルオロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-フルオロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、3-(2-フルオロフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3-フルオロフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(4-フルオロフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、2-(2-プロモフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-プロモフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-プロモフェニル)エチル(メタ)アクリレート、3-(2-プロモフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3-プロモフェニル)プロピル(メタ)アクリレート、及び3-(4-プロモフェニル)プロピル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0044】

光硬化性組成物が、ラジカル重合性基含有基を有する光重合性化合物(A)として式(A3)で表される含硫黄(メタ)アクリレートを含む場合、光重合性化合物(A)の質量に対する式(A3)で表される含硫黄(メタ)アクリレートの質量の比率は、40質量%以上100質量%以下が好ましく、60質量%以上100質量%以下がより好ましく、70質量%以上100質量%以下がさらに好ましく、80質量%以上100質量%以下が特に好ましい。

【0045】

光重合性化合物(A)が、カチオン重合性基含有基を有する場合、光重合性化合物(A)は、1つのカチオン重合性基を有する单官能化合物であっても、2つ以上のカチオン重合性基を有する多官能化合物であってもよく、多官能化合物が好ましい。

【0046】

光重合性化合物(A)が、カチオン重合性基含有基としてビニルオキシ基含有基を有する場合、光硬化性組成物は、光重合性化合物(A)として、ビニルエーテル化合物を含んでいてもよい。かかるビニルエーテル化合物は、单官能化合物であっても、多官能化合物であってもよい。

【0047】

ビニルエーテル化合物の好適な具体例としては、ビニルフェニルエーテル、4-ビニロキシトルエン、3-ビニロキシトルエン、2-ビニロキシトルエン、1-ビニロキシ-4-クロロベンゼン、1-ビニロキシ-3-クロロベンゼン、1-ビニロキシ-2-クロロベンゼン、1-ビニロキシ-2,3-ジメチルベンゼン、1-ビニロキシ-2,4-ジメチルベンゼン、1-ビニロキシ-2,5-ジメチルベンゼン、1-ビニロキシ-2,6-ジメチルベンゼン、1-ビニロキシ-3,4-ジメチルベンゼン、1-ビニロキシ-3,5-ジメチルベンゼン、1-ビニロキシナフタレン、2-ビニロキシナフタレン、2-ビ

10

20

30

40

50

ニロキシフルオレン、3 - ビニロキシフルオレン、4 - ビニロキシ - 1 , 1' - ビフェニル、3 - ビニロキシ - 1 , 1' - ビフェニル、2 - ビニロキシ - 1 , 1' - ビフェニル、6 - ビニロキシテトラリン、及び5 - ビニロキシテトラリン等の芳香族モノビニルエーテル化合物；1 , 4 - ジビニロキシベンゼン、1 , 3 - ジビニロキシベンゼン、1 , 2 - ジビニロキシベンゼン、1 , 4 - ジビニロキシナフタレン、1 , 3 - ジビニロキシナフタレン、1 , 2 - ジビニロキシナフタレン、1 , 5 - ジビニロキシナフタレン、1 , 6 - ジビニロキシナフタレン、1 , 7 - ジビニロキシナフタレン、1 , 8 - ジビニロキシナフタレン、2 , 3 - ジビニロキシナフタレン、2 , 6 - ジビニロキシナフタレン、2 , 7 - ジビニロキシナフタレン、1 , 2 - ジビニロキシフルオレン、3 , 4 - ジビニロキシフルオレン、2 , 7 - ジビニロキシフルオレン、4 , 4' - ジビニロキシビフェニル、3 , 3' - ジビニロキシビフェニル、2 , 2' - ジビニロキシビフェニル、3 , 4' - ジビニロキシビフェニル、2 , 3' - ジビニロキシビフェニル、2 , 4' - ジビニロキシビフェニル、及びビスフェノールAジビニルエーテル等の芳香族ジビニルエーテル化合物が挙げられる。
10 これら、ビニルエーテル化合物は、2種以上組み合わせて用いられてもよい。

【0048】

光重合性化合物(A)が、カチオン重合性基含有基としてエポキシ基含有基を有する場合、光硬化性組成物は光重合性化合物(A)として、種々のエポキシ化合物を含んでいてもよい。

エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及びビフェニル型エポキシ樹脂等の2官能エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、及びビスフェノールADノボラック型エポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂；ジシクロペントジエン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂；ナフタレン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の芳香族エポキシ樹脂；ダイマー酸グリシジルエステル、及びトリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、及びテトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂；フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル] - 2 - [4 - [1 , 1 - ビス[4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、及び1 , 3 - ビス[4 - [1 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル] - 1 - [4 - [1 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ] - 2 - プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂；テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、及びテトラグリシドキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂；2 , 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノールの1 , 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル)シクロヘキサン付加物が挙げられる。2 , 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノールの1 , 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル)シクロヘキサン付加物は、E H P E - 3 1 5 0 (ダイセル社製)として市販される。
30 40

【0049】

また、オリゴマー又はポリマー型の多官能エポキシ化合物も好ましく用いることができる。

オリゴマー又はポリマー型の多官能エポキシ化合物の典型的な例としては、フェノールノボラック型エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物、オルソクレゾールノボラック型エポキシ化合物、キシレノールノボラック型エポキシ化合物、ナフ

10

20

30

40

50

トールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールADノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂のエポキシ化物、ナフタレン型フェノール樹脂のエポキシ化物等が挙げられる。

【0050】

好適なエポキシ化合物の他の例として、脂環式エポキシ基を有する多官能の脂環式エポキシ化合物が挙げられる。

【0051】

脂環式エポキシ化合物の具体例としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、-メチル-バレロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、及びエポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂や、下記式(a01-1)～(a01-5)で表される化合物が挙げられる。

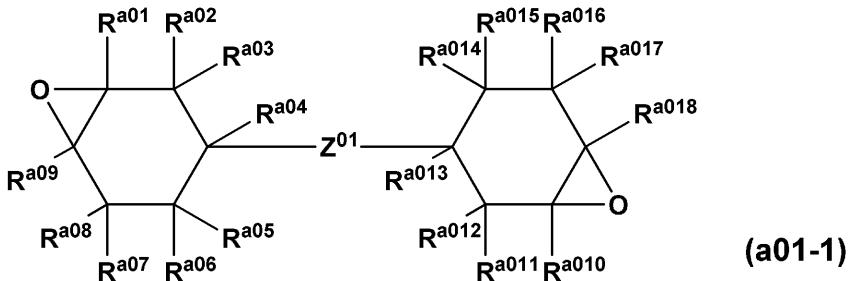
10
20

【0052】

これらの脂環式エポキシ化合物の具体例の中では、高硬度の硬化物を与えることから、下記式(a01-1)～(a01-5)で表される脂環式エポキシ化合物が好ましい。

【0053】

【化6】



30

(式(a01-1)中、Z⁰¹は単結合又は連結基(1以上の原子を有する2価の基)を示す。R^{a01}～R^{a018}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、及び有機基からなる群より選択される基である。)

40

【0054】

連結基Z⁰¹としては、例えば、2価の炭化水素基、-O-、-O-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CBr₂-、-C(CBr₃)₂-、-C(CF₃)₂-、及び-R^{a019}-O-CO-からなる群より選択される2価の基及びこれらが複数個結合した基等を挙げることができる。

【0055】

連結基Z⁰¹である2価の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数が1以上18以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基等を挙げることができる。炭素原子数が1以上18以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、

50

メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基等を挙げることができる。上記2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1, 2 - シクロペニチレン基、1, 3 - シクロペニチレン基、シクロペニチリデン基、1, 2 - シクロヘキシレン基、1, 3 - シクロヘキシレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等を挙げができる。

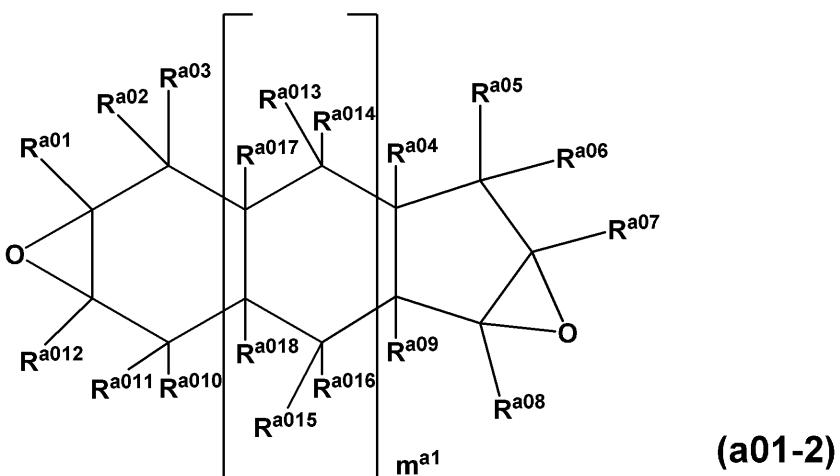
【0056】

R^{a01} ~ R^{a08} は、炭素原子数1以上8以下のアルキレン基であり、メチレン基又はエチレン基であるのが好ましい。

【0057】

【化7】

10



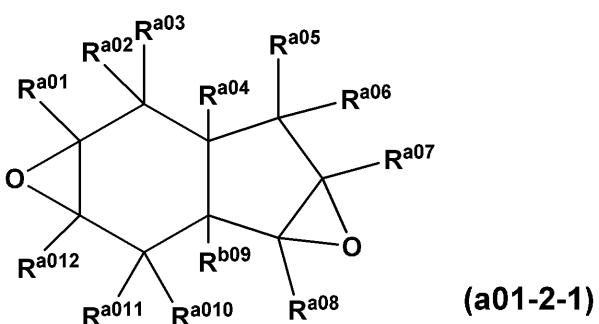
(式(a01-2)中、 R^{a01} ~ R^{a018} は、水素原子、ハロゲン原子、及び有機基からなる群より選択される基である。 R^{a02} 及び R^{a010} は、互いに結合してもよい。 R^{a013} 及び R^{a016} は互いに結合して環を形成してもよい。 m^a1 は、0又は1である。.)

30

【0058】

上記式(a01-2)で表される脂環式エポキシ化合物としては、上記式(a01-2)における m^a1 が0である化合物に該当する、下記式(a01-2-1)で表される化合物が好ましい。

【化8】



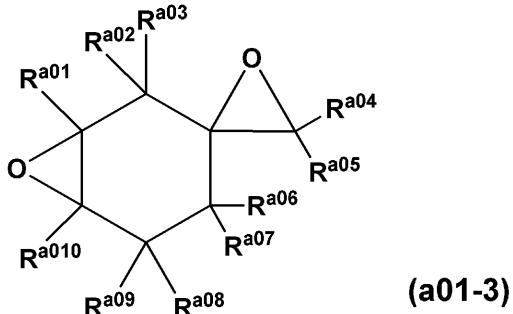
(式(a01-2-1)中、 R^{a01} ~ R^{a012} は、水素原子、ハロゲン原子、及び有機基からなる群より選択される基である。 R^{a02} 及び R^{a010} は互いに結合して環を形成

50

してもよい。)

【 0 0 5 9 】

【 化 9 】



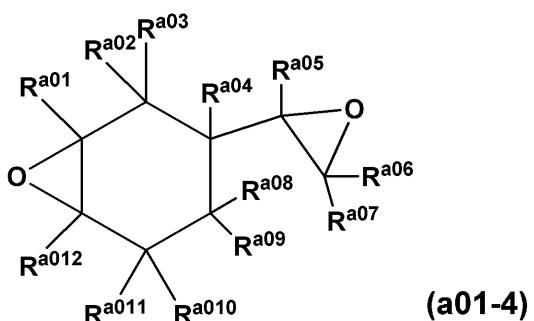
10

(式 (a 0 1 - 3) 中、 $R^{a01} \sim R^{a010}$ は、水素原子、ハロゲン原子、及び有機基からなる群より選択される基である。 R^{a02} 及び R^{a08} は、互いに結合してもよい。)

【 0 0 6 0 】

【 化 1 0 】

20



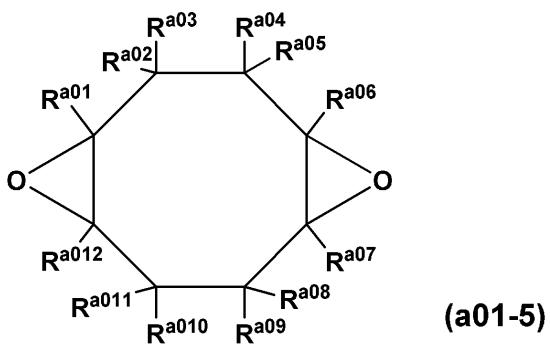
30

(式 (a 0 1 - 4) 中、 $R^{a01} \sim R^{a012}$ は、水素原子、ハロゲン原子、及び有機基からなる群より選択される基である。 R^{a02} 及び R^{a010} は、互いに結合してもよい。)

【 0 0 6 1 】

【 化 1 1 】

40



(式 (a 0 1 - 5) 中、 $R^{a01} \sim R^{a012}$ は、水素原子、ハロゲン原子、及び有機基からなる群より選択される基である。)

50

【 0 0 6 2 】

式 (a 0 1 - 1) ~ (a 0 1 - 5) 中、 R a 0 1 ~ R a 0 1 8 が有機基である場合、有機基は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、炭化水素基であっても、炭素原子とハロゲン原子とからなる基であっても、炭素原子及び水素原子とともにハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子のようなヘテロ原子を含むような基であってもよい。ハロゲン原子の例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及びフッ素原子等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

有機基としては、炭化水素基と、炭素原子、水素原子、及び酸素原子からなる基と、ハロゲン化炭化水素基と、炭素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる基と、炭素原子、水素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる基とが好ましい。有機基が炭化水素基である場合、炭化水素基は、芳香族炭化水素基でも、脂肪族炭化水素基でも、芳香族骨格と脂肪族骨格とを含む基でもよい。有機基の炭素原子数は 1 以上 20 以下が好ましく、1 以上 10 以下がより好ましく、1 以上 5 以下が特に好ましい。

10

【 0 0 6 4 】

炭化水素基の具体例としては、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、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ノニル基、n - デシル基、n - ウンデシル基、n - トリデシル基、n - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、n - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、n - ノナデシル基、及び n - イコシル基等の鎖状アルキル基；ビニル基、1 - プロペニル基、2 - n - プロペニル基（アリル基）、1 - n - ブテニル基、2 - n - ブテニル基、及び 3 - n - ブテニル基等の鎖状アルケニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、- ナフチル基、- ナフチル基、ビフェニル - 4 - イル基、ビフェニル - 3 - イル基、ビフェニル - 2 - イル基、アントリル基、及びフェナントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、- ナフチルメチル基、- ナフチルメチル基、- ナフチルエチル基、及び - ナフチルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。

20

【 0 0 6 5 】

ハロゲン化炭化水素基の具体例は、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、及びパーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、及びパーフルオロデシル基等のハロゲン化鎖状アルキル基；2 - クロロシクロヘキシル基、3 - クロロシクロヘキシル基、4 - クロロシクロヘキシル基、2 , 4 - ジクロロシクロヘキシル基、2 - ブロモシクロヘキシル基、3 - ブロモシクロヘキシル基、及び 4 - ブロモシクロヘキシル基等のハロゲン化シクロアルキル基；2 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2 , 3 - ジクロロフェニル基、2 , 4 - ジクロロフェニル基、2 , 5 - ジクロロフェニル基、2 , 6 - ジクロロフェニル基、3 , 4 - ジクロロフェニル基、3 , 5 - ジクロロフェニル基、2 - ブロモフェニル基、3 - ブロモフェニル基、4 - ブロモフェニル基、2 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、4 - フルオロフェニル基等のハロゲン化アリール基；2 - クロロフェニルメチル基、3 - クロロフェニルメチル基、4 - クロロフェニルメチル基、2 - ブロモフェニルメチル基、3 - ブロモフェニルメチル基、4 - ブロモフェニルメチル基、2 - フルオロフェニルメチル基、3 - フルオロフェニルメチル基、4 - フルオロフェニルメチル基等のハロゲン化アラルキル基である。

30

【 0 0 6 6 】

炭素原子、水素原子、及び酸素原子からなる基の具体例は、ヒドロキシメチル基、2 -

40

50

ヒドロキシエチル基、3 - ヒドロキシ - n - プロピル基、及び4 - ヒドロキシ - n - ブチル基等のヒドロキシ鎖状アルキル基；2 - ヒドロキシシクロヘキシル基、3 - ヒドロキシシクロヘキシル基、及び4 - ヒドロキシシクロヘキシル基等のハロゲン化シクロアルキル基；2 - ヒドロキシフェニル基、3 - ヒドロキシフェニル基、4 - ヒドロキシフェニル基、2 , 3 - ジヒドロキシフェニル基、2 , 4 - ジヒドロキシフェニル基、2 , 5 - ジヒドロキシフェニル基、2 , 6 - ジヒドロキシフェニル基、3 , 4 - ジヒドロキシフェニル基、及び3 , 5 - ジヒドロキシフェニル基等のヒドロキシアリール基；2 - ヒドロキシフェニルメチル基、3 - ヒドロキシフェニルメチル基、及び4 - ヒドロキシフェニルメチル基等のヒドロキシアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec - ブチルオキシ基、tert - ブチルオキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、n - ヘプチルオキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、n - ノニルオキシ基、n - デシルオキシ基、n - ウンデシルオキシ基、n - トリデシルオキシ基、n - テトラデシルオキシ基、n - ペンタデシルオキシ基、n - ヘキサデシルオキシ基、n - ヘプタデシルオキシ基、n - オクタデシルオキシ基、n - ノナデシルオキシ基、及びn - イコシルオキシ基等の鎖状アルコキシ基；ビニルオキシ基、1 - プロペニルオキシ基、2 - n - プロペニルオキシ基(アリルオキシ基)、1 - n - ブテニルオキシ基、2 - n - ブテニルオキシ基、及び3 - n - ブテニルオキシ基等の鎖状アルケニルオキシ基；フェノキシ基、o - トリルオキシ基、m - トリルオキシ基、p - トリルオキシ基、- ナフチルオキシ基、- ナフチルオキシ基、ビフェニル - 4 - イルオキシ基、ビフェニル - 3 - イルオキシ基、ビフェニル - 2 - イルオキシ基、アントリルオキシ基、及びフェナントリルオキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、- ナフチルメチルオキシ基、- ナフチルメチルオキシ基、- ナフチルエチルオキシ基、及び - ナフチルエチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、n - プロポキシメチル基、2 - メトキシエチル基、2 - エトキシエチル基、2 - n - プロポキシエチル基、3 - メトキシ - n - プロピル基、3 - エトキシ - n - プロピル基、3 - n - プロポキシ - n - プロピル基、4 - メトキシ - n - ブチル基、4 - エトキシ - n - ブチル基、及び4 - n - プロポキシ - n - ブチル基等のアルコキシアルキル基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、n - プロポキシメトキシ基、2 - メトキシエトキシ基、2 - エトキシエトキシ基、2 - n - プロポキシエトキシ基、3 - メトキシ - n - プロポキシ基、3 - エトキシ - n - プロポキシ基、3 - n - プロポキシ - n - プロポキシ基、4 - メトキシ - n - ブチルオキシ基、4 - エトキシ - n - ブチルオキシ基、及び4 - n - プロポキシ - n - ブチルオキシ基等のアルコキシアルコキシ基；2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、及び4 - メトキシフェニル基等のアルコキシアリール基；2 - メトキシフェノキシ基、3 - メトキシフェノキシ基、及び4 - メトキシフェノキシ基等のアルコキシアリールオキシ基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、及びデカノイル基等の脂肪族アシル基；ベンゾイル基、- ナフトイル基、及び - ナフトイル基等の芳香族アシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - プロポキシカルボニル基、n - ブチルオキシカルボニル基、n - ペンチルオキシカルボニル基、n - ヘキシルカルボニル基、n - ヘプチルオキシカルボニル基、n - オクチルオキシカルボニル基、n - ノニルオキシカルボニル基、及びn - デシルオキシカルボニル基等の鎖状アルキルオキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、- ナフトキシカルボニル基、及び - ナフトキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ノナノイルオキシ基、及びデカノイルオキシ基等の脂肪族アシルオキシ基；ベンゾイルオキシ基、- ナフトイルオキシ基、及び - ナフトイルオキシ基等の芳香族アシルオキシ基である。

【0067】

R^{a01} ~ R^{a018} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1以上

10

20

30

40

50

5以下のアルキル基、及び炭素原子数1以上5以下のアルコキシ基からなる群より選択される基が好ましく、特に機械的特性に優れる硬化膜を形成しやすいことから、R^{a01}~R^{a018}が全て水素原子であるのがより好ましい。

【0068】

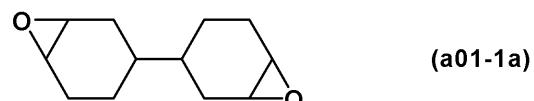
式(a01-2)~(a01-5)中、R^{a01}~R^{a018}は、式(a01-1)におけるR^{a01}~R^{a018}と同様である。式(a01-2)及び式(a01-4)において、R^{a02}及びR^{a010}が、互いに結合する場合、式(a01-2)において、R^{a013}及びR^{a016}が、互いに結合する場合、及び式(a01-3)において、R^{a02}及びR^{a08}が、互いに結合する場合に形成される2価の基としては、例えば、-CH₂-、-C(C_H₃)₂-が挙げられる。

10

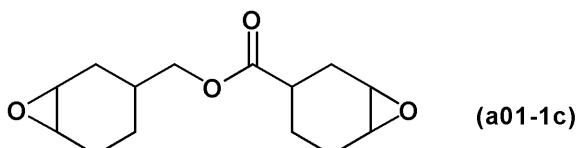
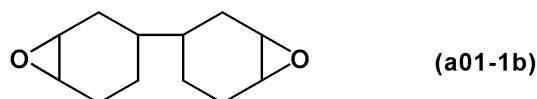
【0069】

式(a01-1)で表される脂環式エポキシ化合物のうち、好適な化合物の具体例としては、下記式(a01-1a)、式(a01-1a)、及び式(a01-1c)で表される脂環式エポキシ化合物や、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)プロパン[=2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン]等を挙げることができる。

【化12】



20

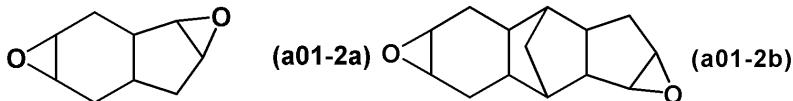


30

【0070】

式(a01-2)で表される脂環式エポキシ化合物のうち、好適な化合物の具体例としては、下記式(a01-2a)及び下記式(a01-2b)で表される脂環式エポキシ化合物が挙げられる。

【化13】



40

【0071】

式(a01-3)で表される脂環式エポキシ化合物のうち、好適な化合物の具体例としては、Sスピロ[3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン-6,2'-オキシラン]等が挙げられる。

【0072】

式(a01-4)で表される脂環式エポキシ化合物のうち、好適な化合物の具体例としては、4-ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジペンテンジオキシド、リモネンジオキシ

50

ド、1 - メチル - 4 - (3 - メチルオキシラン - 2 - イル) - 7 - オキサビシクロ [4 . 1 . 0] ヘプタン等が挙げられる。

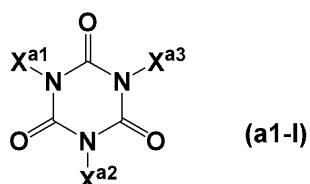
【 0 0 7 3 】

式 (a 0 1 - 5) で表される脂環式エポキシ化合物のうち、好適な化合物の具体例としては、1 , 2 , 5 , 6 - ジエポキシクロオクタン等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

さらに、下記式 (a 1 - I) で表される化合物をエポキシ化合物として好適に使用し得る。

【 化 1 4 】



10

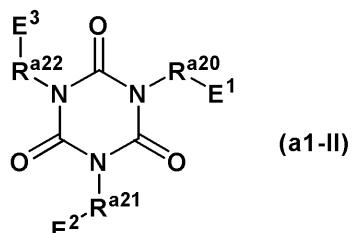
(式 (a 1 - I) 中、 $\text{X}^{\alpha 1}$ 、 $\text{X}^{\alpha 2}$ 、及び $\text{X}^{\alpha 3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はエポキシ基を含んでいてもよい有機基であり、 $\text{X}^{\alpha 1}$ 、 $\text{X}^{\alpha 2}$ 、及び $\text{X}^{\alpha 3}$ が有するエポキシ基の総数が 2 以上である。)

20

【 0 0 7 5 】

上記式 (a 1 - I) で表される化合物としては、下記式 (a 1 - II) で表される化合物が好ましい。

【 化 1 5 】



30

(式 (a 1 - II) 中、 $\text{R}^{\alpha 20} \sim \text{R}^{\alpha 22}$ は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキレン基、アリーレン基、- O - 、- C (= O) - 、- NH - 及びこれらの組み合わせからなる基であり、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。 $\text{E}^1 \sim \text{E}^3$ は、エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽和基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、チオール基、カルボキシ基、水酸基及びコハク酸無水物基からなる群より選択される少なくとも 1 種の置換基又は水素原子である。ただし、 E^1 、 E^2 、及び E^3 が有するエポキシ基の総数が 2 以上である。)

40

【 0 0 7 6 】

式 (a 1 - II) 中、 $\text{R}^{\alpha 20}$ と E^1 、 $\text{R}^{\alpha 21}$ と E^2 、及び $\text{R}^{\alpha 22}$ と E^3 で示される基は、例えば、少なくとも 2 つが、それぞれ、下記式 (a 1 - II a) で表される基であることが好ましく、いずれもが、それぞれ、下記式 (a 1 - II a) で表される基であることがより好ましい。1 つの化合物に結合する複数の式 (a 1 - II a) で表される基は、同じ基であることが好ましい。

- L - C^a (a 1 - II a)

(式 (a 1 - II a) 中、L は直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキレン基、アリーレン基、- O - 、- C (= O) - 、- NH - 及びこれらの組み合わせからなる基であり、C^a は

50

オキシラニル基（エポキシ基）である。式(a1-IIa)中、LとC^aとが結合して環状構造を形成していてもよい。）

【0077】

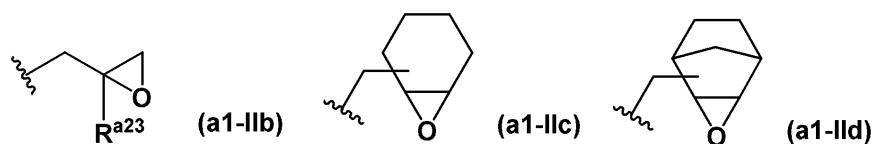
式(a1-IIa)中、Lとしての直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキレン基としては、炭素原子数1以上10以下であるアルキレン基が好ましく、また、Lとしてのアリーレン基としては、炭素原子数5以上10以下であるアリーレン基が好ましい。式(a1-IIa)中、Lは、直鎖状の炭素原子数が1以上3以下のアルキレン基、フェニレン基、-O-、-C(=O)-、-NH-及びこれらの組み合わせからなる基であることが好ましく、メチレン基等の直鎖状の炭素原子数が1以上3以下のアルキレン基及びフェニレン基の少なくとも1種、又は、これらと、-O-、-C(=O)-及びNH-の少なくとも1種との組み合わせからなる基が好ましい。

10

【0078】

式(a1-IIa)中、LとC^aとが結合して環状構造を形成している場合としては、例えば、分岐鎖状のアルキレン基とエポキシ基とが結合して環状構造（脂環構造のエポキシ基を有する構造）を形成している場合、下記式(a1-IIb)～(a1-IId)で表される有機基が挙げられる。

【化16】



（式(a1-IIb)中、R^{a23}は、水素原子又はメチル基である。）

【0079】

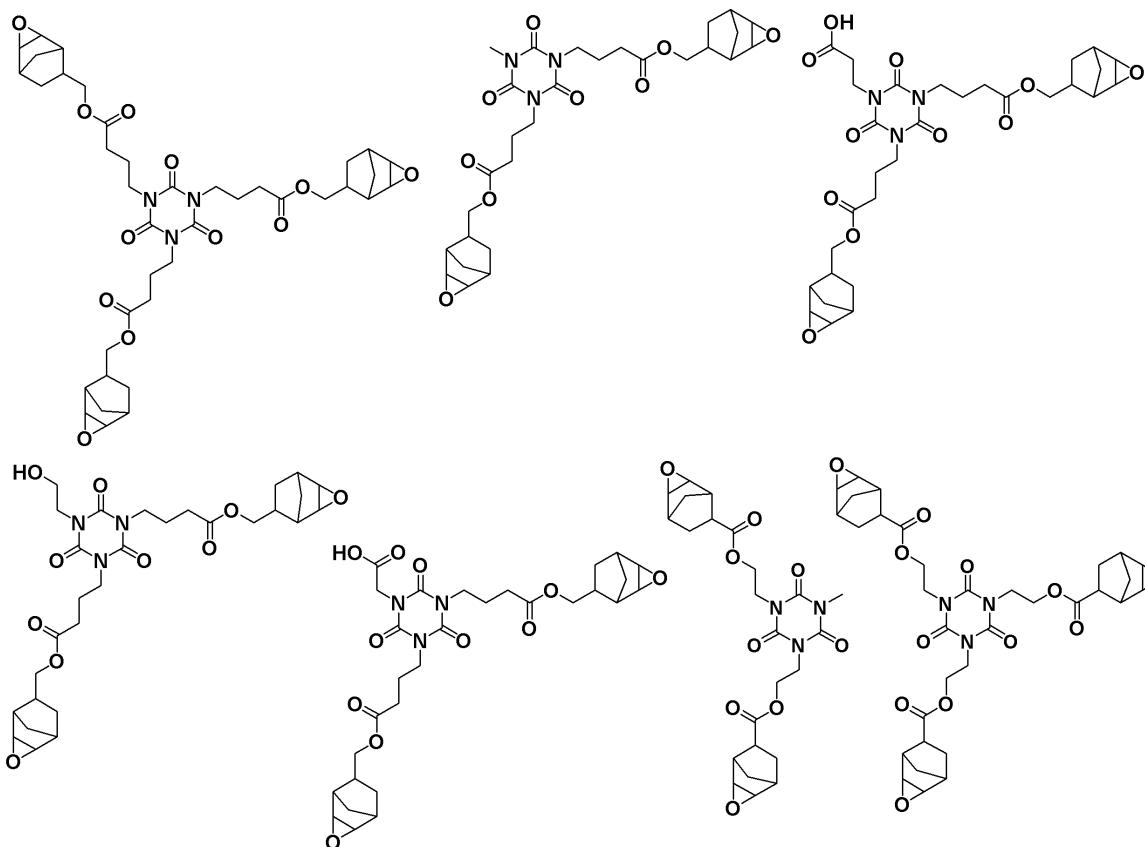
以下、式(a1-II)で表される化合物の例としてオキシラニル基、又は脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

30

40

50

【化 1 7】



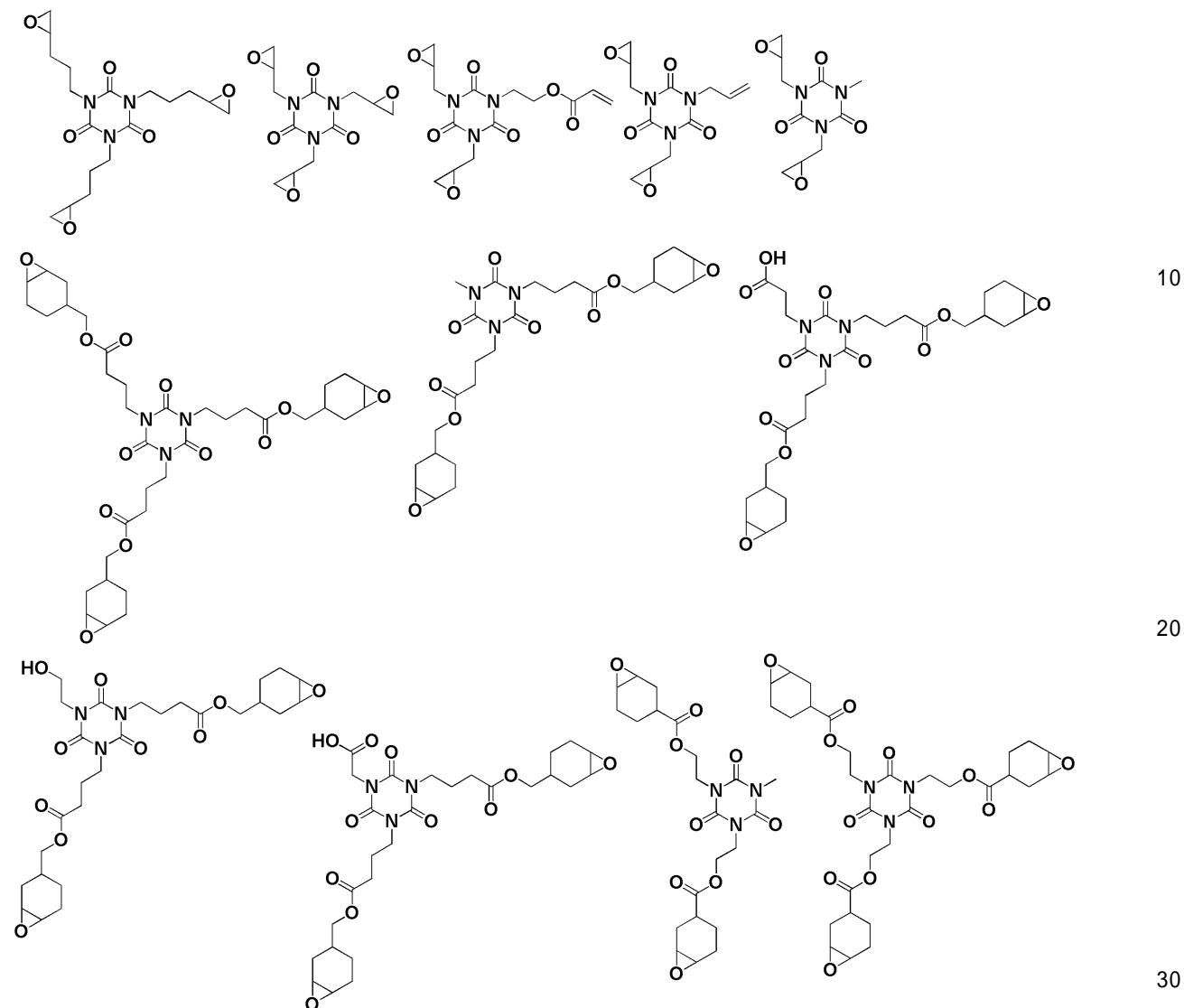
【 0 0 8 0 】

30

40

50

【化18】



【0081】

また、分子内に2以上のグリシジル基又は脂環式エポキシ基を有するシロキサン化合物（以下、「シロキサン化合物」とも記す。）をエポキシ化合物として好適に使用し得る。

【0082】

シロキサン化合物は、シロキサン結合（Si-O-Si）により構成されたシロキサン骨格と、2以上のグリシジル基又は脂環式エポキシ基とを分子内に有する化合物である。

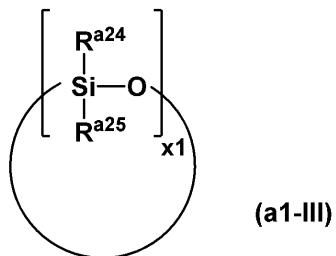
【0083】

シロキサン化合物におけるシロキサン骨格としては、例えば、環状シロキサン骨格やかご型やラダー型のポリシリセスキオキサン骨格を挙げることができる。

【0084】

シロキサン化合物としては、なかでも、下記式（a1-I1I）で表される環状シロキサン骨格を有する化合物（以下、「環状シロキサン」という場合がある）が好ましい。

【化 1 9】



10

【 0 0 8 5 】

式(a₁ - I₁I₂I₃)中、R^{a₂4}、及びR^{a₂5}は、エポキシ基を含有する1価の基又はアルキル基を示す。ただし、式(a₁ - I₁I₂I₃)で表される化合物におけるx₁個のR^{a₂4}及びx₁個のR^{a₂5}のうち、少なくとも2個はエポキシ基を含有する1価の基である。また、式(a₁ - I₁I₂I₃)中のx₁は3以上の整数を示す。尚、式(a₁ - I₁I₂I₃)で表される化合物におけるR^{a₂4}、R^{a₂5}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、複数のR^{a₂4}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。複数のR^{a₂5}も同一であってもよいし、異なっていてもよい。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数が1以上18以下である（好ましくは炭素原子数1以上6以下、特に好ましくは炭素原子数1以上3以下）直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を挙げることができる。

〔 0 0 8 6 〕

式 (a 1 - I I I) 中の $\times 1$ は 3 以上の整数を示し、なかでも、硬化膜を形成する際の架橋反応性に優れる点で 3 以上 6 以下の整数が好ましい。

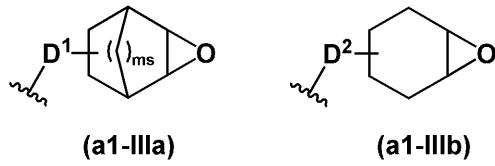
シロキサン化合物が分子内に有するエポキシ基の数は2個以上であり、硬化膜を形成する際の架橋反応性に優れる点から2個以上6個以下が好ましく、特に好ましくは2個以上4個以下である。

〔 0 0 8 7 〕

上記エポキシ基を含有する1価の基としては、脂環式エポキシ基、及び $-D^A-O-R^{a26}$ で表されるグリシジルエーテル基 [D^A はアルキレン基を示し、 R^{a26} はグリシジル基を示す] が好ましく、脂環式エポキシ基がより好ましく、下記式 ($a1-I\bar{I}Ia$) 又は下記式 ($a1-I\bar{I}Ib$) で表される脂環式エポキシ基がさらに好ましい。上記 D^A (アルキレン基) としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基等の炭素原子数が1以上18以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基等を挙げることができる。

30

【化 2 0】



40

(上記式 (a₁ - I₁I₁a) 及び式 (a₁ - I₁I₁b) 中、D¹ 及び D² は、それぞれ独立にアルキレン基を表し、m_s は 0 以上 2 以下の整数を表す。)

【 0 0 8 8 】

光硬化性組成物は、エポキシ化合物として、式(a 1 - I I I)で表されるシロキサン化合物以外にも、脂環式エポキシ基含有環状シロキサン、特開2008-248169号

50

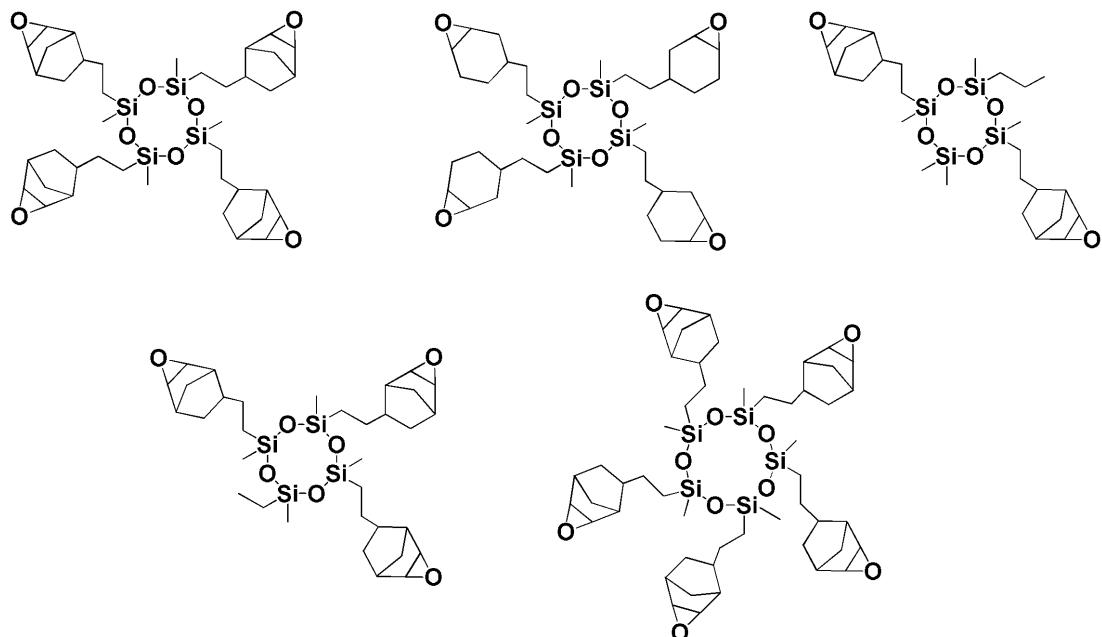
公報に記載の脂環式エポキシ基含有シリコーン樹脂、及び特開2008-19422号公報に記載の1分子中に少なくとも2個のエポキシ官能性基を有するオルガノポリシリセスキオキサン樹脂等のシロキサン骨格を有する化合物を含有していてもよい。

【0089】

シロキサン化合物としては、より具体的には、下記式で表される、分子内に2以上のグリシジル基を有する環状シロキサン等を挙げることができる。また、シロキサン化合物としては、例えば、商品名「X-40-2670」、「X-40-2701」、「X-40-2728」、「X-40-2738」、「X-40-2740」（以上、信越化学工業社製）等の市販品を用いることができる。

【0090】

【化21】



【0091】

10

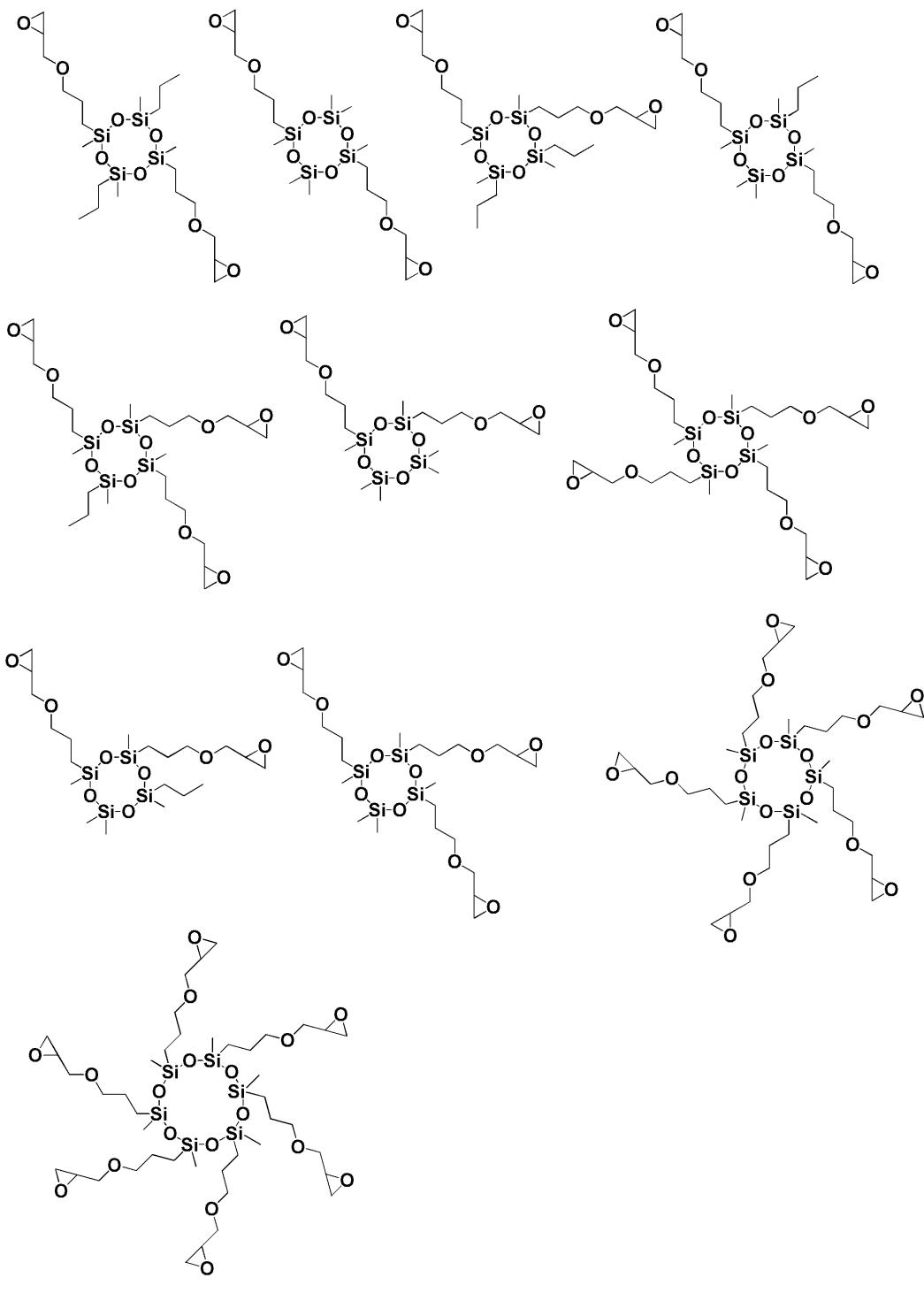
20

30

40

50

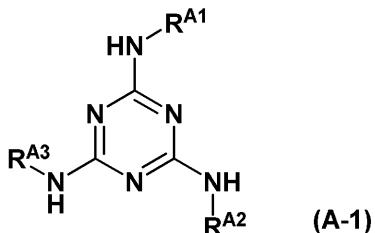
【化 2 2】



【0092】

高屈折率の硬化物を得やすい点で、光硬化性組成物は、光重合性化合物（A）として、下記式（A-1）で表される化合物を含むのが好ましい。

【化23】



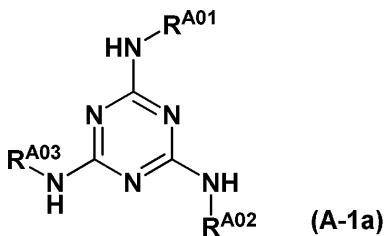
10

(式(A-1)中、R^{A1}、R^{A2}、及びR^{A3}は、それぞれ独立に有機基であり、R^{A1}としての有機基、R^{A2}としての有機基、及びR^{A3}としての有機基のうちの少なくとも2つがラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を有する。)

【0093】

式(A-1)で表される化合物の好ましい例として、下記式(A-1a)で表される化合物が挙げられる。

【化24】



20

【0094】

式(A-1a)中、R^{A01}は、置換基を有してもよいキノリニル基、置換基を有してもよいイソキノリニル基、又は置換基を有してもよい2-置換ベンゾチアゾリル基である。

30

2-置換ベンゾチアゾリル基は2位に-S-R^{A0}で表される基を有する。R^{A0}は、水素原子、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基である。

R^{A02}、及びR^{A03}は、ともにラジカル重合性基含有基を有する芳香環含有基であるか、ともにカチオン重合性基含有基を有する芳香環含有基である。

トリアジン環に結合している-NH-基は、R^{A02}、及びR^{A03}中の芳香環に結合する。

【0095】

置換基を有してもよいキノリニル基、置換基を有してもよいイソキノリニル基、及び置換基を有してもよい2-置換ベンゾチアゾリル基はいずれも分極率が大きく、官能基としての体積が小さい。このため、R^{A01}が、置換基を有してもよいキノリニル基、置換基を有してもよいイソキノリニル基、又は置換基を有してもよい2-置換ベンゾチアゾリル基であることが、光硬化性組成物の硬化物の屈折率の高さに寄与していると考えられる。

40

【0096】

R^{A01}としてのキノリニル基としては、キノリン-2-イル基、キノリン-3-イル基、キノリン-4-イル基、キノリン-5-イル基、キノリン-6-イル基、キノリン-7-イル基、及びキノリン-8-イル基のいずれでもよい。これらの基の中では、式(A-1)で表される化合物の原料化合物の入手が容易であることや、式(A-1)で表される化合物の合成が容易であること等から、キノリン-3-イル基、及びキノリン-4-イル基が好ましい。

50

【0097】

R^A としてのイソキノリニル基としては、イソキノリン-1-イル、イソキノリン-3-イル基、イソキノリン-4-イル基、イソキノリン-5-イル基、イソキノリン-6-イル基、イソキノリン-7-イル基、及びイソキノリン-8-イル基のいずれでもよい。

【0098】

R^A としてのキノリニル基、及びイソキノリニル基が有してもよい置換基は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。置換基の例としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、及び1価の有機基が挙げられる。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

1 10
1価の有機基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、及び脂肪族アシルチオ基等が挙げられる。

また、後述するラジカル重合性基含有基、及びカチオン重合性基含有基も1価の有機基として好ましい。

【0099】

置換基としての1価の有機基の炭素原子数は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。置換基としての1価の有機基の炭素原子数としては、例えば1以上20以下が好ましく、1以上12以下がより好ましく、1以上8以下がさらに好ましい。アルコキシアルキル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルキルチオ基、及び脂肪族アシルチオ基については、その炭素原子数の下限は2である。

【0100】

置換基としてのアルキル基の好ましい具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、及びn-オクチル基が挙げられる。

【0101】

置換基としてのアルコキシ基の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、及びn-オクチルオキシ基が挙げられる。

【0102】

置換基としてのアルコキシアルキル基の好ましい具体例としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロピルオキシメチル基、n-ブチルオキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-n-プロピルオキシエチル基、2-n-ブチルオキシエチル基、3-メトキシ-n-プロピルオキシ基、3-エトキシ-n-プロピルオキシ基、3-n-プロピルオキシ-n-プロピルオキシ基、3-n-ブチルオキシ-n-ブチルオキシ基、4-メトキシ-n-ブチルオキシ基、4-エトキシ-n-ブチルオキシ基、4-n-プロピルオキシ-n-ブチルオキシ基、4-n-ブチルオキシ-n-ブチルオキシ基が挙げられる。

【0103】

置換基としての脂肪族アシル基の好ましい具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、及びオクタノイル基が挙げられる。

【0104】

置換基としての脂肪族アシルオキシ基の好ましい具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、及びオクタノイルオキシ基が挙げられる。

【0105】

置換基としてのアルコキシカルボニル基の好ましい具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、n-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、sec-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、及びn-オクチルオキシカルボニル基が挙げられる。

【0106】

置換基としてのアルキルチオ基の好ましい具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、n-ヘキシルチオ基、n-ヘプチルチオ基、及びn-オクチルチオ基が挙げられる。

10

【0107】

置換基としての脂肪族アシルチオ基の好ましい具体例としては、アセチルチオ基、プロピオニルチオ基、ブタノイルチオ基、ペンタノイルチオ基、ヘキサノイルチオ基、ヘプタノイルチオ基、及びオクタノイルチオ基が挙げられる。

【0108】

キノリニル基、及びイソキノリニル基が置換基を有する場合、置換基の数は、所望する効果が損なわれない限りにおいて特に限定されない。キノリニル基、及びイソキノリニル基が置換基を有する場合、置換基の数は、1以上4以下が好ましく、1又は2がより好ましく、1が特に好ましい。

20

キノリニル基、及びイソキノリニル基が複数の置換基を有する場合、当該複数の置換基は互いに異なっていてもよい。

【0109】

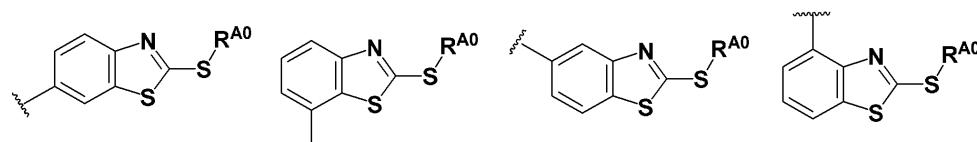
R^{A01}としての2-置換ベンゾチアゾリル基は、2位に-S-R^{A0}で表される基を有する。R^{A01}としての2-置換ベンゾチアゾリル基は、2以外の位置に、-S-R^{A0}で表される基以外の他の置換基を有していてもよい。R^{A0}は、水素原子、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基である。ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基については後述する。

【0110】

2-置換ベンゾチアゾリル基の好ましい例としては、下記の基が挙げられる。

30

【化25】



【0111】

R^{A01}としての2-置換ベンゾチアゾリル基が有してもよい置換基としては、キノリニル基、及びイソキノリニル基が有してもよい置換基と同様である。

40

2-置換ベンゾチアゾリル基が置換基を有する場合、置換基の数は、所望する効果が損なわれない限りにおいて特に限定されない。2-置換ベンゾチアゾリル基が置換基を有する場合、置換基の数は、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

2-置換ベンゾチアゾリル基が複数の置換基を有する場合、当該複数の置換基は互いに異なっていてもよい。

【0112】

R^{A02}、及びR^{A03}は、ともにラジカル重合性基含有基を有する芳香環含有基であるか、ともにカチオン重合性基含有基を有する芳香環含有基である。

なお、トリアジン環に結合している-NH-基は、R^{A02}、及びR^{A03}中の芳香環に

50

結合する。

R^{A02} 、及び R^{A03} としての芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の結合位置は特に限定されない。

【0113】

R^{A02} としての芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の数と、 R^{A03} としての芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の数とは特に限定されない。 R^{A02} としての芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の数と、 R^{A03} としての芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の数とは、1以上3以下の整数が好ましく、1又は2がより好ましく、1が特に好ましい。

10

【0114】

R^{A02} 、及び R^{A03} としての芳香環含有基は、1つの単環式芳香環、又は1つの縮合式芳香環のみを含んでいてもよく、単環式芳香環、及び/又は縮合式芳香環を2つ以上含んでいてもよい。 R^{A02} 、及び R^{A03} としての芳香環含有基が、単環式芳香環、及び/又は縮合式芳香環を2つ以上含む場合、単環式芳香環同士、縮合式芳香環同士、又は単環式芳香環と縮合式芳香環とを連結する連結基の種類は特に限定されない。当該連結基は、2価の連結基であってもよく、3価以上の連結基であってもよく、2価の連結基が好ましい。

20

【0115】

2価の連結基としては、2価の脂肪族炭化水素基、2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、-CONH-、-NH-、-N=N-、-CH=N-、-COO-、-O-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-S-、及び-S-S-、並びにこれのうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。

【0116】

また、2価の連結基としては、-CR^{a001}R^{a002}-で表される基も好ましい。

R^{a001} 及び R^{a002} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、又は炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基である。 R^{a001} と R^{a002} とは互いに結合して環を形成してもよい。 $-CR^{a001}R^{a002}-$ で表される基の具体例としては、メチレン基、エタン-1,1-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、ブタン-2,2-ジイル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2,2-ジイル基、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシリデン基、及びシクロヘプチリデン基が挙げられる。

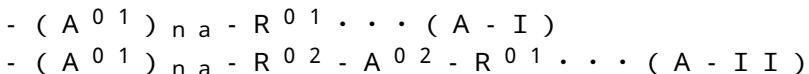
30

【0117】

R^{A02} 、及び R^{A03} としての芳香環含有基は、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を有する。ラジカル重合性基含有基、及びカチオン重合性基含有基について、前述した通りである。

【0118】

ラジカル重合性基含有基の好適な例としては、下記式(A-I)又は下記式(A-II)で表される基であって、ビニルオキシ基含有基に該当しない基が挙げられる。



40

【0119】

式(A-I)及び式(A-II)において、 R^{01} は、炭素原子数2以上10以下のアルケニル基である。 R^{02} は、炭素原子数1以上10以下のアルキレン基である。

A^{01} は、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-CO-S-、-O-CO-、-S-CO-、-CO-NH-、-NH-CO-、又は-NH-である。

A^{02} は、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-CO-S-、-O-CO-、-S-CO-、-CO-NH-、-NH-CO-、又は-NH-である。

$n a$ は、0又は1である。

【0120】

50

ラジカル重合性基含有基の好適な具体例としては、

- O - R^{0 3}、
- S - R^{0 3}、
- O - CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- O - CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- O - CH₂CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- CO - O - CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- CO - O - CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- CO - O - CH₂CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- O - CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- O - CH₂CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- O - CH₂CH₂CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- CO - O - CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- CO - O - CH₂CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- CO - O - CH₂CH₂CH₂CH₂ - R^{0 3}、
- NH - R^{0 3}、
- NH - CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- NH - CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- NH - CH₂CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- CO - NH - CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- CO - NH - CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- CO - NH - CH₂CH₂CH₂CH₂ - O - R^{0 3}、
- NH - CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- NH - CH₂CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- NH - CH₂CH₂CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- CO - NH - CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、
- CO - NH - CH₂CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}、及び、
- CO - NH - CH₂CH₂CH₂CH₂ - NH - R^{0 3}で表される基が挙げられる。これらの基におけるR^{0 3}は、アリル基、又は(メタ)アクリロイル基である。

【0 1 2 1】

30

カチオン重合性基含有基の好適な例としては、ビニルオキシ基、及び下記式(A 3)～式(A 8)で表される基が挙げられる。

- (A^{0 1})_{n a} - R^{0 4} . . . (A 3)
- (A^{0 1})_{n a} - R^{0 2} - R^{0 5} . . . (A 4)
- (A^{0 1})_{n a} - R^{0 2} - (CO)_{n b} - A^{0 3} - R^{0 4} . . . (A 5)
- (A^{0 1})_{n a} - R^{0 2} - (CO)_{n b} - A^{0 3} - R^{0 7} - R^{0 5} . . . (A 6)
- (A^{0 1})_{n a} - R^{0 2} - O - R^{0 6} . . . (A 7)
- (A^{0 1})_{n a} - R^{0 2} - (CO)_{n b} - A^{0 3} - R^{0 7} - O - R^{0 6} . . . (A 8)

【0 1 2 2】

40

式(A 3)～式(A 8)において、R^{0 2}は、炭素原子数1以上10以下のアルキレン基である。R^{0 4}は、炭素原子数2以上20以下のエポキシアルキル基、又は炭素原子数3以上20以下の脂環式エポキシ基である。R^{0 5}は、炭素原子数3以上20以下の脂環式エポキシ基である。R^{0 6}は、ビニル基である。R^{0 7}は、炭素原子数1以上10以下のアルキレン基である。

A^{0 1}は、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-CO-S-、-O-CO-、-S-CO-、-CO-NH-、-NH-CO-、又は-NH-である。

A^{0 3}は、-O-又は-NH-である。

n_bは0又は1である。

【0 1 2 3】

カチオン重合性基含有基の好適な具体例としては、

50

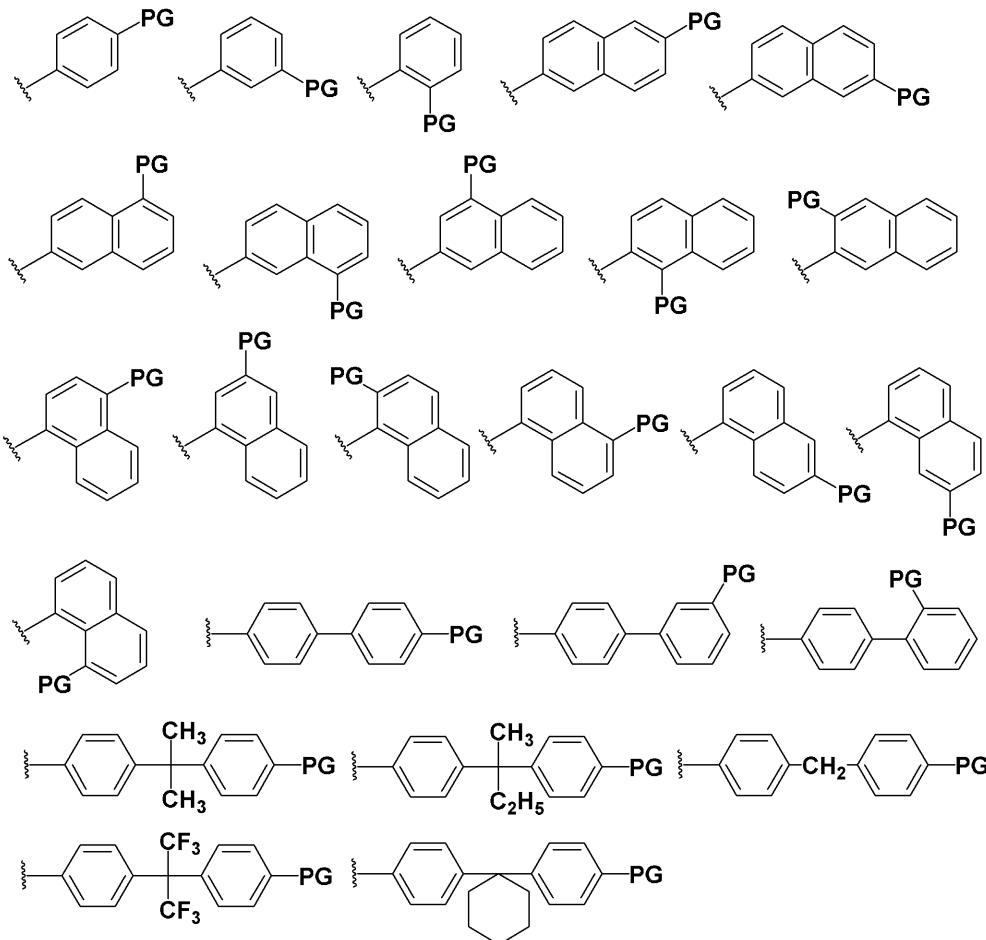
- R^{0 8},
- O - C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- O - C H₂ C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- O - C H₂ C H₂ C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- C O - O - C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- C O - O - C H₂ C H₂ C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- N H - C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- N H - C H₂ C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- N H - C H₂ C H₂ C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- C O - N H - C H₂ C H₂ - R^{0 8},
- C O - N H - C H₂ C H₂ C H₂ C H₂ - R^{0 8}、及び、

- C O - N H - C H₂ C H₂ C H₂ C H₂ - R^{0 8} で表される基が挙げられる。これらの基における R^{0 8} は、ビニルオキシ基、グリシジルオキシ基、グリシジルチオ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシリル基、又はエポキシシクロヘプチル基である。

【 0 1 2 4 】

R^{A 0 2}、及び R^{A 0 3} としての芳香環含有基が、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を 1 つ有する場合、R^{A 0 2}、及び R^{A 0 3} の好適な例としては下記式の基が挙げられる。下記式中、PG は、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基である。

【 化 2 6 】



【 0 1 2 5 】

10

20

30

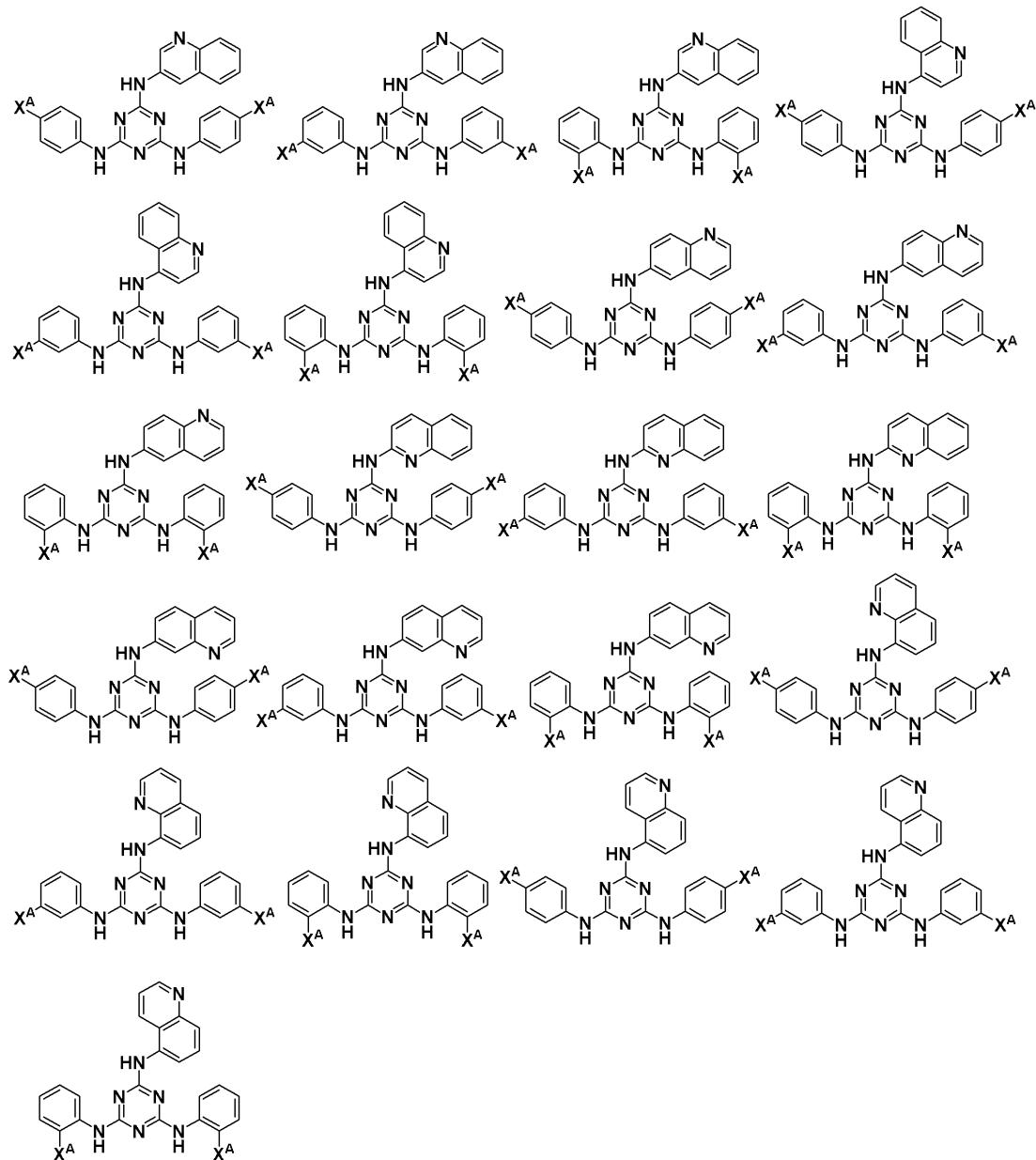
40

50

式(A1)で表される化合物の好適な具体例としては、下記式の化合物が挙げられる。下記式において、X^Aは、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-n-プロピルオキシカルボニル基、及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される基である。

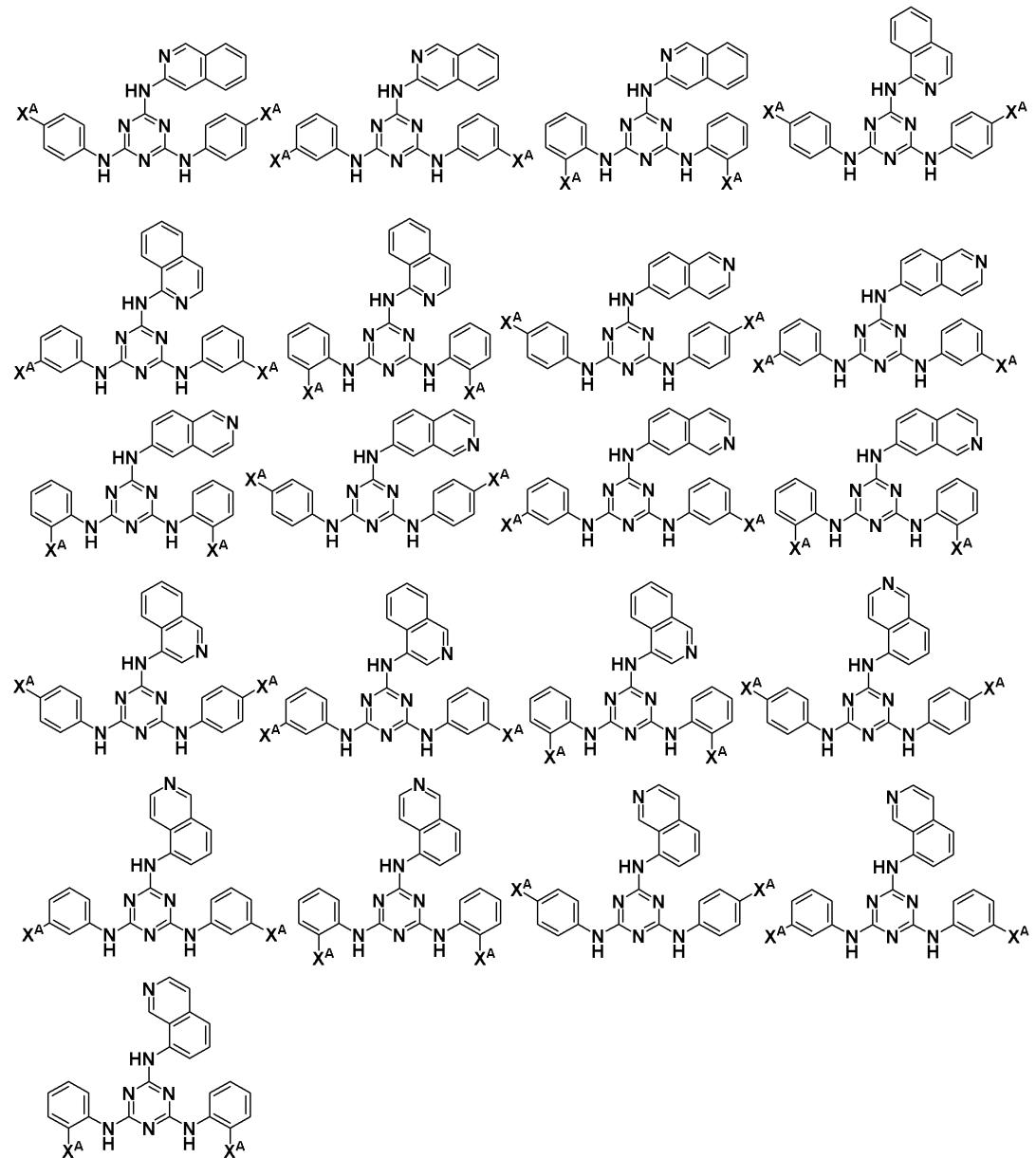
【0126】

【化27】



【0127】

【化 2 8】

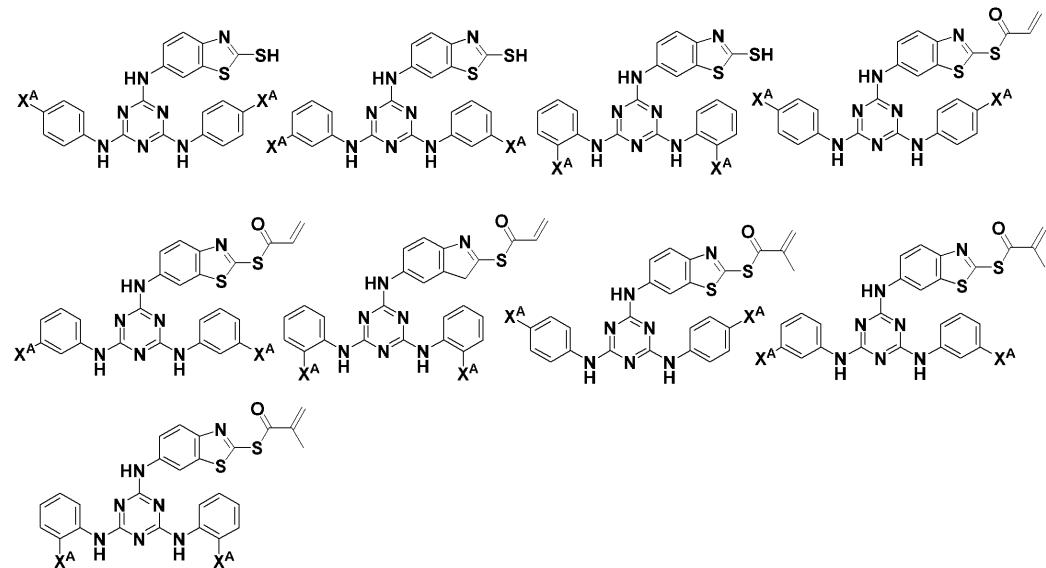


【 0 1 2 8 】

40

50

【化 2 9】



10

【0129】

20

式(A-1a)で表される化合物の製造方法は特に限定されない。典型的には、塩化シアヌル等のハロゲン化シアヌルを、R^{A01}-NH₂、R^{A02}-NH₂、及びR^{A03}-NH₂で表される芳香族アミンと反応させることにより製造することができる。これらの複数種のアミンは、同時にハロゲン化シアヌルと反応させても、順次ハロゲン化シアヌルと反応させてもよく、順次ハロゲン化シアヌルと反応させるのが好ましい。

【0130】

30

また、式(A-1)中のR^{A02}、及びR^{A03}は、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、又はアミノ基等の官能基を有する芳香族アミンをハロゲン化シアヌルと反応させた後に、これらの官能基に、ラジカル重合性基含有基や、カチオン重合性基含有基を与える化合物を反応させることによっても生成させることができる。ラジカル重合性基含有基や、カチオン重合性基含有基を与える化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ハライド、ハロゲン化オレフィン、エピクロロヒドリン、グリシジル(メタ)アクリレート等の重合性基を有する化合物が挙げられる。

水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、又はアミノ基等の官能基と、重合性基を有する化合物との反応としては、エーテル結合、カルボン酸エステル結合、カルボン酸アミド結合、及びチオエーテル結合を生成させる周知の反応を採用できる。

【0131】

40

ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を形成する反応は多段階の反応であってもよい。例えば、ハロゲン化シアヌルにフェノール性水酸基を有する芳香族アミンを反応させた後、フェノール性水酸基をエピクロロヒドリンと反応させてグリシジル化し、次いで、グリシジル基にアクリル酸を反応させることにより、下記式で表されるラジカル重合性基含有基を芳香環上に導入することができる。



上記の反応は一例であり、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基は、種々の反応を組み合わせて実施することにより形成され得る。

【0132】

式(A-1a)で表される化合物は、通常、有機溶媒中で合成される。かかる有機溶媒としては、ハロゲン化シアヌル、芳香族アミン、ラジカル重合性基、及びカチオン重合性基等と反応しない不活性な溶媒であれば特に限定されない。溶媒としては、溶媒(S)の具体例として例示される有機溶媒等を用いることができる。

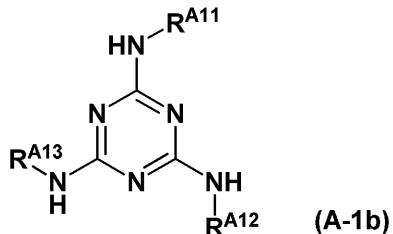
50

式(A-1a)で表される化合物を製造する際に、ハロゲン化シアヌルと、 $R^{A01}-NH_2$ 、 $R^{A02}-NH_2$ 及び $R^{A03}-NH_2$ で表される芳香族アミン等の芳香族アミン類とを反応させる際の温度は特に限定されない。典型的には、反応温度は、0以上150以下が好ましい。

【0133】

式(A-1)で表される化合物の他の好ましい例として、下記式(A-1b)で表される化合物が挙げられる。

【化30】

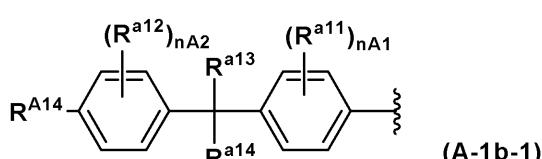


10

【0134】

式(A-1b)中、 R^{A11} 、 R^{A12} 、及び R^{A13} は、それぞれ芳香環含有基である。
 R^{A12} 、及び R^{A13} の少なくとも1つは下記式(A-1b-1)で表される基である。

【化31】



20

30

トリアジン環に結合している-NH-基は、それぞれ、 R^{A11} 、 R^{A12} 、及び R^{A13} 中の芳香環に結合する。

式(A-1b-1)中、 R^{a11} 及び R^{a12} は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、又はハロゲン原子である。

$nA1$ 及び $nA2$ は、それぞれ独立に0以上4以下の整数である。

R^{a13} 及び R^{a14} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基、又はフェニル基である。

R^{a13} と R^{a14} とは互いに結合して環を形成してもよい。

R^{A14} は、ラジカル重合性基含有基か、カチオン重合性基含有基である。

R^{A12} 、及び R^{A13} がともに式(A-1b-1)で表される基である場合、 R^{A12} 、及び R^{A13} は、ともにラジカル重合性基含有基を有するか、又はともにカチオン重合性基含有基を有する。

【0135】

上記の通り、式(A-1b)中、 R^{A11} 、 R^{A12} 、及び R^{A13} は、それぞれ芳香環含有基である。式(A-1b)において、トリアジン環に結合している-NH-基は、それぞれ、 R^{A11} 、 R^{A12} 、及び R^{A13} 中の芳香環に結合する。

芳香環含有基が、式(A-1b-1)で表される基以外の基である場合、芳香環含有基は、上記の所定の要件を満たす限りにおいて特に限定されない。

【0136】

40

50

式(A-1b-1)で表される基以外の芳香環含有基は、1つの単環式芳香環、又は1つの縮合式芳香環のみを含んでいてもよく、単環式芳香環、及び/又は縮合式芳香環を2つ以上含んでいてもよい。芳香環含有基が、単環式芳香環、及び/又は縮合式芳香環を2つ以上含む場合、単環式芳香環同士、縮合式芳香環同士、又は単環式芳香環と縮合式芳香環とを連結する連結基の種類は特に限定されない。当該連結基は、2価の連結基であってもよく、3価以上の連結基であってもよく、2価の連結基が好ましい。

【0137】

2価の連結基としては、2価の脂肪族炭化水素基、2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、-CONH-、-NH-、-N=N-、-CH=N-、-COO-、-O-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-S-、及び-S-S-、並びにこれのうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。

10

【0138】

芳香環含有基の好ましい例としては、置換基を有してもよいキノリニル基、置換基を有してもよいイソキノリニル基、及び置換基を有してもよい2-置換ベンゾチアゾリル基が挙げられる。これらの基は、式(A-1a)中のR^{A01}に関して説明した、置換基を有してもよいキノリニル基、置換基を有してもよいイソキノリニル基、及び置換基を有してもよい2-置換ベンゾチアゾリル基と同様である。

【0139】

芳香環含有基としての他の好ましい例としては、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいビフェニル基、置換基を有してもよいフェニルチオフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシフェニル基、置換基を有してもよいフェニルスルホニルフェニル基、置換基を有してもよいベンゾチアゾリル基、置換基を有してもよいベンゾオキサゾリル基、及び置換基を有してもよいターフェニル基等が挙げられる。

20

これらの基が置換基を有する場合、当該置換基は、キノリニル基、及びイソキノリニル基が有してもよい置換基と同様である。これらの基が複数の置換基を有する場合、当該複数の置換基は互いに異なっていてもよい。

【0140】

置換基を有してもよいフェニル基の好適な具体例としては、フェニル基、4-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、2,3-ジシアノフェニル基、2,4-ジシアノフェニル基、2,5-ジシアノフェニル基、2,6-ジシアノフェニル基、3,4-ジシアノフェニル基、3,5-ジシアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、2-ニトロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、2-ヨードフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、及び2-メチルフェニル基が挙げられる。

30

【0141】

置換基を有してもよいナフチル基の好適な具体例としては、ナフトレン-1-イル基、及びナフトレン-2-イル基が挙げられる。

40

【0142】

置換基を有してもよいビフェニル基の好適な例としては、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4-ニトロフェニル)フェニル基、3-(4-ニトロフェニル)フェニル基、2-(4-ニトロフェニル)フェニル基、4-(4-シアノフェニル)フェニル基、3-(4-シアノフェニル)フェニル基、及び2-(4-シアノフェニル)フェニル基が挙げられる。

【0143】

置換基を有してもよいフェニルチオフェニル基の好適な具体例としては、4-フェニルチオフェニル基、3-フェニルチオフェニル基、及び2-フェニルチオフェニル基が挙げられる。

50

【 0 1 4 4 】

置換基を有してもよいフェノキシフェニル基の好適な具体例としては、4 - フェノキシフェニル基、3 - フェノキシフェニル基、及び2 - フェノキシフェニル基が挙げられる。

【 0 1 4 5 】

置換基を有してもよいフェニルスルホニルフェニル基の好適な具体例としては、4 - フェニルスルホニルフェニル基、3 - フェニルスルホニルフェニル基、及び2 - フェニルスルホニルフェニル基が挙げられる。

【 0 1 4 6 】

置換基を有してもよいベンゾチアゾリル基の好適な具体例としては、ベンゾチアゾール - 2 - イル基、ベンゾチアゾール - 4 - イル基、ベンゾチアゾール - 5 - イル基、ベンゾチアゾール - 6 - イル基、及びベンゾチアゾール - 7 - イル基が挙げられる。 10

【 0 1 4 7 】

置換基を有してもよいベンゾオキサゾリル基の好適な具体例としては、ベンゾオキサゾール - 2 - イル基、ベンゾオキサゾール - 4 - イル基、ベンゾオキサゾール - 5 - イル基、ベンゾオキサゾール - 6 - イル基、及びベンゾオキサゾール - 7 - イル基が挙げられる。

【 0 1 4 8 】

置換基を有してもよいターフェニル基の好適な例としては、4 - (4 - フェニルフェニル) フェニル基、3 - (4 - フェニルフェニル) フェニル基、2 - (4 - フェニルフェニル) フェニル基、4 - (3 - フェニルフェニル) フェニル基、3 - (3 - フェニルフェニル) フェニル基、2 - (3 - フェニルフェニル) フェニル基、4 - (2 - フェニルフェニル) フェニル基、3 - (2 - フェニルフェニル) フェニル基、及び2 - (2 - フェニルフェニル) フェニル基が挙げられる。 20

【 0 1 4 9 】

前述の通り、式 (A - 1 b - 1) で表される基以外の芳香環含有基は、置換基としてラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を有していてもよい。

芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の結合位置は特に限定されない。

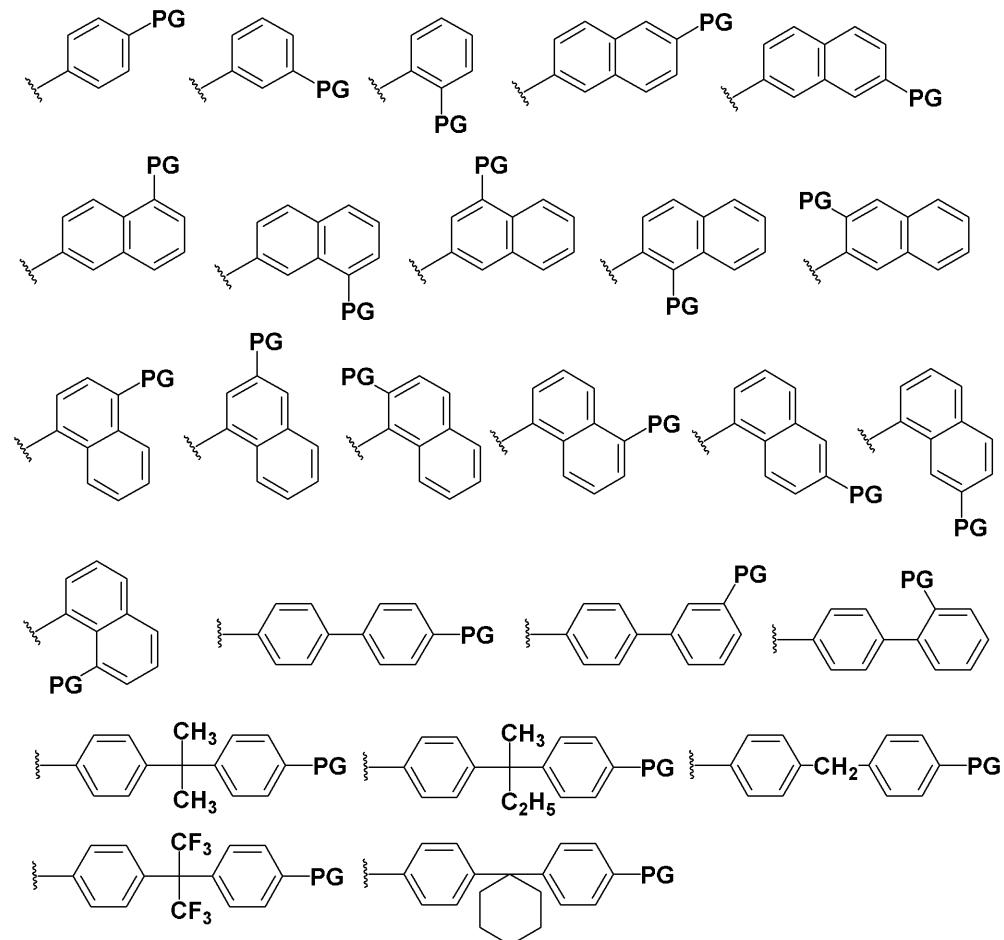
【 0 1 5 0 】

芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の数は特に限定されない。芳香環含有基におけるラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基の数は、1以上3以下の整数が好ましく、1又は2がより好ましく、1が特に好ましい。 30

【 0 1 5 1 】

芳香環含有基が、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を1つ有する場合、そのような基の好適な例としては下記式の基が挙げられる。下記式中、PGは、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基である。

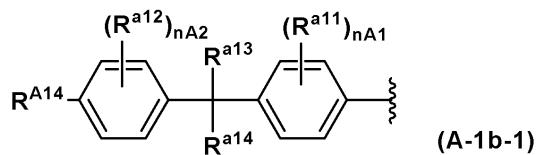
【化32】



【0152】

式(A-1b)において、R^{A12}、及びR^{A13}の少なくとも1つは下記式(A-1b-1)：

【化33】



で表される基である。

式(A-1b-1)中、R^{a11}及びR^{a12}は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、又はハロゲン原子である。

nA1及びnA2は、それぞれ独立に0以上4以下の整数である。

R^{a13}及びR^{a14}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基、又はフェニル基である。

R^{a13}とR^{a14}とは互いに結合して環を形成してもよい。

R^{A14}は、ラジカル重合性基含有基か、カチオン重合性基含有基である。

R^{A12}、及びR^{A13}がともに式(A-1b-1)で表される基である場合、R^{A12}

、及び $R^{A\,1\,3}$ は、ともにラジカル重合性基含有基を有するか、又はともにカチオン重合性基含有基を有する。

【0153】

$R^{a\,1\,1}$ 、及び $R^{a\,1\,2}$ としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、及びtert-ブチル基が挙げられる。

$R^{a\,1\,1}$ 、及び $R^{a\,1\,2}$ としての炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、及びtert-ブチルオキシ基が挙げられる。

$R^{a\,1\,1}$ 、及び $R^{a\,1\,2}$ としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

【0154】

$R^{a\,1\,3}$ 、及び $R^{a\,1\,4}$ としての、炭素原子数1以上4以下のアルキル基の具体例は、 $R^{a\,1\,1}$ 、及び $R^{a\,1\,2}$ としての、炭素原子数1以上4以下のアルキル基の具体例と同様である。

$R^{a\,1\,3}$ 、及び $R^{a\,1\,4}$ としての、炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基の具体例は、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基、及びヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0155】

式(A-1b-1)で表される基の好適な例としては、下記式で表される基が挙げられる。

10

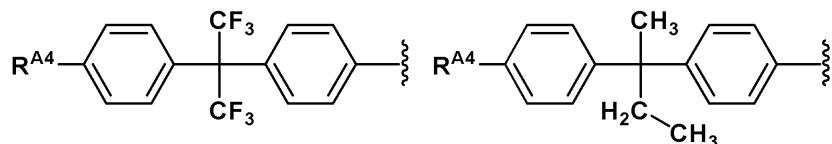
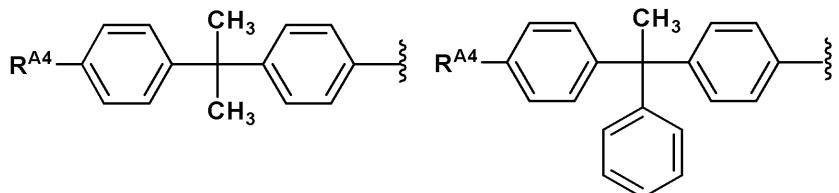
20

30

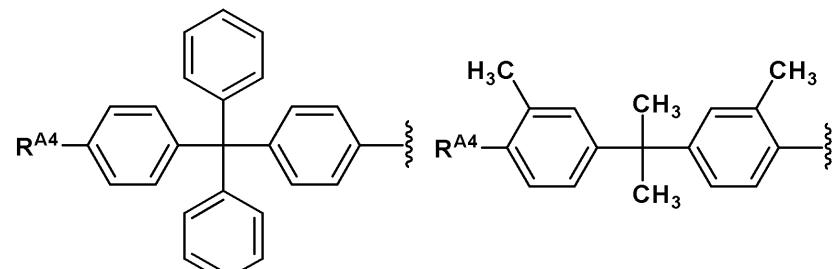
40

50

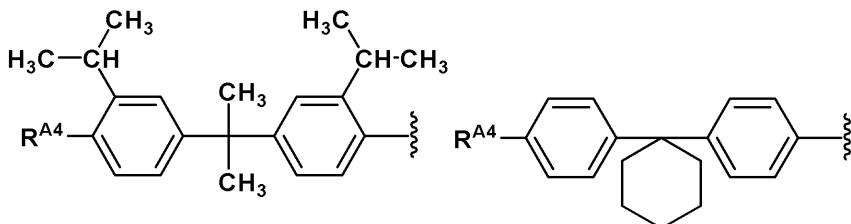
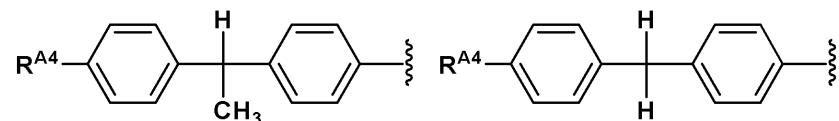
【化 3 4】



10



20



30

【0156】

式(A-1b-1)で表される基は、R^{A14}として、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を有する。ラジカル重合性基含有基、及びカチオン重合性基含有基について前述した通りである。

ラジカル重合性基含有基の好適な具体例、及びカチオン重合性基含有基の好適な具体例は、式(A1-a)で表される化合物について説明した、ラジカル重合性基含有基の好適な具体例、及びカチオン重合性基含有基の好適な具体例と同様である。

【0157】

式(A-1b)で表される化合物の好適な具体例としては、下記式の化合物が挙げられる。下記式において、X^Aは、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-n-プロピルオキシカルボニル基、及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される基である。

Y^Aは、キノリン-3-イル基、フェニル基、4-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、3,4-ジシアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェニルチオフェニル基、4-フェニルスルホニルフェニル基、4-ヨードフェニル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、2-メルカプトベンゾチアゾール-5-イル基、4-フェニルフェニル基、4-(4-ニトロフェニル)フェニル

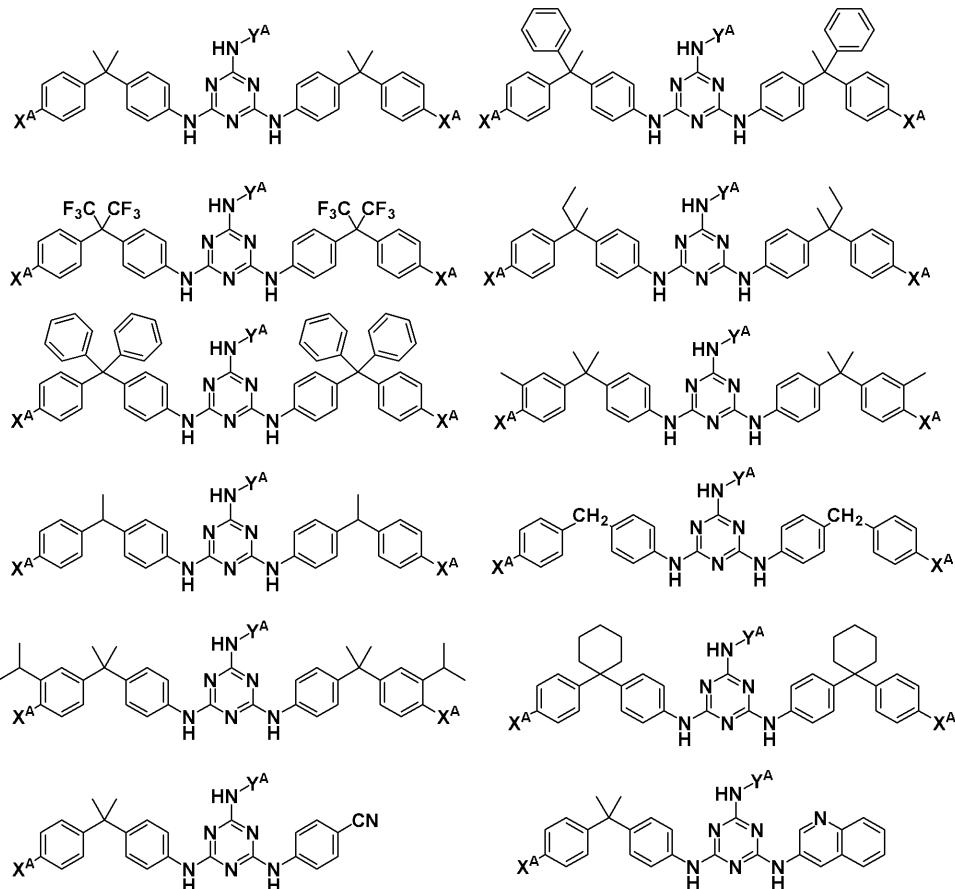
40

50

基、4-(4-シアノフェニル)フェニル基、ナフタレン-1-イル基、及び4-(4-フェニルフェニル)フェニル基からなる群より選択される基である。

【0158】

【化35】



10

20

30

【0159】

式(A-1b)で表される化合物の製造方法は特に限定されない。典型的には、塩化シアヌル等のハロゲン化シアヌルを、RA11-NH₂、RA12-NH₂、及びRA13-NH₂で表される芳香族アミンと反応させることにより製造することができる。これらの複数種のアミンは、同時にハロゲン化シアヌルと反応させても、順次ハロゲン化シアヌルと反応させてもよく、順次ハロゲン化シアヌルと反応させるのが好ましい。

【0160】

また、-NH-を介してトリアジン環に結合する芳香環含有基がラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性含有基を有する場合、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、又はアミノ基等の官能基を有する芳香族アミンをハロゲン化シアヌルと反応させた後に、これらの官能基に、ラジカル重合性基含有基や、カチオン重合性基含有基を与える化合物を反応させることによってもラジカル重合性基含有基や、カチオン重合性基含有基を生成させることができる。ラジカル重合性基含有基や、カチオン重合性基含有基を与える化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ハライド、ハロゲン化オレフィン、エピクロロヒドリン、グリシジル(メタ)アクリレート等の重合性基を有する化合物が挙げられる。

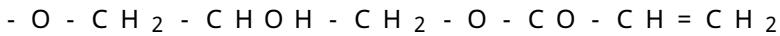
水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、又はアミノ基等の官能基と、重合性基を有する化合物との反応としては、エーテル結合、カルボン酸エステル結合、カルボン酸アミド結合、及びチオエーテル結合を生成させる周知の反応を採用できる。

【0161】

40

50

ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を形成する反応は多段階の反応であってもよい。例えば、ハロゲン化シアヌルにフェノール性水酸基を有する芳香族アミンを反応させた後、フェノール性水酸基をエピクロロヒドリンと反応させてグリシジル化し、次いで、グリシジル基にアクリル酸を反応させることにより、下記式で表されるラジカル重合性基含有基を芳香環上に導入することができる。



上記の反応は一例であり、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基は、種々の反応を組み合わせて実施することにより形成され得る。

【0162】

式(A-1b)で表される化合物は、通常、有機溶媒中で合成される。かかる有機溶媒としては、ハロゲン化シアヌル、芳香族アミン、ラジカル重合性基、及びカチオン重合性基等と反応しない不活性な溶媒であれば特に限定されない。溶媒としては、溶媒(S)の具体例として例示される有機溶媒等を用いることができる。

式(A-1b)で表される化合物を製造する際に、ハロゲン化シアヌルと、R^{A11}-NH₂、R^{A12}-NH₂、及びR^{A13}-NH₂で表される芳香族アミン等の芳香族アミン類とを反応させる際の温度は特に限定されない。典型的には、反応温度は、0以上150以下が好ましい。

【0163】

光硬化性組成物における光重合性化合物(A)の含有量は、所望する効果が阻害されない範囲で特に限定されない。光硬化性組成物における光重合性化合物(A)の含有量は、後述する溶媒(S)の質量を除いた光硬化性組成物の質量を100質量部としたときに、0.1質量部以上50質量部以下が好ましく、0.5質量部以上40質量部以下がより好ましく、1質量部以上25質量部以下が特に好ましい。

【0164】

<金属酸化物微粒子(B)>

光硬化性組成物は、金属酸化物微粒子(B)を含む。金属酸化物微粒子(B)を構成する金属酸化物の種類は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。金属酸化物微粒子(B)の好ましい例としては、酸化ジルコニア微粒子、酸化チタン微粒子、チタン酸バリウム微粒子、及び酸化セリウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。光硬化性組成物は、これらの金属酸化物微粒子(B)のうちの1種を単独で含んでもよく、2種以上を組み合わせて含んでいてもよい。

光硬化性組成物が、上記の金属酸化物微粒子(B)を含むことにより高屈折率を示す硬化物を形成できる。

【0165】

金属酸化物微粒子(B)の平均粒子径は、硬化物の透明性の点から、500nm以下が好ましく、2nm以上100nm以下が好ましい。

【0166】

金属酸化物微粒子(B)について、その表面が、エチレン性不飽和二重結合含有基で修飾されているのものが好ましい。

金属酸化物微粒子(B)の表面がエチレン性不飽和二重結合含有基で修飾されている場合、硬化物を形成する際に、光重合性化合物(A)が金属酸化物微粒子(B)とともに重合しつつ、金属酸化物ナノ粒子(B)が光重合性化合物(A)の重合体からなるマトリックス中に固定される。これにより金属酸化物微粒子(B)の凝集が起こりにくくなるため、金属酸化物微粒子(B)の表面がエチレン性不飽和二重結合含有基で修飾されていると、硬化物における金属酸化物微粒子(B)の局在を特に抑制しやすい。

【0167】

例えば、金属酸化物微粒子(B)の表面に、エチレン性不飽和二重結合を含むキャッピング剤を作用させることにより、共有結合等の化学結合を介してその表面が、エチレン性不飽和二重結合含有基で修飾された金属酸化物微粒子(B)が得られる。

【0168】

10

20

30

40

50

金属酸化物微粒子(B)の表面に、エチレン性不飽和二重結合を含むキャッピング剤を、共有結合等の化学結合を介して結合させる方法は特に限定されない。金属酸化物微粒子(B)の表面には通常、水酸基が存在している。かかる水酸基とキャッピング剤が有する反応性基とを反応させることにより、金属酸化物微粒子(B)の表面にキャッピング剤が共有結合する。

キャッピング剤が有する反応性基の好ましい例としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシリル基等のトリアルコキシリル基；ジメトキシリル基、ジエトキシリル基等のジアルコキシリル基；モノメトキシリル基、モノエトキシリル基等のモノアルコキシリル基；トリクロロシリル基等のトリハロシリル基；ジクロロシリル基等のジハロシリル基；モノクロロシリル基等のモノハロシリル基；カルボキシ基；クロロカルボニル基等のハロカルボニル基；水酸基；ホスホノ基(- P(= O)(OH)₂)；ホスフェート基(- O - P(= O)(OH)₂)が挙げられる。
10

【 0 1 6 9 】

トリアルコキシリル基、ジアルコキシリル基、モノアルコキシリル基、トリハロシリル基、ジハロシリル基、及びモノハロシリル基は、金属酸化物ナノ粒子(B)の表面とシロキサン結合を形成する。

カルボキシ基、及びハロカルボニル基は、金属酸化物ナノ粒子(B)の表面と、(金属酸化物 - O - CO -)で表される結合を形成する。

水酸基は、金属酸化物微粒子(B)の表面と、(金属酸化物 - O -)で表される結合を形成する。
20

【 0 1 7 0 】

キャッピング剤において、上記の反応性基に結合する基としては、水素原子と、種々の有機基が挙げられる。有機基は、O、N、S、P、B、Si、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

上記の反応性基に結合する基としては、例えば、直鎖状でも分岐鎖状であってもよく、酸素原子(- O -)で中断されていてもよいアルキル基、直鎖状でも分岐鎖状であってもよく、酸素原子(- O -)で中断されていてもよいアルケニル基、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、酸素原子(- O -)で中断されていてもよいアルキニル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、及び複素環基等が挙げられる。
30

これらの基は、ハロゲン原子、グリシジル基等のエポキシ基含有基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、及びイソシアネート基等の置換基で置換されていてもよい。また、置換基の数は特に限定されない。

【 0 1 7 1 】

また、上記の反応性基に結合する基としては、- (Si R^b1 R^b2 - O -)_r - (Si R^b3 R^b4 - O -)_s - R^b5 で表される基も好ましい。R^b1、R^b2、R^b3、及びR^b4は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい有機基である。有機基の好適な例としては、メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、トリル基等の芳香族炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基等のエポキシ基含有基；(メタ)アクリロイルオキシ基等が挙げられる。
40

上記式中 R^b5 としては、例えば、- Si (CH₃)₃、- Si (CH₃)₂H、- Si (CH₃)₂ (CH = CH₂)、及び- Si (CH₃)₂ (CH₂CH₂CH₂CH₃) 等の末端基が挙げられる。

上記式中の r 及び s は、それぞれ独立に 0 以上 60 以下の整数である。上記式中の r 及び s は双方が 0 であることはない。

【 0 1 7 2 】

キャッピング剤の好適な具体例としては、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシリラン、アリルトリメトキシリラン、アリルトリエトキシリラン、1-ヘキセニルトリメトキシリラン、1-ヘキセニルトリエトキシリラン、1-オクテニルトリメトキシリラ
50

ン、1 - オクテニルトリエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロイルプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、等の不飽和基含有アルコキシシラン；2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、及び3 - アリルオキシプロパンール等の不飽和基含有アルコール類；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸クロライド等の(メタ)アクリル酸ハライド等が挙げられる。

【0173】

金属酸化物微粒子(B)の表面に、キャッピング剤を共有結合等の化学結合を介して結合させる際のキャッピング剤の使用量は特に限定されない。好ましくは、金属酸化物微粒子(B)の表面の水酸基のほぼ全てと反応するのに十分な量のキャッピング剤が使用される。

10

【0174】

屈折率が高い硬化物を形成しやすい点から、光硬化性組成物中の金属酸化物微粒子(B)の含有量は、光硬化性組成物の溶媒(S)の質量を除いた質量に対して、70質量%以上であり、70質量%以上95質量%以下が好ましく、70質量%以上90質量%以下がより好ましい。別の実施形態では、光硬化性組成物中の金属酸化物微粒子(B)の含有量の下限は、65質量%以上であってもよい。

なお、金属酸化物微粒子(B)の表面に、エチレン性不飽和二重結合含有基で修飾されている場合、金属酸化物微粒子(B)の表面に存在するエチレン性不飽和二重結合含有基を有するキャッピング剤の質量を、金属酸化物微粒子(B)の質量に含める。

20

【0175】

<開始剤(C)>

光重合性化合物(A)を硬化させるために、光硬化性組成物は、開始剤(C)を含む。光重合性化合物(A)が、ラジカル重合性基を有する場合、開始剤(C)として、ラジカル重合開始剤(C1)が使用される。光重合性化合物(A)が、カチオン重合性基を有する場合、開始剤(C)として、カチオン重合開始剤(C2)が使用される。光硬化性組成物の位置選択性の硬化を行うことができたり、光硬化性組成物の成分の熱による劣化、揮発、昇華等の懸念が無い点等から、開始剤(C)としては光開始剤が使用される。

30

開始剤(C)としては、特に限定されず、従来公知の種々の重合開始剤を用いることができる。

【0176】

ラジカル重合開始剤(C1)として有用な光ラジカル重合開始剤としては、具体的には、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ドデシルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、ビス(4 - ジメチルアミノフェニル)ケトン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、O - アセチル - 1 - [6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 - エチル - 9H - カルバゾール - 3 - イル]エタノンオキシム、(9 - エチル - 6 - ニトロ - 9H - カルバゾール - 3 - イル) [4 - (2 - メトキシ - 1 - メチルエトキシ) - 2 - メチルフェニル]メタノンO - アセチルオキシム、2 - (ベンゾイルオキシイミノ) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1 - オクタノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジメチルスルフィド、4 - ジメチルアミノ安息香酸、4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4 - ジメチルアミノ - 2 - エチルヘキシル安息香酸、4 - ジメチルアミノ

40

50

- 2 - イソアミル安息香酸、ベンジル - - メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル) オキシム、o - ベンゾイル安息香酸メチル、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、チオキサンテン、2 - クロロチオキサンテン、2 , 4 - ジエチルチオキサンテン、2 - メチルチオキサンテン、2 - イソプロピルチオキサンテン、2 - エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1 , 2 - ベンズアントラキノン、2 , 3 - ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーーオキシド、クメンヒドロペルオキシド、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - (o - クロロフェニル) - 4 , 5 - ジ(m - メトキシフェニル) - イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、p , p' - ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4 , 4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4 , 4' - ジクロロベンゾフェノン、3 , 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン - n - ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2 , 2 - ジエトキシアセトフェノン、p - ジメチルアセトフェノン、p - ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p - tert - ブチルアセトフェノン、p - ジメチルアミノアセトフェノン、p - tert - ブチルトリクロロアセトフェノン、p - tert - ブチルジクロロアセトフェノン、, - ジクロロ - 4 - フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ペンチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、9 - フェニルアクリジン、1 , 7 - ビス - (9 - アクリジニル) ヘプタン、1 , 5 - ビス - (9 - アクリジニル) ペンタン、1 , 3 - ビス - (9 - アクリジニル) プロパン、p - メトキシトリアジン、2 , 4 , 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (5 - メチルフラン - 2 - イル) エテニル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (フラン - 2 - イル) エテニル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) エテニル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシスチリル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - n - ブトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - ブロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - ブロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - ブロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - ブロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0177】

光ラジカル重合開始剤の中では、光硬化性組成物の感度の点で、オキシムエステル化合物が好ましい。

オキシムエステル化合物としては、下記式(c1)で表される部分構造を有する化合物が好ましい。

【0178】

10

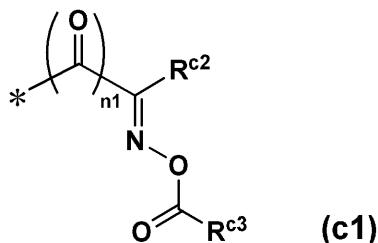
20

30

40

50

【化36】



10

(式(c1)中、
 n1は、0、又は1であり、
 R^{c2}は、一価の有機基であり、
 R^{c3}は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1以上20以下の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、
 *は結合手である。)

【0179】

式(c1)で表される部分構造を有する化合物は、カルバゾール骨格、フルオレン骨格、ジフェニルエーテル骨格や、フェニルスルフィド骨格を有することが好ましい。

20

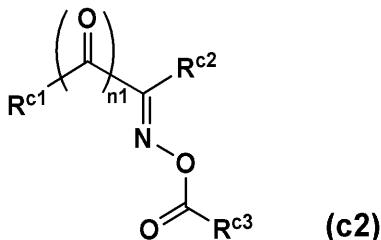
式(c1)で表される部分構造を有する化合物は、式(c1)で表される部分構造を1つ又は2つ有することが好ましい。

【0180】

式(c1)で表される部分構造を有する化合物としては、下記式(c2)で表される化合物が挙げられる。

【0181】

【化37】



30

(式(c2)中、R^{c1}は、下記式(c3)、(c4)、又は(c5)で表される基であり、

n1は、0、又は1であり、

40

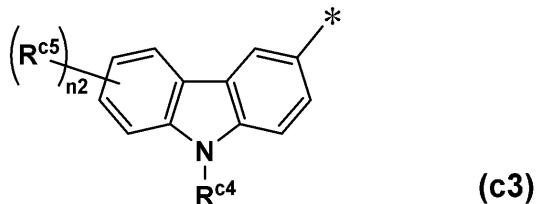
R^{c2}は、一価の有機基であり、

R^{c3}は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1以上20以下の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【0182】

50

【化38】



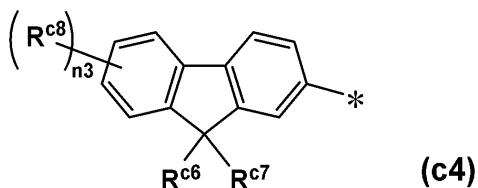
10

(式(c3)中、R^{c4}及びR^{c5}は、それぞれ独立に、1価の有機基であり、n2は、0以上3以下の整数であり、n2が2又は3の場合、複数のR^{c5}は同一でも異なっていてもよく、複数のR^{c5}は互いに結合して環を形成してもよい。

*は結合手である。)

【0183】

【化39】



20

(式(c4)中、R^{c6}及びR^{c7}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい鎖状アルコキシ基、置換基を有してもよい環状有機基、又は水素原子であり、

R^{c6}とR^{c7}とは互いに結合して環を形成してもよく、

R^{c7}とフルオレン骨格中のベンゼン環とが互いに結合して環を形成してもよく、

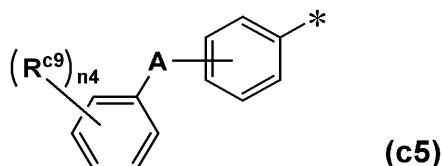
R^{c8}は、ニトロ基、又は1価の有機基、であり、

n3は、0以上4以下の整数であり、

*は結合手である。)

【0184】

【化40】



40

(式(c5)中、R^{c9}は、1価の有機基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基であり、

Aは、S又はOであり、

n4は、0以上4以下の整数であり、

*は結合手である。)

【0185】

式(c3)中、R^{c4}は、1価の有機基である。R^{c4}は、本発明の目的を阻害しない範

50

囲で、種々の有機基から選択できる。有機基としては、炭素原子含有基が好ましく、1以上の炭素原子、並びにH、O、S、Se、N、B、P、Si、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の原子からなる基がより好ましい。炭素原子含有基の炭素原子数は特に限定されず、1以上50以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。

R^{C^4} の好適な例としては、炭素原子数1以上20以下の置換基を有してもよいアルキル基、炭素原子数3以上20以下の置換基を有してもよいシクロアルキル基、炭素原子数2以上20以下の置換基を有してもよい飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2以上20以下の置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素原子数11以上20以下のナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基等が挙げられる。10

【0186】

R^{C^4} の中では、炭素原子数1以上20以下のアルキル基が好ましい。当該アルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。式(c3)で表される化合物の光硬化性組成物中での溶解性が良好である点から、 R^{C^4} としてのアルキル基の炭素原子数は、2以上が好ましく、5以上がより好ましく、7以上が特に好ましい。また、光硬化性組成物中での、式(c3)で表される化合物と、他の成分との相溶性が良好である点から、 R^{C^4} としてのアルキルの基の炭素原子数は、15以下が好ましく、10以下がより好ましい。20

【0187】

R^{C^4} が置換基を有する場合、当該置換基の好適な例としては、水酸基、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数2以上20以下の脂肪族アシル基、炭素原子数2以上20以下の脂肪族アシルオキシ基、フェノキシ基、ベンゾイル基、ベンゾイルオキシ基、-PO(OR)₂で表される基(R は炭素原子数1以上6以下のアルキル基)、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロシクリル基等が挙げられる。

【0188】

R^{C^4} が、ヘテロシクリル基である場合、当該ヘテロシクリル基は、脂肪族複素環基であっても、芳香族複素環基であってもよい。 R^{C^4} がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、1以上のN、S、Oを含む5員又は6員の単環であるか、かかる单環同士、又はかかる单環とベンゼン環とが縮合したヘテロシクリル基である。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、環数3までのものとする。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、キノキサリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。30

R^{C^4} がヘテロシクリル基である場合、当該ヘテロシクリル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。40

【0189】

以上説明した R^{C^4} の好適な具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ペンタン-3-イル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。50

また、光硬化性組成物中の式(c3)で表される化合物の溶解性が良好である点から、n-オクチル基、及び2-エチルヘキシル基が好ましく、2-エチルヘキシル基がより好ましい。

【0190】

式(c3)中、R^{c5}は、1価の有機基である。R^{c5}は、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の有機基から選択できる。有機基としては、炭素原子含有基が好ましく、1以上の炭素原子、並びにH、O、S、Se、N、B、P、Si、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の原子からなる基がより好ましい。炭素原子含有基の炭素原子数は特に限定されず、1以上50以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。

R^{c5}として好適な1価の有機基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、アルコキカルボニル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基、1、2の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、HX₂C-又はH₂X_C-で表される基を含む置換基(ただし、Xは、各々独立に、ハロゲン原子である)等が挙げられる。

【0191】

R^{c5}がアルキル基である場合、アルキル基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。また、R^{c5}がアルキル基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。R^{c5}がアルキル基である場合の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、R^{c5}がアルキル基である場合、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

【0192】

R^{c5}がアルコキシ基である場合、アルコキシ基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。また、R^{c5}がアルコキシ基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。R^{c5}がアルコキシ基である場合の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペニチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、及びイソデシルオキシ基等が挙げられる。また、R^{c5}がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルコキシ基の例としては、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、プロピルオキシエトキシエトキシ基、及びメトキシプロピルオキシ基等が挙げられる。

【0193】

10

20

30

40

50

R^c_5 がシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基である場合、シクロアルキル基又はシクロアルコキシ基の炭素原子数は、3以上10以下が好ましく、3以上6以下がより好ましい。 R^c_5 がシクロアルキル基である場合の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。 R^c_5 がシクロアルコキシ基である場合の具体例としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシリオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、及びシクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

【0194】

R^c_5 が飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基である場合、飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、2以上21以下が好ましく、2以上7以下がより好ましい。 R^c_5 が飽和脂肪族アシル基である場合の具体例としては、アセチル基、プロパノイル基、n-ブタノイル基、2-メチルプロパノイル基、n-ペントノイル基、2,2-ジメチルプロパノイル基、n-ヘキサノイル基、n-ヘプタノイル基、n-オクタノイル基、n-ノナノイル基、n-デカノイル基、n-ウンデカノイル基、n-ドデカノイル基、n-トリデカノイル基、n-テトラデカノイル基、n-ペントデカノイル基、及びn-ヘキサデカノイル基等が挙げられる。 R^c_5 が飽和脂肪族アシルオキシ基である場合の具体例としては、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、n-ブタノイルオキシ基、2-メチルプロパノイルオキシ基、n-ペントノイルオキシ基、2,2-ジメチルプロパノイルオキシ基、n-ヘキサノイルオキシ基、n-ヘプタノイルオキシ基、n-オクタノイルオキシ基、n-ノナノイルオキシ基、n-デカノイルオキシ基、n-ウンデカノイルオキシ基、n-ドデカノイルオキシ基、n-トリデカノイルオキシ基、n-テトラデカノイルオキシ基、n-ペントデカノイルオキシ基、及びn-ヘキサデカノイルオキシ基等が挙げられる。

【0195】

R^c_5 がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2以上20以下が好ましく、2以上7以下がより好ましい。 R^c_5 がアルコキシカルボニル基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、n-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、sec-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、sec-ベンチルオキシカルボニル基、tert-ベンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、イソオクチルオキシカルボニル基、sec-オクチルオキシカルボニル基、tert-オクチルオキシカルボニル基、n-ノニルオキシカルボニル基、イソノニルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、及びイソデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0196】

R^c_5 がフェニルアルキル基である場合、フェニルアルキル基の炭素原子数は、7以上20以下が好ましく、7以上10以下がより好ましい。また、 R^c_5 がナフチルアルキル基である場合、ナフチルアルキル基の炭素原子数は、11以上20以下が好ましく、11以上14以下がより好ましい。 R^c_5 がフェニルアルキル基である場合の具体例としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、及び4-フェニルブチル基が挙げられる。 R^c_5 がナフチルアルキル基である場合の具体例としては、-ナフチルメチル基、-ナフチルメチル基、2-(-ナフチル)エチル基、及び2-(-ナフチル)エチル基が挙げられる。 R^c_5 が、フェニルアルキル基、又はナフチルアルキル基である場合、 R^c_5 は、フェニル基、又はナフチル基上にさらに置換基を有していてもよい。

【0197】

R^c_5 がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、式(c3)中の R^c_4 がヘテロシクリル基である場合と同様であり、ヘテロシクリル基はさらに置換基を有していて

10

20

30

40

50

もよい。

R^c 5 がヘテロシクリルカルボニル基である場合、ヘテロシクリルカルボニル基に含まれるヘテロシクリル基は、 R^c 5 がヘテロシクリル基である場合と同様である。

[0 1 9 8]

R^C_5 が 1 又は 2 の有機基で置換されたアミノ基である場合、有機基の好適な例は、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 3 以上 10 以下のシクロアルキル基、炭素原子数 2 以上 21 以下の飽和脂肪族アシル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよい炭素原子数 7 以上 20 以下のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよい炭素原子数 11 以上 20 以下のナフチルアルキル基、及びヘテロシクリル基等が挙げられる。これらの好適な有機基の具体例は、 R^C_5 と同様である。

1、又は2の有機基で置換されたアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、n-ペンチルアミノ基、n-ヘキシリルアミノ基、n-ヘプチルアミノ基、n-オクチルアミノ基、n-ノニルアミノ基、n-デシルアミノ基、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、n-ブタノイルアミノ基、n-ペントノイルアミノ基、n-ヘキサノイルアミノ基、n-ヘプタノイルアミノ基、n-オクタノイルアミノ基、n-デカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、-ナフトイルアミノ基、及び-ナフトイルアミノ基等が挙げられる。

【 0 1 9 9 】

R^C_5 に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合の置換基としては、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含む置換基（例えば、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルキル基）、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2以上7以下のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、ベンゾイル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。 R^C_5 に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されず、1以上4以下が好ましい。 R^C_5 に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なっていてもよい。

〔 0 2 0 0 〕

R^C に含まれる、ベンゾイル基がさらに置換基を有する場合の置換基としては、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基、モルホリン - 1 - イル基、ピペラジン - 1 - イル基、2 - テイル基（チオフェン - 2 - イルカルボニル基）、フラン - 3 - イルカルボニル基及びフェニル基等が挙げられる。

【 0 2 0 1 】

Xで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

[0 2 0 2]

H₂X-C- 又は H-X₂C- で表される基を含む置換基としては、H-X₂C- 又は H₂X-C- で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基、H-X₂C- 又は H₂X-C- で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基を有する基、H-X₂C- 又は H₂X-C- で表される基を含むハロゲン化アルキル基、H-X₂C- 又は H₂X-C- で表される基を含むハロゲン化アルキル基を有する基等が挙げられ、H-X₂C- 又は H₂X-C- で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基、又は H-X₂C- 又は H₂X-C- で表される基を含むハロゲン化アルコキ

シ基を有する基であることがより好ましい。

【0203】

HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルキル基を有する基としては、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルキル基で置換されている芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルキル基で置換されているシクロアルキル基（例えば、シクロペニチル基、シクロヘキシリル基等）等が挙げられ、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルキル基で置換されている芳香族基であることが好ましい。

【0204】

HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基を有する基としては、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基で置換されている芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基で置換されているアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等）、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基で置換されているシクロアルキル基（例えば、シクロペニチル基、シクロヘキシリル基等）等が挙げられ、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基で置換されている芳香族基であることが好ましい。

10

【0205】

また、 $R^c 5$ としてはシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェノキシアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基、も好ましい。フェノキシアルキル基、及びフェニルチオアルキル基が有していてもよい置換基は、 $R^c 5$ に含まれるフェニル基が有していてもよい置換基と同様である。

20

【0206】

1価の有機基の中でも、 $R^c 5$ としては、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、又はシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基が好ましい。アルキル基としては、炭素原子数1以上20以下のアルキル基が好ましく、炭素原子数1以上8以下のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1以上4以下のアルキル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。置換基を有していてもよいフェニル基の中では、メチルフェニル基が好ましく、2-メチルフェニル基がより好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるシクロアルキル基の炭素原子数は、5以上10以下が好ましく、5以上8以下がより好ましく、5又は6が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1以上8以下が好ましく、1以上4以下がより好ましく、2が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基の中では、シクロペニチルエチル基が好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1以上8以下が好ましく、1以上4以下がより好ましく、2が特に好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基の中では、2-(4-クロロフェニルチオ)エチル基が好ましい。

30

【0207】

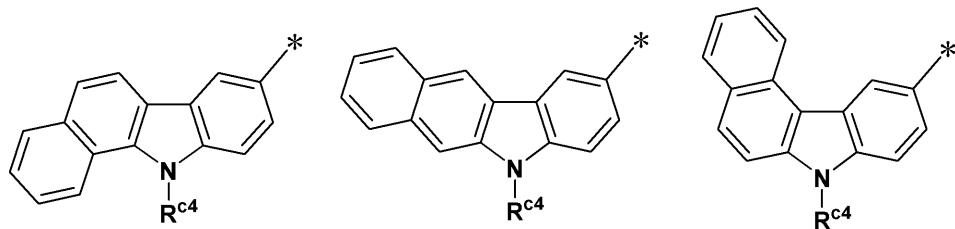
式(c3)で表される基において、 $R^c 5$ が複数存在し、複数の $R^c 5$ が互いに結合して環を形成する場合、形成される環としては、炭化水素環や、複素環等が挙げられる。複素環に含まれるテロ原子としては、例えば、N、OやSが挙げられる。複数の $R^c 5$ が互いに結合して形成する環としては、特に芳香族環が好ましい。かかる芳香族環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。かかる芳香族環としては、芳香族炭化水素環が好ましい。式(c3)において、複数の $R^c 5$ が互いに結合してベンゼン環を形成した場合の具体例を、以下に示す。

40

【0208】

50

【化41】



10

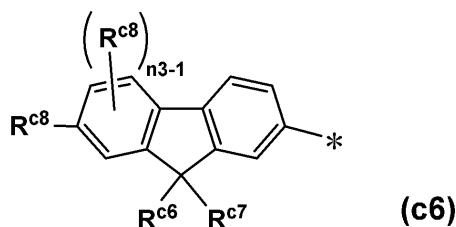
【0209】

式(c4)で表される基において、R^{c8}は、ニトロ基又は1価の有機基である。R^{c8}は、式(c4)中の縮合環上で、-(CO)_{n1}-で表される基に結合する芳香環とは異なる6員芳香環に、結合する。式(c4)中、R^{c8}の結合位置は特に限定されない。式(c4)で表される基が1以上のR^{c8}を有する場合、式(c4)で表される化合物の合成が容易であること等から、1以上のR^{c8}のうちの1つが、フルオレン骨格の7位の位置に結合することが好ましい。すなわち、式(c4)で表される基が1以上のR^{c8}を有する場合、式(c4)で表される基は、下記式(c6)で示されることが好ましい。R^{c8}が複数の場合、複数のR^{c8}は同一であっても異なっていてもよい。

【0210】

20

【化42】



30

(式(c6)中、R^{c6}、R^{c7}、R^{c8}、n₃は、それぞれ式(c4)におけるR^{c6}、R^{c7}、R^{c8}、n₃と同様である。)

【0211】

R^{c8}が1価の有機基である場合、R^{c8}は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。有機基としては、炭素原子含有基が好ましく、1以上の炭素原子、並びにH、O、S、Se、N、B、P、Si、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の原子からなる基がより好ましい。炭素原子含有基の炭素原子数は特に限定されず、1以上50以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。

R^{c8}が1価の有機基である場合の好適な例としては、式(c3)中のR^{c5}としての1価の有機基の好適な例と同様の基が挙げられる。

40

【0212】

式(c4)中、R^{c6}及びR^{c7}は、それぞれ、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい鎖状アルコキシ基、置換基を有してもよい環状有機基、又は水素原子である。R^{c6}及びR^{c7}とは相互に結合して環を形成してもよい。これらの基の中では、R^{c6}及びR^{c7}として、置換基を有してもよい鎖状アルキル基が好ましい。R^{c6}及びR^{c7}が置換基を有してもよい鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基は直鎖アルキル基でも分岐鎖アルキル基でもよい。

【0213】

R^{c6}及びR^{c7}が置換基を持たない鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上10以下がより好ましく、1以上6以下が

50

特に好ましい。R^{c 6}及びR^{c 7}が鎖状アルキル基である場合の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、R^{c 6}及びR^{c 7}がアルキル基である場合、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

10

【0214】

R^{c 6}及びR^{c 7}が置換基を有する鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上10以下がより好ましく、1以上6以下が特に好ましい。この場合、置換基の炭素原子数は、鎖状アルキル基の炭素原子数に含まれない。置換基を有する鎖状アルキル基は、直鎖状であるのが好ましい。

【0215】

アルキル基が有してもよい置換基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。置換基の好適な例としては、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、環状有機基、及びアルコキシカルボニル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。これらの中では、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。環状有機基としては、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、ヘテロシクリル基が挙げられる。シクロアルキル基の具体例としては、R^{c 8}がシクロアルキル基である場合の好適な例と同様である。芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、及びフェナントリル基等が挙げられる。ヘテロシクリル基の具体例としては、R^{c 8}がヘテロシクリル基である場合の好適な例と同様である。R^{c 8}がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基に含まれるアルコキシ基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。アルコキシカルボニル基に含まれるアルコキシ基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。

20

【0216】

鎖状アルキル基が置換基を有する場合、置換基の数は特に限定されない。好ましい置換基の数は鎖状アルキル基の炭素原子数に応じて変わる。置換基の数は、典型的には、1以上20以下であり、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。

30

【0217】

R^{c 6}及びR^{c 7}が置換基を持たない鎖状アルコキシ基である場合、鎖状アルコキシ基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上10以下がより好ましく、1以上6以下が特に好ましい。R^{c 6}及びR^{c 7}が鎖状アルコキシ基である場合の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、及びイソデシルオキシ基等が挙げられる。また、R^{c 6}及びR^{c 7}がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルコキシ基の例としては、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、プロピルオキシエトキシエトキシ基、及びメトキシプロピルオキシ基等が挙げられる。

40

【0218】

R^{c 6}及びR^{c 7}が置換基を有する鎖状アルコキシ基である場合に、アルコキシ基が有し

50

てもよい置換基は、 R^c_6 及び R^c_7 が鎖状アルキル基である場合と同様である。

【0219】

R^c_6 及び R^c_7 が環状有機基である場合、環状有機基は、脂環式基であっても、芳香族基であってもよい。環状有機基としては、脂肪族環状炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヘテロシクリル基が挙げられる。 R^c_6 及び R^c_7 が環状有機基である場合に、環状有機基が有してもよい置換基は、 R^c_6 及び R^c_7 が鎖状アルキル基である場合と同様である。

【0220】

R^c_6 及び R^c_7 が芳香族炭化水素基である場合、芳香族炭化水素基は、フェニル基であるか、複数のベンゼン環が炭素 - 炭素結合を介して結合して形成される基であるか、複数のベンゼン環が縮合して形成される基であるのが好ましい。芳香族炭化水素基が、フェニル基であるか、複数のベンゼン環が結合又は縮合して形成される基である場合、芳香族炭化水素基に含まれるベンゼン環の環数は特に限定されず、3以下が好ましく、2以下がより好ましく、1が特に好ましい。芳香族炭化水素基の好ましい具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、及びフェナントリル基等が挙げられる。

10

【0221】

R^c_6 及び R^c_7 が脂肪族環状炭化水素基である場合、脂肪族環状炭化水素基は、単環式であっても多環式であってもよい。脂肪族環状炭化水素基の炭素原子数は特に限定されないが、3以上20以下が好ましく、3以上10以下がより好ましい。単環式の環状炭化水素基の例としては、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、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基、及びアダマンチル基等が挙げられる。

20

【0222】

R^c_6 及び R^c_7 がヘテロシクリル基である場合、式(c3)中の R^c_5 としてのヘテロシクリル基と同様の基が挙げられる。

【0223】

R^c_6 及び R^c_7 とは相互に結合して環を形成してもよい。 R^c_6 及び R^c_7 とが形成する環からなる基は、シクロアルキリデン基であるのが好ましい。 R^c_6 及び R^c_7 とが結合してシクロアルキリデン基を形成する場合、シクロアルキリデン基を構成する環は、5員環～6員環であるのが好ましく、5員環であるのがより好ましい。

30

【0224】

R^c_7 とフルオレン骨格のベンゼン環と環を形成する場合、当該環は、芳香族環でもよく、脂肪族環でもよい。

【0225】

R^c_6 及び R^c_7 が結合して形成する基がシクロアルキリデン基である場合、シクロアルキリデン基は、1以上の他の環と縮合していてもよい。シクロアルキリデン基と縮合していてもよい環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロブタン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、及びピリミジン環等が挙げられる。

40

【0226】

以上説明した R^c_6 及び R^c_7 の中でも好適な基の例としては、式 - A¹ - A² で表される基が挙げられる。式中、A¹は直鎖アルキレン基であり、A²は、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、環状有機基、又はアルコキシカルボニル基である挙げられる。

【0227】

A¹の直鎖アルキレン基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。A²がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。アルコキシ基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。A²がハロゲン原子である場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子がより好ましい。A²

50

² がハロゲン化アルキル基である場合、ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子がより好ましい。ハロゲン化アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。A² が環状有機基である場合、環状有機基の例は、R^{c 6} 及び R^{c 7} が置換基として有する環状有機基と同様である。A² がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基の例は、R^{c 6} 及び R^{c 7} が置換基として有するアルコキシカルボニル基と同様である。

【0228】

R^{c 6} 及び R^{c 7} の好適な具体例としては、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、及び n - オクチル基等のアルキル基；2 - メトキシエチル基、3 - メトキシ - n - プロピル基、4 - メトキシ - n - ブチル基、5 - メトキシ - n - ペンチル基、6 - メトキシ - n - ヘキシル基、7 - メトキシ - n - ヘプチル基、8 - メトキシ - n - オクチル基、2 - エトキシエチル基、3 - エトキシ - n - プロピル基、4 - エトキシ - n - ブチル基、5 - エトキシ - n - ペンチル基、6 - エトキシ - n - ヘキシル基、7 - エトキシ - n - ヘプチル基、及び 8 - エトキシ - n - オクチル基等のアルコキシアルキル基；2 - シアノエチル基、3 - シアノ - n - プロピル基、4 - シアノ - n - ブチル基、5 - シアノ - n - ペンチル基、6 - シアノ - n - ヘキシル基、7 - シアノ - n - ヘプチル基、及び 8 - シアノ - n - オクチル基等のシアノアルキル基；2 - フェニルエチル基、3 - フェニル - n - プロピル基、4 - フェニル - n - ブチル基、5 - フェニル - n - ペンチル基、6 - フェニル - n - ヘキシル基、7 - フェニル - n - ヘプチル基、及び 8 - フェニル - n - オクチル基等のフェニルアルキル基；2 - シクロヘキシルエチル基、3 - シクロヘキシル - n - プロピル基、4 - シクロヘキシル - n - ブチル基、5 - シクロヘキシル - n - ペンチル基、6 - シクロヘキシル - n - ヘキシル基、7 - シクロヘキシル - n - ヘプチル基、8 - シクロヘキシル - n - オクチル基、2 - シクロペンチルエチル基、3 - シクロベンチル - n - プロピル基、4 - シクロベンチル - n - ブチル基、5 - シクロベンチル - n - ペンチル基、6 - シクロベンチル - n - ヘキシル基、7 - シクロベンチル - n - ヘプチル基、及び 8 - シクロベンチル - n - オクチル基等のシクロアルキルアルキル基；2 - メトキシカルボニルエチル基、3 - メトキシカルボニル - n - プロピル基、4 - メトキシカルボニル - n - ブチル基、5 - メトキシカルボニル - n - ペンチル基、6 - メトキシカルボニル - n - ヘキシル基、7 - メトキシカルボニル - n - ヘプチル基、8 - メトキシカルボニル - n - オクチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、3 - エトキシカルボニル - n - プロピル基、4 - エトキシカルボニル - n - ブチル基、5 - エトキシカルボニル - n - ペンチル基、6 - エトキシカルボニル - n - ヘキシル基、7 - エトキシカルボニル - n - ヘプチル基、及び 8 - エトキシカルボニル - n - オクチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基；2 - クロロエチル基、3 - クロロ - n - プロピル基、4 - クロロ - n - ブチル基、5 - クロロ - n - ペンチル基、6 - クロロ - n - ヘキシル基、7 - クロロ - n - ヘプチル基、8 - クロロ - n - オクチル基、2 - プロモエチル基、3 - プロモ - n - プロピル基、4 - プロモ - n - ブチル基、5 - プロモ - n - ペンチル基、6 - プロモ - n - ヘキシル基、7 - プロモ - n - ヘプチル基、8 - プロモ - n - オクチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、及び 3, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - n - ペンチル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0229】

R^{c 6} 及び R^{c 7} として、上記の中でも好適な基は、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、2 - メトキシエチル基、2 - シアノエチル基、2 - フェニルエチル基、2 - シクロヘキシルエチル基、2 - メトキシカルボニルエチル基、2 - クロロエチル基、2 - プロモエチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、及び 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - n - ペンチル基である。

【0230】

式 (c 5) 中、感度に優れる光重合開始剤を得やすい点から、A は S であることが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0231】

式(c5)中、 R^{c9} は、1価の有機基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基である。

式(c5)における R^{c9} が1価の有機基である場合、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の有機基から選択できる。有機基としては、炭素原子含有基が好ましく、1以上の炭素原子、並びにH、O、S、Se、N、B、P、Si、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の原子からなる基がより好ましい。炭素原子含有基の炭素原子数は特に限定されず、1以上50以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。

式(c5)において R^{c9} が有機基である場合の好適な例としては、式(c3)中の R^{c5} としての1価の有機基と同様の基が挙げられる。

10

【0232】

R^{c9} の中では、ベンゾイル基；ナフトイル基；炭素原子数1以上6以下のアルキル基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、及びフェニル基からなる群より選択される基により置換されたベンゾイル基；ニトロ基；置換基を有していてもよいベンゾフラニルカルボニル基が好ましく、ベンゾイル基；ナフトイル基；2-メチルフェニルカルボニル基；4-(ピペラジン-1-イル)フェニルカルボニル基；4-(フェニル)フェニルカルボニル基がより好ましい。

【0233】

また、式(c5)において、n4は、0以上3以下の整数が好ましく、0以上2以下の整数がより好ましく、0、又は1であるのが特に好ましい。n4が1である場合、 R^{c9} の結合する位置は、 R^{c9} が結合するフェニル基が酸素原子又は硫黄原子と結合する結合手に対して、パラ位であるのが好ましい。

20

【0234】

式(c1)及び(c2)中、 R^{c2} としての1価の有機基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。有機基としては、炭素原子含有基が好ましく、1以上の炭素原子、並びにH、O、S、Se、N、B、P、Si、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の原子からなる基がより好ましい。炭素原子含有基の炭素原子数は特に限定されず、1以上50以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。

R^{c2} としての1価の有機基の好適な例としては、式(c3)中の R^{c5} としての1価の有機基と同様の基が挙げられる。これらの基の具体例は、式(c3)中の R^{c5} について説明した基と同様である。

30

また、 R^{c2} としてはシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェノキシアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基、も好ましい。フェノキシアルキル基、及びフェニルチオアルキル基が有していてもよい置換基は、式(c3)中の R^{c5} に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合の置換基と同様である。

【0235】

有機基の中でも、 R^{c2} としては、上記 H_X_2C -又は H_2XC -で表される基を含む置換基、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、又はシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基が好ましい。アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、シクロアルキルアルキル基に含まれるシクロアルキル基の炭素原子数、シクロアルキルアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数、シクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数、又は芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基については、式(c3)の R^{c5} と同様である。

40

【0236】

また、 R^{c2} としては、 $-A^3-CO-O-A^4$ で表される基も好ましい。 A^3 は、2価の有機基であり、2価の炭化水素基であるのが好ましく、アルキレン基であるのが好ましい。 A^4 は、1価の有機基であり、1価の炭化水素基であるのが好ましい。

50

【0237】

A^3 がアルキレン基である場合、アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。 A^3 がアルキレン基である場合、アルキレン基の炭素原子数は 1 以上 10 以下が好ましく、1 以上 6 以下がより好ましく、1 以上 4 以下が特に好ましい。

【0238】

A^4 の好適な例としては、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基、炭素原子数 7 以上 20 以下のアラルキル基、及び炭素原子数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基が挙げられる。 A^4 の好適な具体例としては、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、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、- ナフチルメチル基、及び - ナフチルメチル基等が挙げられる。

10

【0239】

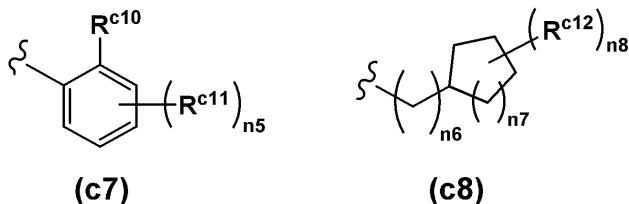
- $A^3 - CO - O - A^4$ で表される基の好適な具体例としては、2 - メトキシカルボニルエチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、2 - n - プロピルオキシカルボニルエチル基、2 - n - ブチルオキシカルボニルエチル基、2 - n - ペンチルオキシカルボニルエチル基、2 - n - ヘキシルオキシカルボニルエチル基、2 - ベンジルオキシカルボニルエチル基、2 - フェノキシカルボニルエチル基、3 - メトキシカルボニル - n - プロピル基、3 - エトキシカルボニル - n - プロピル基、3 - n - ブチルオキシカルボニル - n - プロピル基、3 - n - ペンチルオキシカルボニル - n - プロピル基、3 - ベンジルオキシカルボニル - n - プロピル基、及び 3 - フェノキシカルボニル - n - プロピル基等が挙げられる。

20

【0240】

また、 R^{c2} としては、下記式 (c7) 又は (c8) で表される基も好ましい。

【化43】



30

(式 (c7) 及び (c8) 中、 R^{c10} 及び R^{c11} は、それぞれ独立に、1 倍の有機基であり、

n_5 は 0 以上 4 以下の整数であり、

R^{c10} 及び R^{c11} がベンゼン環上の隣接する位置に存在する場合、 R^{c10} と R^{c11} とが互いに結合して環を形成してもよく、

R^{c12} は、1 倍の有機基であり、

40

n_6 は 1 以下 8 以下の整数であり、

n_7 は 1 以上 5 以下の整数であり、

n_8 は 0 以上 ($n_7 + 3$) 以下の整数である。)

【0241】

式 (c7) 中の R^{c10} 及び R^{c11} としての有機基は、式 (c4) 中の R^{c8} と同様である。 R^{c10} としては、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルコキシ基、 HX_2C - 又は H_2XC - で表される基を含むハロゲン化アルキル基、アルキル基又はフェニル基が好ましい。 R^{c10} と R^{c11} とが結合して環を形成する場合、当該環は、芳香族環でもよく、脂肪族環でもよい。式 (c7) で表される基であって、 R^{c10} と R^{c11} とが環を形成している基の好適な例としては、ナフタレン - 1 - イル基や、1 , 2

50

, 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン - 5 - イル基等が挙げられる。

上記式 (c 7) 中、 n 7 は 0 以上 4 以下の整数であり、 0 又は 1 であるのが好ましく、 0 であるのがより好ましい。

【 0 2 4 2 】

上記式 (c 8) 中、 R c 1 2 は有機基である。有機基としては、式 (c 4) 中の R c 8 について説明した有機基と同様の基が挙げられる。有機基の中では、アルキル基が好ましい。アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。アルキル基の炭素原子数は 1 以上 10 以下が好ましく、 1 以上 5 以下がより好ましく、 1 以上 3 以下が特に好ましい。R c 1 2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基であることがより好ましい。

10

【 0 2 4 3 】

上記式 (c 8) 中、 n 7 は 1 以上 5 以下の整数であり、 1 以上 3 以下の整数が好ましく、 1 又は 2 がより好ましい。上記式 (c 8) 中、 n 8 は 0 以上 (n 7 + 3) 以下であり、 0 以上 3 以下の整数が好ましく、 0 以上 2 以下の整数がより好ましく、 0 が特に好ましい。

上記式 (c 8) 中、 n 8 は 1 以上 8 以下の整数であり、 1 以上 5 以下の整数が好ましく、 1 以上 3 以下の整数がより好ましく、 1 又は 2 が特に好ましい。

【 0 2 4 4 】

式 (c 2) 中、 R c 3 は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよいアリール基である。R c 3 が脂肪族炭化水素基である場合に有してもよい置換基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましく例示される。

20

【 0 2 4 5 】

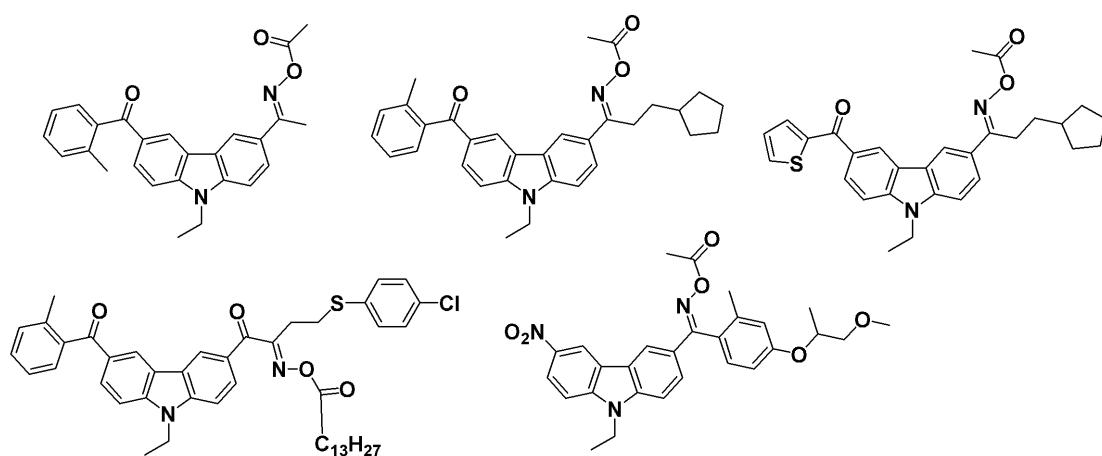
式 (c 1) 及び (c 2) 中、 R c 3 としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n - ブロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、 2 - シクロペンチルエチル基、 2 - シクロブチルエチル基、シクロヘキシリメチル基、フェニル基、ベンジル基、メチルフェニル基、ナフチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基又はフェニル基がより好ましい。

【 0 2 4 6 】

式 (c 2) で表され、且つ R c 1 として式 (c 3) で表される基を有する化合物の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

30

【 化 4 4 】

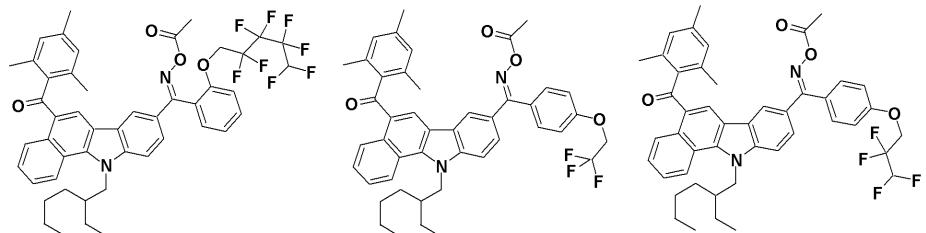
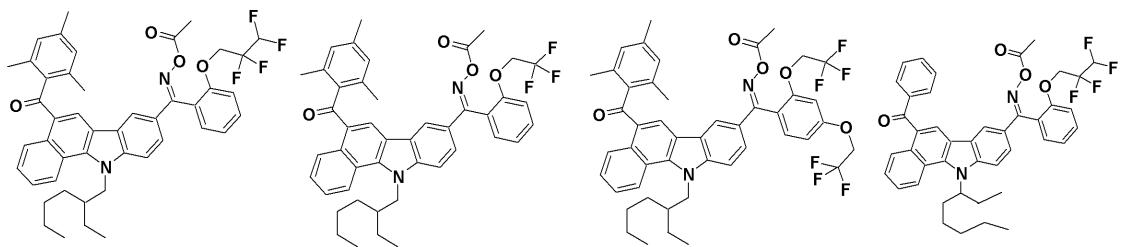


40

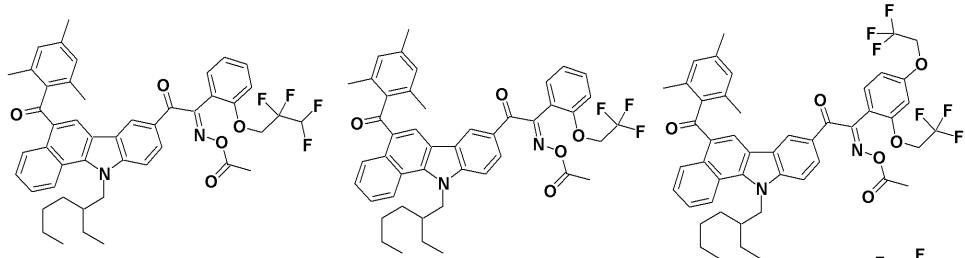
【 0 2 4 7 】

50

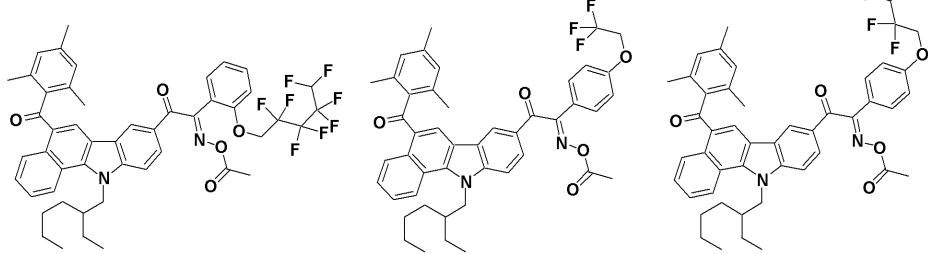
【化 4 5】



10



20



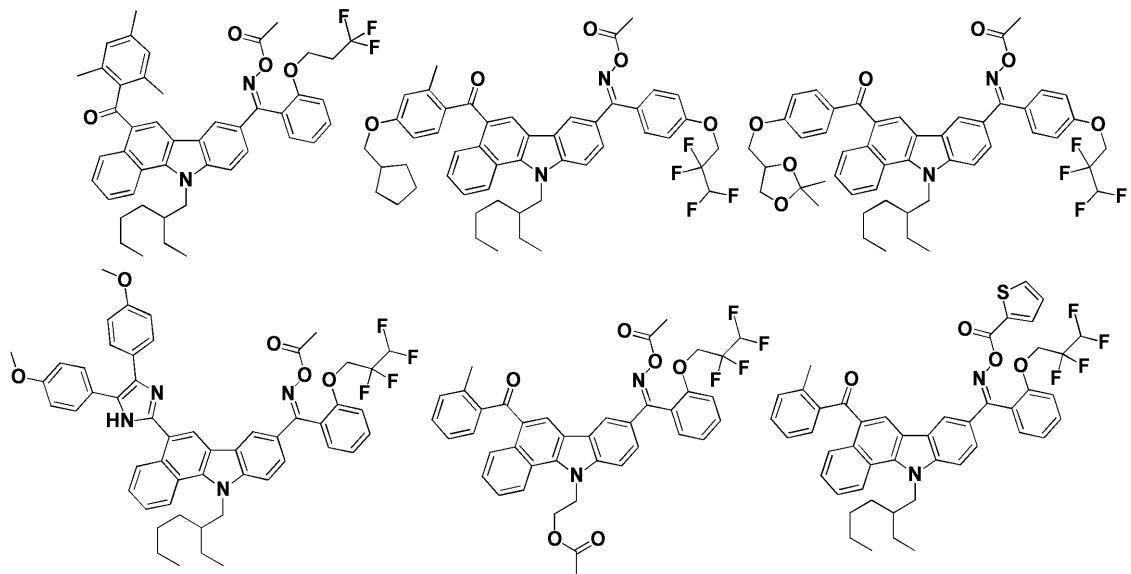
30

【0 2 4 8】

40

50

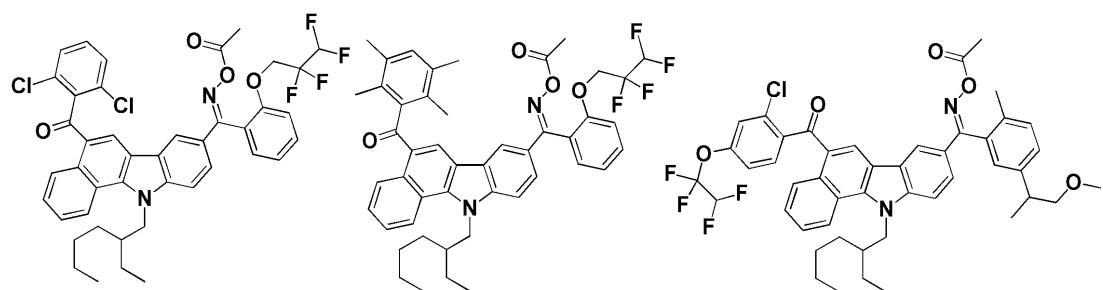
【化46】



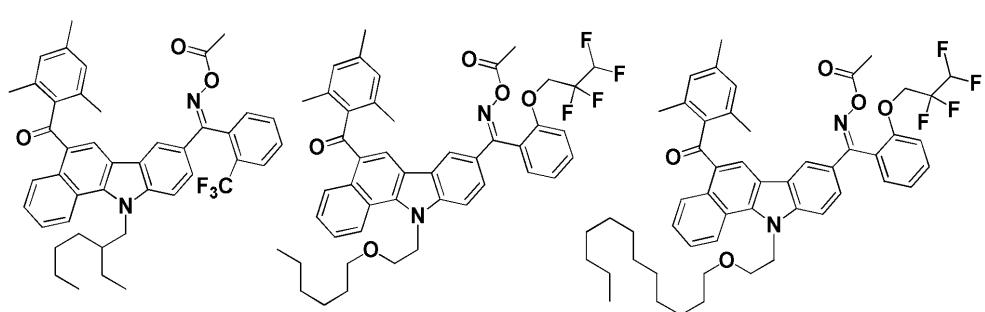
10

【0249】

【化47】



20



30

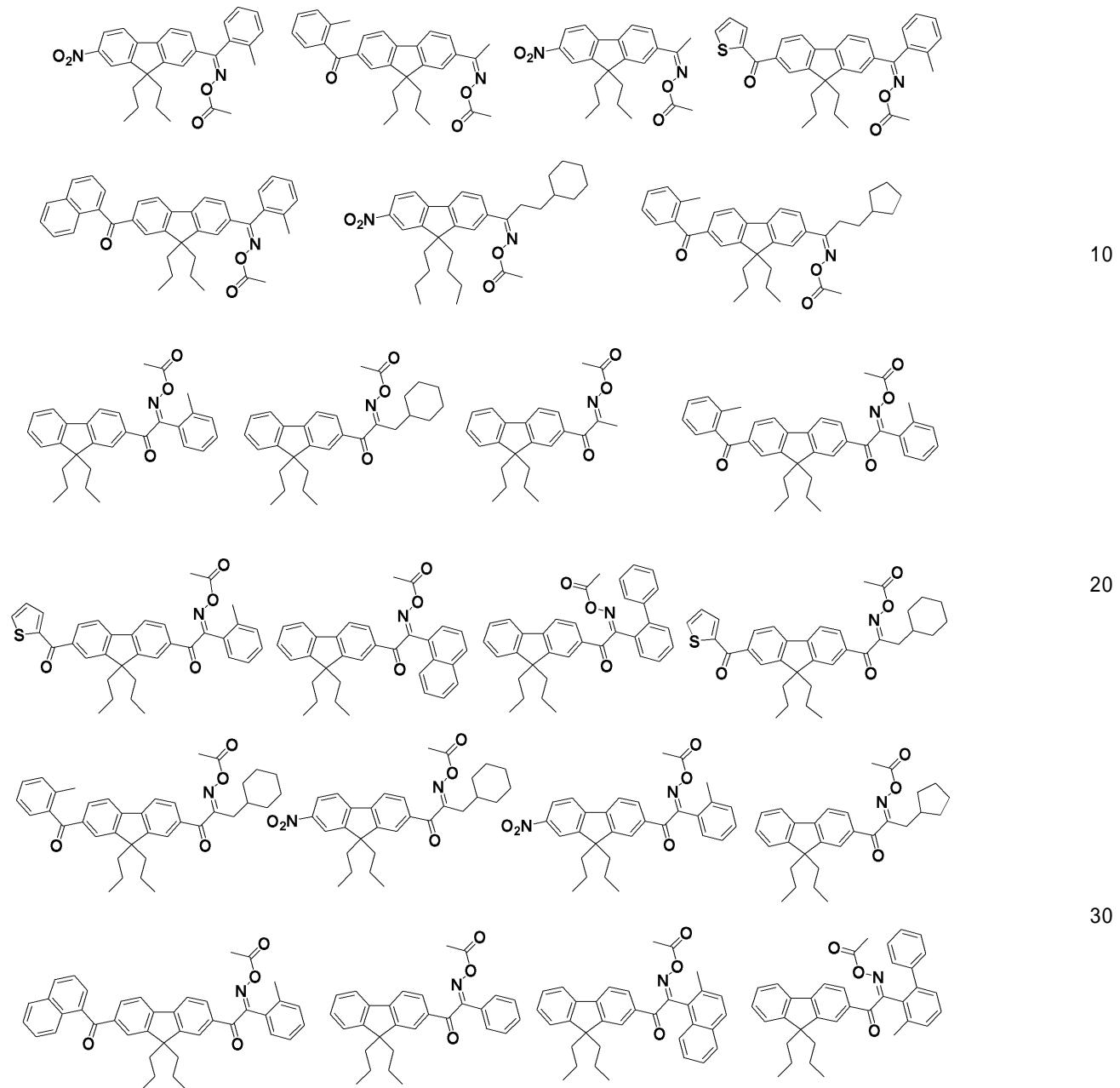
【0250】

式(c2)で表され、且つR^{c1}として式(c4)で表される基を有する化合物の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

40

50

【化 4 8】

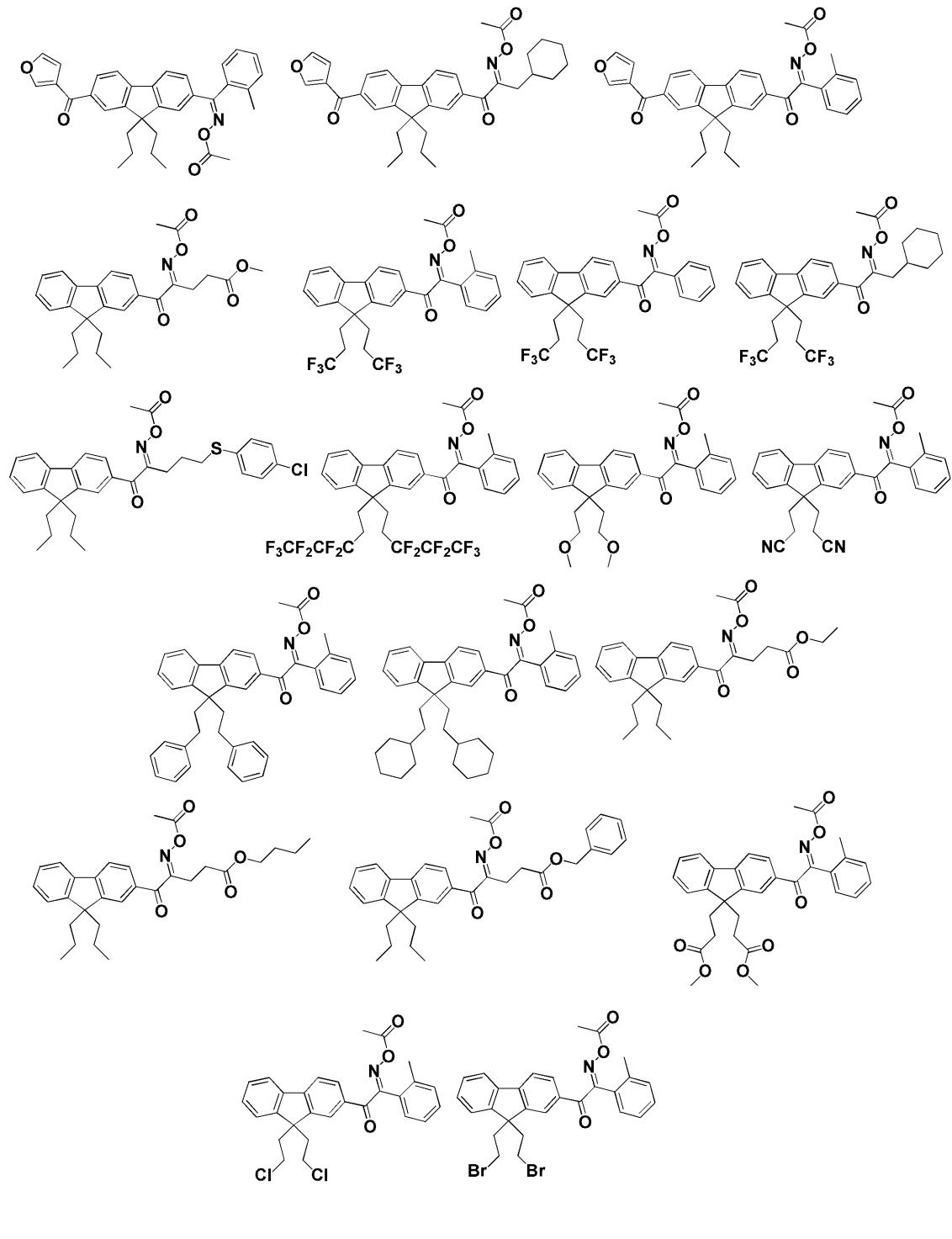


【0 2 5 1】

40

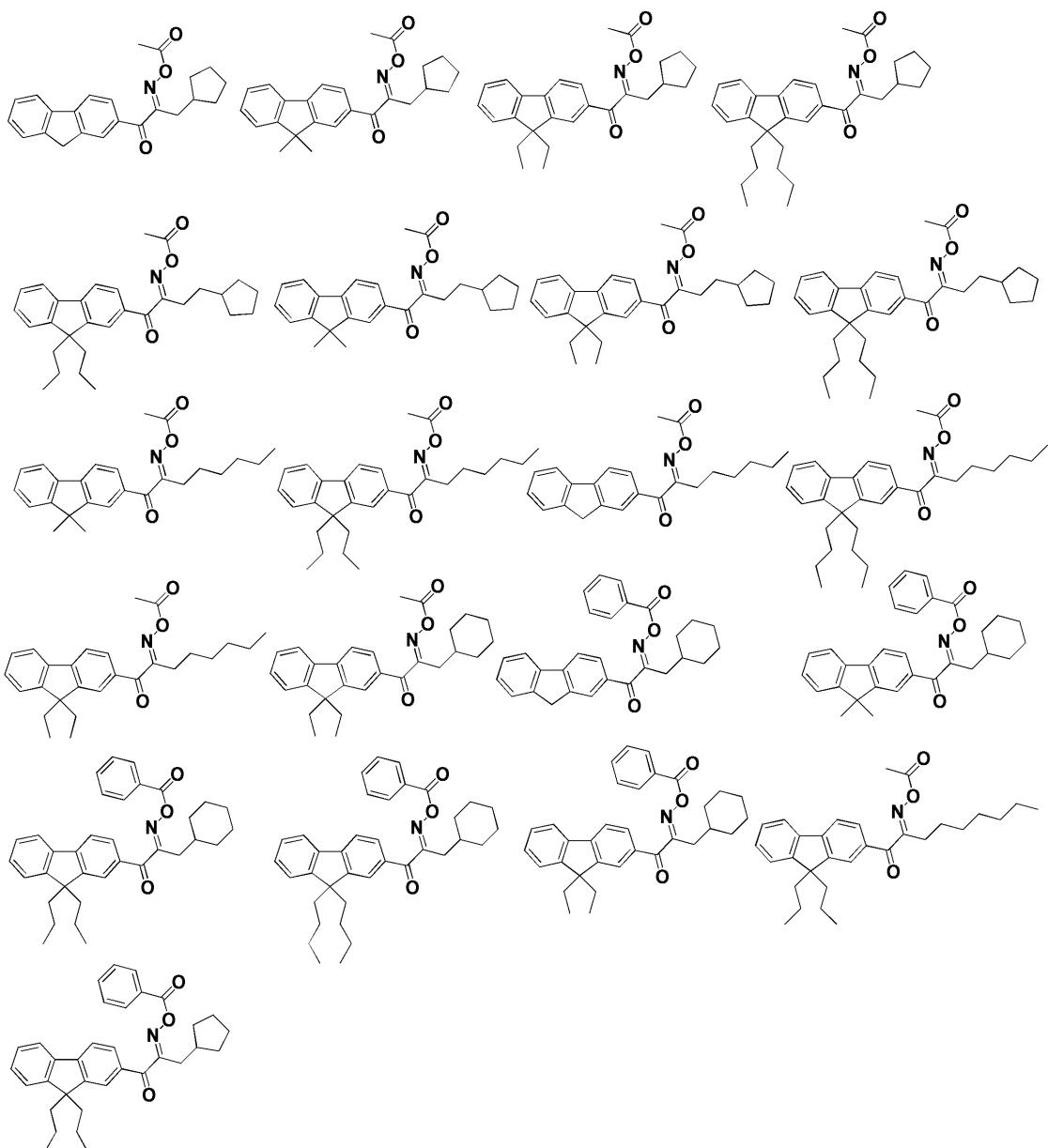
50

【化 4 9】



【 0 2 5 2 】

【化 5 0】

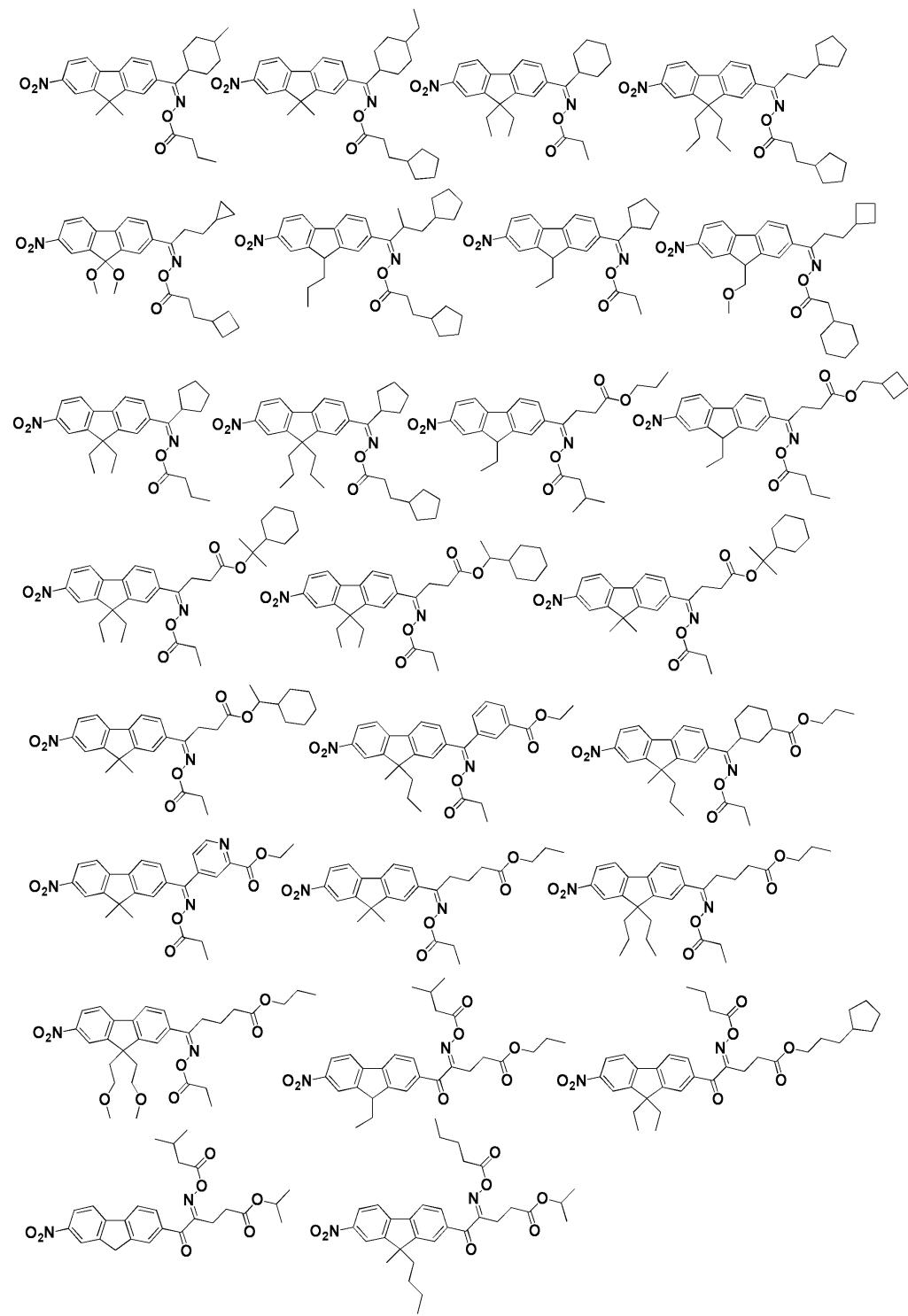


【0 2 5 3】

40

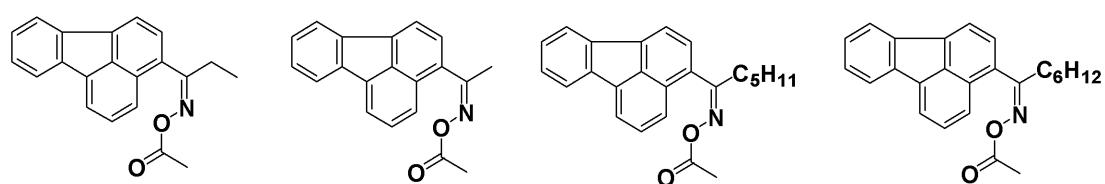
50

【化 5 1】



【0 2 5 4】

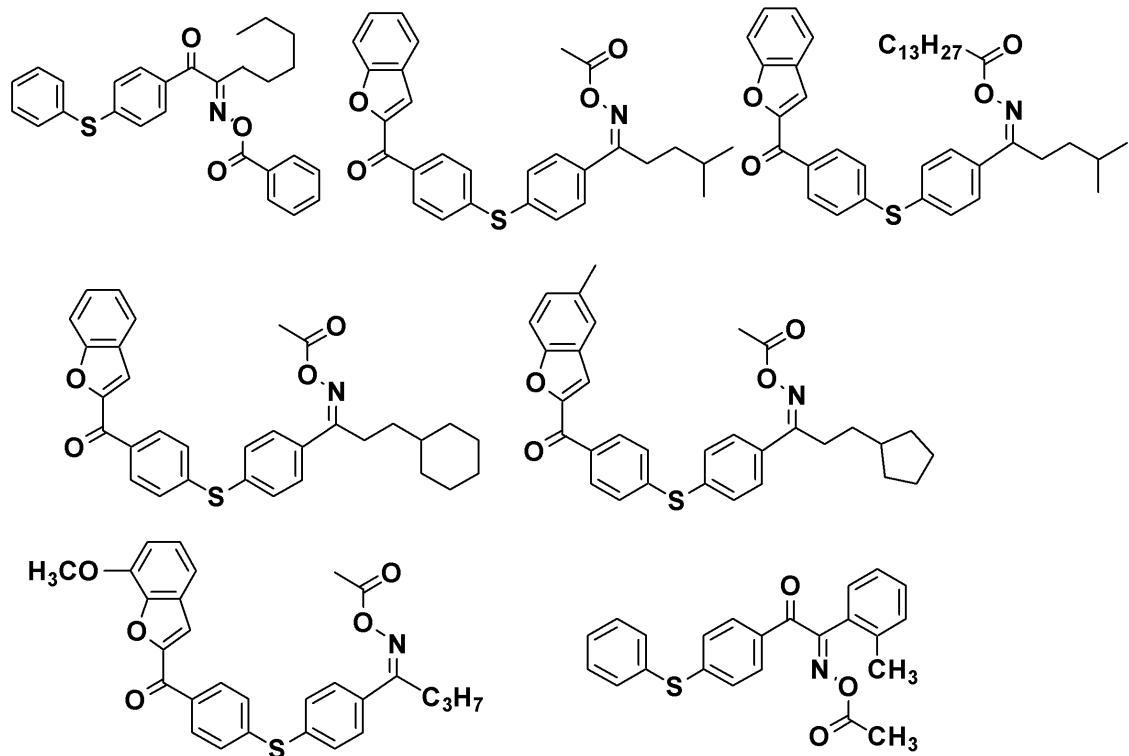
【化 5 2】



【0255】

式(c2)で表され、且つR^{c1}として式(c5)で表される基を有する化合物の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

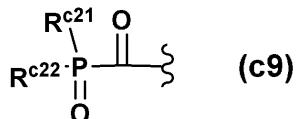
【化53】



【0256】

ラジカル重合開始剤(C1)としては、光硬化性組成物の深部硬化性が良好である点から、フォスフィンオキサイド化合物も好ましい。フォスフィンオキサイド化合物としては、下記式(c9)で表される部分構造を含むフォスフィンオキサイド化合物が好ましい。

【化54】



式(c9)中、R^{c21}及びR^{c22}は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、炭素原子数2以上20以下の脂肪族アシル基、又は炭素原子数7以上20以下の芳香族アシル基である。ただし、R^{c21}及びR^{c22}の双方が脂肪族アシル基又は芳香族アシル基ではない。

【0257】

R^{c21}及びR^{c22}としてのアルキル基の炭素原子数は、1以上12以下が好ましく、1以上8以下がより好ましく、1以上4以下がさらに好ましい。R^{c21}及びR^{c22}としてのアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

アルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2,4,4,-トリメチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基

10

20

30

40

50

、n-デシル基、n-ウンデシル基、及びn-ドデシル基が挙げられる。

【0258】

R^C_{21} 及び R^C_{22} としてのシクロアルキル基の炭素原子数は、5以上12以下が好ましい。シクロアルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、及びシクロドデシル基が挙げられる。

【0259】

R^C_{21} 及び R^C_{22} としてのアリール基の炭素原子数は、6以上12以下が好ましい。アリール基は置換基を有してもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基等が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、及びナフチル基が挙げられる。

10

【0260】

R^C_{21} 及び R^C_{22} としての脂肪族アシル基の炭素原子数は、2以上20以下であり、2以上12以下が好ましく、2以上8以下がより好ましく、2以上6以下がさらに好ましい。脂肪族アシル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

脂肪族アシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペントノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ペントデカノイル基、ヘキサデカノイル基、ヘプタデカノイル基、オクタデカノイル基、ノナデカノイル基、及びイコサノイル基が挙げられる。

20

【0261】

R^C_{21} 及び R^C_{22} としての芳香族アシル基の炭素原子数は、7以上20以下である。芳香族アシル基は置換基を有してもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基等が挙げられる。芳香族アシル基の具体例としては、ベンゾイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,6-ジメチルベンゾイル基、2,6-ジメトキシベンゾイル基、2,4,6-トリメチルベンゾイル基、-ナフトイル基、及び-ナフトイル基が挙げられる。

【0262】

式(c9)で表される構造部分を含むオスフィンオキサイド化合物の好ましい具体例としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルオスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルオスフィンオキサイド、及びビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,6-トリメチル-ペンチルオスフィンオキサイド等が挙げられる。

30

【0263】

カチオン重合開始剤(C2)としては、従来知られるカチオン重合開始剤を特に限定なく用いることができる。カチオン重合開始剤(C2)の典型的な例としては、オニウム塩類が挙げられる。カチオン重合開始剤(C2)としては、オキソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、及びヨードニウム塩が挙げられ、スルホニウム塩、及びヨードニウム塩が好ましく、スルホニウム塩がより好ましい。

40

【0264】

光硬化性組成物における、開始剤(C)の含有量は、特に限定されない。開始剤(C)の含有量は、ラジカル重合性基、又はカチオン重合性基の種類や、開始剤(C)の種類に応じて適宜決定される。

光硬化性組成物における開始剤(C)の含有量は、後述する溶媒(S)の質量を除いた光硬化性組成物の質量を100質量部としたときに、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましく、1質量部以上10質量部以下がさらに好ましい。

【0265】

[可塑剤(D)]

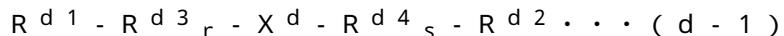
光硬化性組成物は、可塑剤(D)を含んでいてもよい。可塑剤(D)は、光硬化性組成

50

物の硬化性や、硬化物の屈折率を大きく損なうことなく、光硬化性組成物を低粘度化させる成分である。

【0266】

可塑剤(D)としては、下記式(d-1)で表される化合物が好ましい。



(式(d-1)中、 R^{d1} 、及び R^{d2} は、それぞれ独立に、1以上5以下の置換基を有してもよいフェニル基であり、前記置換基が、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、及びハロゲン原子から選択され、 R^{d3} 、及び R^{d4} は、それぞれ独立にメチレン基、又はエタン-1,2-ジイル基であり、 r 、及び s は、それぞれ独立に0、又は1であり、 X^d は、酸素原子、又は硫黄原子である。)

10

【0267】

光硬化性組成物がかかる可塑剤(D)を含むことにより、光硬化性組成物の硬化性や、硬化物の屈折率を大きく損なうことなく、光硬化性組成物が低粘度化される。

光硬化性組成物の低粘度化の観点で、可塑剤(D)の、25においてE型粘度計により測定される粘度は、10cP以下が好ましく、8cP以下がより好ましく、6cP以下がさらに好ましい。

また、可塑剤(D)が揮発しにくく、光硬化性組成物の低粘度化の効果を維持しやすい点から、可塑剤(D)の大気圧下での沸点が250以上であるのが好ましく、260以上であるのがより好ましい。可塑剤(D)の大気圧下での沸点の上限は特に限定されないが、例えば、300以下でよく、350以下でもよい。

20

【0268】

式(d-1)における R^{d1} 、及び R^{d2} は、それぞれ独立に、1以上5以下の置換基を有してもよいフェニル基である。フェニル基に結合する置換基は、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、及びハロゲン原子から選択される基である。フェニル基が置換基を有する場合、置換基の数は特に限定されない。置換基の数は、1以上5以下であり、1又は2が好ましく、1が好ましい。光硬化性組成物の低粘度化の観点からは、 R^{d1} 、及び R^{d2} がそれ無置換のフェニル基であるのが好ましい。

【0269】

置換基としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、及びtert-ブチル基が挙げられる。置換基としての炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、及びtert-ブチルオキシ基が挙げられる。置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

30

【0270】

式(d-1)における R^{d3} 、及び R^{d4} は、それぞれ独立にメチレン基、又はエタン-1,2-ジイル基である。また、 r 、及び s は、それぞれ独立に0、又は1である。

式(d-1)における X^d は、酸素原子、又は硫黄原子である。

40

【0271】

以上説明した式(d-1)で表される化合物の好ましい具体例としては、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド、ジベンジルエーテル、ジベンジルスルフィド、ジフェニルエーテル、及びジフェニルスルフィドが挙げられる。これらの中では、ジフェニルスルフィド、及び/又はジベンジルエーテルがより好ましい。

【0272】

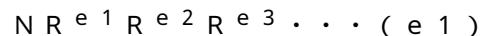
光硬化性組成物の可塑剤(D)の含有量は、光硬化性組成物全体の質量に対して、粘度調整と金属酸化物微粒子(B)の分散性との両立の点で、0質量%超35質量%以下が好ましく、5質量%以上15質量%以下がより好ましい。

【0273】

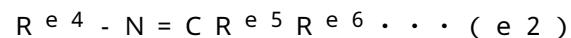
50

【含窒素化合物（E）】

硬化物における金属酸化物微粒子（B）の局在を抑制しやすくする目的で、光硬化性組成物は、下記式（e1）で表されるアミン化合物（E1）、及び／又は下記式（e2）で表されるイミン化合物（E2）を、含窒素化合物（E）として含んでいてもよい。



（式（e1）中、 R^{e1} 、 R^{e2} 、及び R^{e3} は、それぞれ独立に水素原子、又は有機基である。）



（式（e2）中、 R^{e4} 、 R^{e5} 、及び R^{e6} は、それぞれ独立に水素原子、又は有機基である。）

10

【0274】

式（e1）、及び式（e2）において、 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 、 R^{e4} 、 R^{e5} 、及び R^{e6} が有機基である場合、当該有機基は、所望する効果が損なわれない範囲で、種々の有機基から選択できる。有機基としては、炭素原子含有基が好ましく、1以上の炭素原子、並びにH、O、S、Se、N、B、P、Si、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の原子からなる基がより好ましい。炭素原子含有基の炭素原子数は特に限定されず、1以上50以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。

有機基の好適な例としては、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリル基等が挙げられる。

20

【0275】

有機基としてのアルキル基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。アルキル基の構造は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基である場合の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合（-O-）を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

30

【0276】

有機基としてのシクロアルキル基の炭素原子数は、3以上10以下が好ましく、3以上6以下がより好ましい。シクロアルキル基の具体例としては、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、及びシクロオクチル基等が挙げられる。

【0277】

有機基としてのフェニルアルキル基の炭素原子数は、7以上20以下が好ましく、7以上10以下がより好ましい。また、有機基としてのナフチルアルキル基の炭素原子数は、11以上20以下が好ましく、11以上14以下がより好ましい。フェニルアルキル基の具体例としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、及び4-フェニルブチル基が挙げられる。ナフチルアルキル基の具体例としては、-ナフチルメチル基、-ナフチルメチル基、2-(-ナフチル)エチル基、及び2-(-ナフチル)エチル基が挙げられる。フェニルアルキル基、又はナフチルアルキル基は、フェニル基、又はナフチル基上にさらに置換基を有していてもよい。

40

【0278】

有機基としてのヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、式（c3）中の R^{c4} がヘテロシクリル基である場合と同様であり、ヘテロシクリル基はさらに置換基を有

50

していてもよい。

【0279】

有機基としてのヘテロシクリル基は、脂肪族複素環基であっても、芳香族複素環基であってもよい。ヘテロシクリル基は、1以上の中N、S、Oを含む5員又は6員の单環であるか、かかる单環同士、又はかかる单環とベンゼン環とが縮合したヘテロシクリル基であるのが好ましい。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、環数3までのものとする。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、キノキサリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。10

【0280】

上記の有機基中に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が置換基を有する場合の置換基としては、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上6以下のハロゲン化アルキル基、炭素原子数1以上6以下のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2以上7以下のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2以上7以下の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、ベンゾイル基、ハロゲン原子、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。20

有機基中に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が置換基を有する場合、その置換基の数は、特に限定されず、1以上4以下が好ましい。有機基中に含まれるフェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なっていてもよい。

【0281】

式(e1)中、 R^{e1} 、 R^{e2} 、及び R^{e3} は、それぞれ独立に水素原子、又は有機基であり、 R^{e1} 、 R^{e2} 、及び R^{e3} の少なくとも1つが芳香族基含有基である。30

また、式(e2)中、 R^{e4} 、 R^{e5} 、及び R^{de6} は、それぞれ独立に水素原子、又は有機基であり、 R^{e4} 、 R^{e5} 、及び R^{de6} の少なくとも1つが芳香族基含有基である。

芳香族基含有基中の芳香環は、芳香族炭化水素環でも、芳香族複素環でもよい。芳香族基含有基としては、炭化水素基が好ましい。芳香族基含有基としては、芳香族炭化水素基(アリール基)、及びアラルキル基が好ましい。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフタレン-1-イル基、及びナフタレン-2-イル基が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の中では、フェニル基が好ましい。

アラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、及び4-フェニルブチル基が挙げられる。

【0282】

式(e1)において、 R^{e1} 、 R^{e2} 、及び R^{e3} の少なくとも1つが $A^{re1}-CH_2-$ で表される基であるのが好ましい。また、式(d2)において、 R^{e4} が $A^{re1}-CH_2-$ で表される基であるのが好ましい。 A^{re1} は、置換基を有してもよい芳香族基である。

A^{re1} としての芳香族基は、芳香族炭化水素基でも、芳香族複素環基でもよい。 A^{re1} としての芳香族基としては、芳香族炭化水素基が好ましい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフタレン-1-イル基、及びナフタレン-2-イル基が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の中では、フェニル基が好ましい。

A^{re1} としての芳香族基が有してもよい置換基は、 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 、 R^{e4} 、 R^{e5} 、及び R^{e6} としての有機基がフェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基である50

場合に、これらの基が有してもよい置換基と同様である。

【0283】

式(e1)で表されるアミン化合物の好適な具体例としては、トリフェニルアミン、N,N,N-ジフェニルベンジルアミン、N-フェニルジベンジルアミン、トリベンジアルミン、N,N-ジメチルフェニルアミン、N-メチルジフェニルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルジベンジルアミン、N-メチル-N-ベンジルフェニルアミン、N,N-ジエチルフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、N-エチルジベンジルアミン、及びN-エチル-N-ベンジルフェニルアミンが挙げられる。

【0284】

式(e2)で表されるイミン化合物の好適な具体例としては、N-ベンジルフェニルメタンイミン、N-ベンジルジフェニルメタンイミン、N-ベンジル-1-フェニルエタンイミン、及びN-ベンジルプロパン-2-イミンが挙げられる。

【0285】

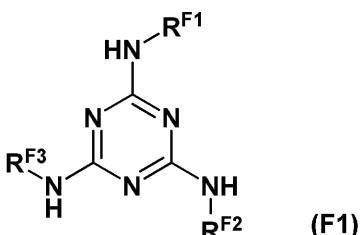
光硬化性組成物における含窒素化合物の含有量は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。含窒素化合物(E)の含有量は、光重合性化合物(A)の質量に対して、5質量%以上25質量%以下が好ましく、7質量%以上20質量%以下がより好ましい。

【0286】

<トリアジン化合物(F)>

硬化物を高屈折率化させる目的で、光硬化性組成物は、トリアジン化合物(F)として、下記式(F1)で表される化合物を含んでいてもよい。

【化55】



10

20

30

【0287】

式(F1)中、R^{F1}、R^{F2}、及びR^{F3}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい单環式芳香族基、又は置換基を有してもよい縮合式芳香族基である。

ただし、R^{F1}、R^{F2}、及びR^{F3}は、ラジカル重合性基含有基、又はカチオン重合性基含有基を含まない。

单環式芳香族基、又は縮合式芳香族基が置換基を有する場合、置換基が芳香環を含まない。

トリアジン環に結合している3つの-NH-基は、それぞれ、R^{F1}、R^{F2}、及び、R^{F3}中の芳香環に結合する。

40

【0288】

R^{F1}、R^{F2}、及びR^{F3}としての单環式芳香族基は、芳香族炭化水素基であっても、芳香族複素環基であってもよい。单環式芳香族基としては、フェニル基、ピリジニル基、ピミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、フラニル基、チエニル基、オキサゾリル基、及びチアゾリル基等が挙げられる。

【0289】

单環式芳香族基が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、及び1価の有機基が挙げられる。ただし、1価の有機基は、芳香環を含まない。

50

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

1価の有機基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、及び脂肪族アシルチオ基等が挙げられる。

【0290】

置換基としての1価の有機基の炭素原子数は、所望する効果が損なわぬ限り特に限定されない。置換基としての1価の有機基の炭素原子数としては、例えば1以上20以下が好ましく、1以上12以下がより好ましく、1以上8以下がさらに好ましい。アルコキシアルキル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルキルチオ基、及び脂肪族アシルチオ基については、その炭素原子数の下限は2である。10

【0291】

置換基としてのアルキル基の好ましい具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、及びn-オクチル基が挙げられる。

【0292】

置換基としてのアルコキシ基の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、及びn-オクチルオキシ基が挙げられる。20

【0293】

置換基としてのアルコキシアルキル基の好ましい具体例としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロピルオキシメチル基、n-ブチルオキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-n-プロピルオキシエチル基、2-n-ブチルオキシエチル基、3-メトキシ-n-プロピルオキシ基、3-エトキシ-n-プロピルオキシ基、3-n-プロピルオキシ-n-プロピルオキシ基、4-メトキシ-n-ブチルオキシ基、4-エトキシ-n-ブチルオキシ基、4-n-プロピルオキシ-n-ブチルオキシ基、4-n-ブチルオキシ-n-ブチルオキシ基が挙げられる。30

【0294】

置換基としての脂肪族アシル基の好ましい具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペントノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、及びオクタノイル基が挙げられる。

【0295】

置換基としての脂肪族アシルオキシ基の好ましい具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペントノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、及びオクタノイルオキシ基が挙げられる。

【0296】

置換基としてのアルコキシカルボニル基の好ましい具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、n-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、sec-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、及びn-オクチルオキシカルボニル基が挙げられる。40

【0297】

置換基としてのアルキルチオ基の好ましい具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、n-ヘキシルチ50

オ基、n-ヘプチルチオ基、及びn-オクチルチオ基が挙げられる。

【0298】

置換基としての脂肪族アシルチオ基の好ましい具体例としては、アセチルチオ基、プロピオニルチオ基、ブタノイルチオ基、ペンタノイルチオ基、ヘキサノイルチオ基、ヘプタノイルチオ基、及びオクタノイルチオ基が挙げられる。

【0299】

単環式芳香族基が置換基を有する場合、置換基の数は、所望する効果が損なわれない限りにおいて特に限定されない。単環式芳香族基が置換基を有する場合、置換基の数は、1以上4以下が好ましく、1又は2がより好ましく、1が特に好ましい。

単環式芳香族基が複数の置換基を有する場合、当該複数の置換基は互いに異なっていてもよい。

10

【0300】

以上説明した、置換基を有してもよい単環式芳香族基としては、フェニル基、4-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、2,3-ジシアノフェニル基、2,4-ジシアノフェニル基、2,5-ジシアノフェニル基、2,6-ジシアノフェニル基、3,4-ジシアノフェニル基、3,5-ジシアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、2-ニトロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、2-ヨードフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、及び2-メチルフェニル基が挙げられる。

20

【0301】

これらの基の中では、フェニル基、4-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、及び2-ニトロフェニル基が好ましく、フェニル基、及び4-シアノフェニル基がより好ましい。

【0302】

R^F_1 、 R^F_2 、及び R^F_3 としての縮合式芳香族基は、2以上の芳香族単環が縮合した縮合多環から1つの水素原子を除いた基である。縮合式芳香族基を構成する芳香族単環の数は特に限定されない。縮合式芳香族基を構成する芳香族単環の数は、2又は3が好ましく、2がより好ましい。つまり、縮合式芳香族基としては、二環縮合式芳香族基、又は三環縮合式芳香族基が好ましく、二環縮合式芳香族基がより好ましい。

30

縮合式芳香族基は、芳香族炭化水素基であっても、芳香族複素環基であってもよい。

【0303】

二環縮合式芳香族基としては、例えば、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、キノリン-2-イル基、キノリン-3-イル基、キノリン-4-イル基、キノリン-5-イル基、キノリン-6-イル基、キノリン-7-イル基、キノリン-8-イル基、イソキノリン-1-イル、イソキノリン-3-イル基、イソキノリン-4-イル基、イソキノリン-5-イル基、イソキノリン-6-イル基、イソキノリン-7-イル基、及びイソキノリン-8-イル基、ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾオキサゾール-4-イル基、ベンゾオキサゾール-5-イル基、ベンゾオキサゾール-6-イル基、ベンゾオキサゾール-7-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-4-イル基、ベンゾチアゾール-5-イル基、ベンゾチアゾール-6-イル基、及びベンゾチアゾール-7-イル基等が挙げられる。

40

【0304】

三環縮合式芳香族基としては、例えば、アントラセン-1-イル基、アントラセン-2-イル基、アントラセン-9-イル基、フェナントレン-1-イル基、フェナントレン-2-イル基、フェナントレン-3-イル基、フェナントレン-4-イル基、フェナントレン-9-イル基、アクリジン-1-イル基、アクリジン-2-イル基、アクリジン-3-イル基、アクリジン-4-イル基、及びアクリジン-9-イル基が挙げられる。

50

〔 0 3 0 5 〕

二環縮合式芳香族基、及び三環縮合式芳香族基等の多環縮合式芳香族基が有してもよい置換基は、単環式芳香族基が有してもよい置換基と同様である。

[0 3 0 6]

以上説明した、置換基を有してもよい縮合環式芳香族基としては、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、キノリン-2-イル基、キノリン-3-イル基、キノリン-4-イル基、キノリン-5-イル基、キノリン-6-イル基、キノリン-7-イル基、キノリン-8-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、2-メルカプトベンゾチアゾール-6-イル基が好ましい。

【 0 3 0 7 】

これらの基の中では、ナフタレン-1-イル基、及びキノリン-3-イル基、キノリン-4-イル基、及び2-メルカプトベンゾチアゾール-6-イル基が好ましく、ナフタレン-1-イル基がより好ましい。

〔 0 3 0 8 〕

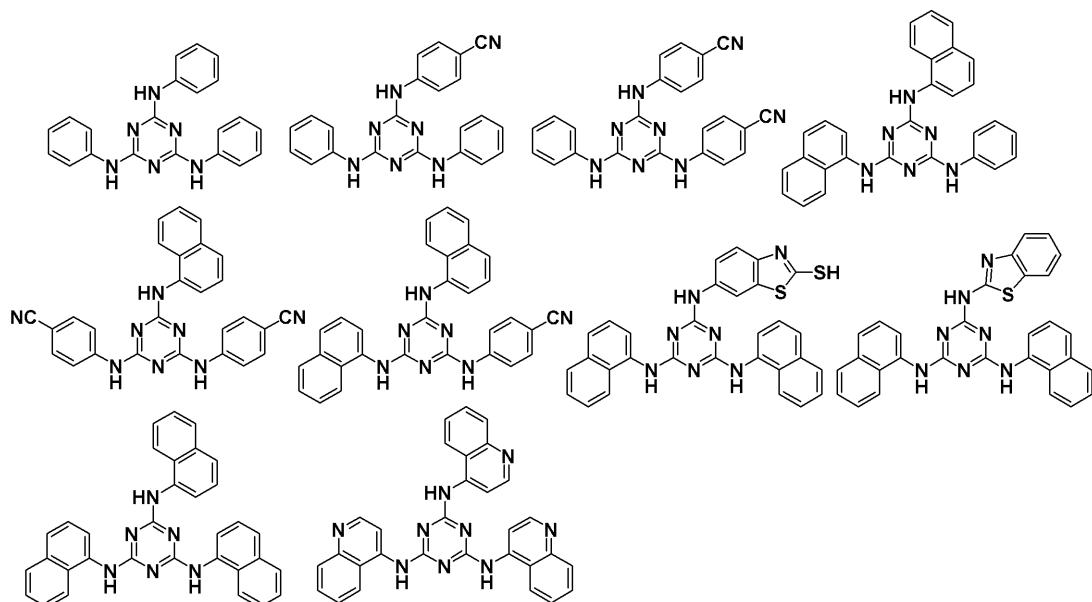
以上説明した式（F1）で表される化合物の中では、硬化物の屈折率と、硬化物の表面外観と、硬化物の耐熱性とがバランスよく優れることから、RF¹、RF²、及びRF³のうちの1つ又は2つが、置換基を有してもよいナフチル基であり、RF¹、RF²、及びRF³のうちの1つ又は2つが、4-シアノフェニル基、又はベンゾチアゾリル基である化合物が好ましい。置換基を有してもよいナフチル基としては、ナフタレン-1-イル基が好ましい。

[0 3 0 9]

式(F1)で表される化合物の好適な具体例としては、下記式の化合物が挙げられる。

[0 3 1 0]

【化 5 6】



[0 3 1 1]

式(F1)で表される化合物の製造方法は特に限定されない。典型的には、塩化シアヌル等のハロゲン化シアヌルを、 $R^{F1}-NH_2$ 、 $R^{F2}-NH_2$ 、及び $R^{F3}-NH_2$ で表される芳香族アミンと反応させることにより製造することができる。これらの複数種のアミンは、同時にハロゲン化シアヌルと反応させても、順次ハロゲン化シアヌルと反応させてもよく、順次ハロゲン化シアヌルと反応させるのが好ましい。

〔 0 3 1 2 〕

式(F1)で表される化合物は、通常、有機溶媒中で合成される。かかる有機溶媒としては、ハロゲン化シアヌル、芳香族アミン、ラジカル重合性基、及びカチオン重合性基等と反応しない不活性な溶媒であれば特に限定されない。溶媒としては、溶媒(S)の具体例として例示される有機溶媒等を用いることができる。

式(F1)で表される化合物を製造する際に、ハロゲン化シアヌルと、 $R^{F1}-NH_2$ 、 $R^{F2}-NH_2$ 、及び $R^{F3}-NH_2$ で表される芳香族アミン等の芳香族アミン類とを反応させる際の温度は特に限定されない。典型的には、反応温度は、0以上150以下が好ましい。

【0313】

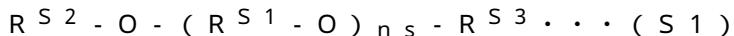
光硬化性組成物におけるトリアジン化合物(F)の含有量は、所望する効果が阻害されない範囲で特に限定されない。光硬化性組成物におけるトリアジン化合物(F)の含有量は、後述する溶媒(S)の質量を除いた光硬化性組成物の質量を100質量部としたときに、例えば、0.1質量部以上30質量部以下が好ましく、0.3質量部以上20質量部以下がより好ましく、0.5質量部以上15質量部以下がさらに好ましい。

10

【0314】

<溶媒(S)>

光硬化性組成物は、塗布性の調整の目的等で溶媒(S)を含む。溶媒(S)は、下記式(S1)：



(式(S1)中、 R^{S1} は、炭素原子数2以上4以下のアルキレン基であり、 R^{S2} 、及び R^{S3} は、それぞれ水素原子、メチル基、又はエチル基であり、 R^{S2} 、及び R^{S3} は同時に水素原子ではなく、 ns は1以上4以下の整数である。)

20

で表される溶媒(S1)を複数含む。

溶媒(S1)のヒルデブランド溶解度パラメータの値は、 $21.0\text{ MPa}^{0.5}$ 以下である。

【0315】

光硬化性組成物が、溶媒(S)として上記の溶媒(S1)を含むことにより、光硬化性組成物が金属酸化物微粒子(B)を高濃度で含んでいても、金属酸化物微粒子(B)が光硬化性組成物中で良好に分散し、且つ光硬化性組成物の塗布対象の基板に対する濡れ性が良好である。

30

また、光硬化性組成物が、溶媒(S)として上記の溶媒(S1)を含むことにより、光硬化性組成物が急激に乾燥しにくい。この点、インクジェット法においては、長期間にわたって、ヘッド内でインクが乾燥により増粘したり固化したりしないことが求められる。前述の通り、溶媒(S)として上記の溶媒(S1)を含む光硬化性組成物は、急激に乾燥しにくいため、インクジェット法において好適に使用され得る。

【0316】

ヒルデブランド溶解度パラメータ($d(\text{MPa}^{0.5})$)の値は、ハンセン溶解度パラメーに関する分散力項($dD(\text{MPa}^{0.5})$)、極性項($dP(\text{MPa}^{0.5})$)、水素結合項($dH(\text{MPa}^{0.5})$)の値を用いて、下記式により算出される。

$$d = (dD^2 + dP^2 + dH^2)^{0.5}$$

40

【0317】

溶媒(S1)を用いることによる所望する効果を得やすい点で、溶媒(S1)のヒルデブランド溶解度パラメータの値は、 $17.0\text{ MPa}^{0.5}$ 以上が好ましく、 $18.0\text{ MPa}^{0.5}$ 以上がより好ましく、 $18.5\text{ MPa}^{0.5}$ 以上がさらに好ましい。

【0318】

式(S1)において、 R^{S1} は、炭素原子数2以上4以下のアルキレン基である。炭素原子数2以上4以下のアルキレン基としては、エタン-1,2-ジイル基(エチレン基)、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基)、ブタン-1,4-ジイル基、ブタン-1,2-ジイル基、及びブタン-1,3-ジイル基が好ましく、エタン-1,2-ジイル基、及びプロパン-1,2-ジイル基がより好ましい。

50

【0319】

式 (S1) で表され、且つ $21.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下のヒルデブランド溶解度パラメータ値を有する溶媒としては、

$\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_3$ (ジプロピレングリコールモノメチルエーテル)、

$\text{HO} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_3 - \text{CH}_3$ (トリプロピレングリコールモノメチルエーテル)、及び、

$\text{H}_3\text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_3 - \text{CH}_3$ (トリエチレングリコールジメチルエーテル)、が挙げられる。

【0320】

溶媒 (S) は、溶媒 (S1) とともに、溶媒 (S1) に該当しない他の溶媒 (S2) を含んでいてもよい。

他の溶媒 (S2) としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル ($\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$)、プロピレングリコールモノメチルエーテル ($\text{HO} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ 、又は $\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O}\text{H}$)、プロピレングリコールモノエチルエーテル ($\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$)、プロピレングリコールモノエチルエーテル ($\text{HO} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O}\text{H}$)、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ($\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ($\text{HO} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O}\text{H}$)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル ($\text{HO} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_3$ 、又は $\text{H}_3\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{H}$)、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_2\text{CH}_3$)、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル ($\text{HO} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{H}$)、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{H}$)、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{H}$)、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{H}$)、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{H}$)、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_2 - \text{H}$)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3$)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル ($\text{H}_3\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_3 - \text{H}$)、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル ($\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3$)、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル ($\text{HO} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3$)、又は $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{O} - (\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2 - \text{O})_3 - \text{H}$) 等の (ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテ

10

20

30

40

50

ート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の(ポリ)アルキレンゲリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、蟻酸n-ペンチル、酢酸イソペニチル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられ、(ポリ)アルキレンゲリコールモノアルキルエーテルアセテート類が好ましい。

【0321】

溶媒(S1)の使用による所望する効果を得やすい点で、溶媒(S)の質量に対する、上述の溶媒(S1)の質量の比率は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、70質量%以上がさらにより好ましく、90質量%以上が特に好ましく、100質量%が最も好ましい。

溶媒(S)の質量に対する、上述の溶媒(S1)の質量の比率の上限は特に限定されない。溶媒(S)の質量に対する、上述の溶媒(S1)の質量の比率の上限は、例えば、100質量%以下であってよく、90質量%以下であってよく、70質量%以下であってよく、50質量%以下であってよく、30質量%以下であってよい。

溶媒(S)として溶媒(S1)と溶媒(S2)とを用いる場合の組成比は、前述の本発明の効果の点、光硬化性組成物の均一性の点、又は光硬化性組成物を用いて微細トレンドパターン上で成膜する際のボイド発生抑制の点で、(S1):(S2)が、質量比として、99:1~25:75であることが好ましく、95:5~35:65であることがより好ましい。

複数の溶媒(S1)の組成比は、溶媒(S1)のうち、ヒルデブランド溶解度パラメータの値が最も高い溶媒を(S1-H)、その他の溶媒(群)を(S1-L)として、(S1-H):(S1-L)が、質量比として、例えば、99:1~1:99であり、前述の本発明の効果の点、光硬化性組成物の均一性の点、又は光硬化性組成物を用いて微細トレンドパターン上で成膜する際のボイド発生抑制の点で、99:1~30:70であることが好ましく、95:5~40:60であることがより好ましく、90:10~70:30であることがさらに好ましい。

【0322】

溶媒(S)の含有量は、光硬化性組成物の固体分濃度が1質量%以上99質量%以下となる量が好ましく、5質量%以上50質量%以下となる量がより好ましく、10質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。

【0323】

10

20

30

40

50

< その他の成分 >

光硬化性組成物は、必要に応じて、上記の成分以外のその他成分として各種の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、増感剤、硬化促進剤、充填剤、分散剤、シランカップリング剤等の密着促進剤、酸化防止剤、凝集防止剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤等が挙げられる。

これらの添加剤の使用量は、光硬化性組成物においてこれらの添加剤が通常使用される量を勘案して適宜定められる。

【 0 3 2 4 】

硬化物の製造方法

以上説明した光硬化性組成物を、所望する形状に成形した後、開始剤(C)の種類に応じて光硬化性組成物に対して露光を行うことにより硬化物を製造できる。

10

【 0 3 2 5 】

上記の方法により製造される硬化物は、例えば、波長 520 nm における屈折率として、好ましくは 1.70 以上、より好ましくは 1.90 以上の高屈折率を示す。このため、上記の方法により製造される硬化物は、高屈折率が要求される光学用途において好適に使用される。

例えば、前述の光硬化性組成物の硬化物からなる硬化膜は、有機 EL ディスプレイパネルや、液晶ディスプレイパネル等の種々のディスプレイパネルにおいて反射防止膜等を構成する高屈折率膜として好適に使用される。

【 0 3 2 6 】

20

光硬化性組成物の成形方法としては特に限定されず、硬化物の形状に応じて適宜選択される。成形方法としては、例えば、塗布や、型への注型等が挙げられる。

以下、硬化物の製造方法の代表例として、硬化膜の製造方法について説明する。

【 0 3 2 7 】

まず、光硬化性組成物を、所望する基板上に塗布して塗布膜を形成した後に、必要に応じて、塗布膜から溶媒(S)の少なくとも一部を除去して塗布膜を形成する。

【 0 3 2 8 】

基板上に光硬化性組成物を塗布する方法は、特に限定されない。例えば、ロールコーラー、リバースコーラー、バーコーラー、スリットコーラー等の接触転写型塗布装置や、スピナラー(回転式塗布装置)、カーテンフローコーラー等の非接触型塗布装置を用いて、硬化性組成物を基板上に所望の膜厚となるよう塗布して塗布膜を形成できる。

30

また、塗布膜の形成方法として、スクリーン印刷法やインクジェット印刷法等の印刷法を適用することもできる。前述の通り、上記の光硬化性組成物は、急激に乾燥、インクジェットヘッドにおいて増粘したり固化したりしにくい。このため、上記の光硬化性組成物を用いることにより、インクジェット印刷法による塗布を良好に行うことができる。

【 0 3 2 9 】

光硬化性組成物を基板上に塗布した後に、必要に応じて塗布膜をベークして、塗布膜から溶媒(S)の少なくとも一部を除去するのが好ましい。ベーク温度は、溶媒(S)の沸点等を勘案して適宜定められる。ベークは、減圧条件下に低温で行われてもよい。

【 0 3 3 0 】

40

ベークの方法としては、特に限定されず、例えばホットプレートを用いて 80 以上 150 以下、好ましくは 85 以上 120 以下の温度において 60 秒以上 500 秒以下の時間乾燥する方法が挙げられる。

【 0 3 3 1 】

以上のようにして形成される塗布膜の膜厚は特に限定されない。塗布膜の膜厚は、硬化膜の用途に応じて適宜決定される。塗布膜の膜厚は、典型的には、好ましくは 0.1 μm 以上 10 μm 以下、より好ましくは 0.2 μm 以上 5 μm 以下の膜厚の硬化膜が形成されるように適宜調整される。

【 0 3 3 2 】

上記の方法により塗布膜を形成した後、塗布膜に対して露光を行うことにより、硬化膜

50

を得ることができる。

【0333】

塗布膜を露光する条件は、硬化が良好に進行する限り特に限定されない。露光は、例えば、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射することにより行われる。照射するエネルギー線量は特に制限はないが、例えば 30 mJ/cm^2 以上 5000 mJ/cm^2 以下が挙げられる。露光後には塗布後の加熱と同様の方法により、露光された塗布膜をベークしてもよい。

【実施例】

【0334】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

10

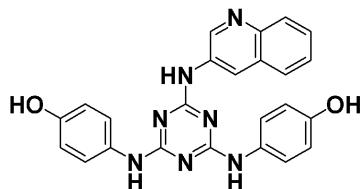
【0335】

〔合成例1〕

容量 300 mL の反応容器に、3-アミノキノリン 3.91 g (0.027 mol)、及び酢酸 200 mL を加えた。反応容器内を窒素雰囲気に置換した後、室温で、反応容器内に塩化シアヌル 5.00 g (0.027 mol) を加えた。その後、3-アミノキノリンと、塩化シアヌルとを室温で2時間反応させた。次いで、反応容器内に、4-アミノフェノール 6.51 g (0.060 mol) を加えて、反応容器の内容物を 110°C で3時間攪拌した。攪拌終了後、反応液に、水 200 mL を加えて、生成物を析出させた。析出物をろ過により回収した後にエタノールで洗浄した。洗浄後の析出物を乾燥させることにより、下記構造の中間体 8.80 g 得た。

20

【化57】



30

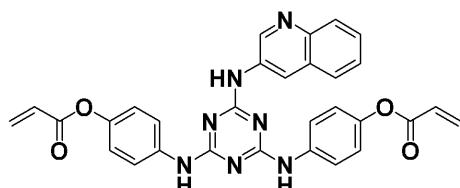
【0336】

得られた中間体 8.80 g (0.018 mol) を、 N,N -ジメチルアセトアミド 100 mL と混合して、溶液を得た。得られた溶液を氷浴中で冷却した。冷却された溶液中に、溶液の温度を 5°C に保持しながら、アクリル酸クロリド 4.97 g (0.055 mol) を滴下した。アクリル酸クロリドの滴下後、反応液を室温で3時間攪拌した。次いで、反応液に水 100 mL を加えて、析出した個体をろ取した。得られた析出物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、下記構造の化合物A-2を 7.2 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 5.74 (d d, 2 H)、 6.10 (d d, 2 H)、 6.24 (d d, 2 H)、 $7.06 - 8.20$ (m, 14 H)、 8.81 (s, 1 H)、 8.91 (s, 2 H)

40

【化58】



A-2

50

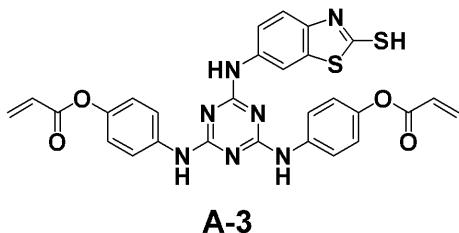
【0337】

〔合成例2〕

3 - アミノキノリンを2 - メルカプト - 6 - アミノベンゾトリアゾールに変えることの他は、合成例1と同様にして、下記構造の化合物A - 3を得た。

¹H - NMR (CDCl₃) : 5.74 (d d, 2H)、6.10 (d d, 2H)、6.24 (d d, 2H)、7.06 - 7.52 (m, 11H)、8.91 (s, 2H)、9.43 (s, 1H)、12.28 (s, 1H)

【化59】



10

【0338】

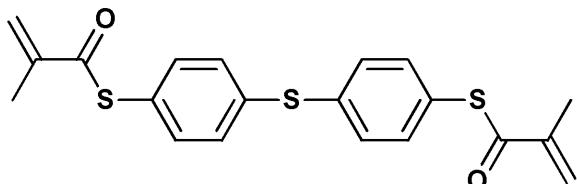
〔実施例1～15、及び比較例1～11〕

20

実施例1～15、及び比較例1～11において、光重合性化合物(A)として、下記のA - 1～A - 4を用いた。

A - 1：下記構造の化合物

【化60】



30

A - 2：合成例1で得た化合物A - 2

A - 3：合成例2で得た化合物A - 3

A - 4：2 - (フェニルチオ)エチルアクリレート

【0339】

実施例1～15、及び比較例1～11において、金属酸化物微粒子(B)として、公知の水熱法で合成され、メトキシ(トリエチレンオキシ)プロピルトリメトキシシランをキャッピング剤とした酸化チタン微粒子(TEMにより測定される粒径：約7nm)を用いた。

40

【0340】

実施例1～15、及び比較例1～11において、前述の溶媒(S1)として、下記のS - 1～S - 3を用いた。

S - 1 : HO - (CH₂CH₂CH₂O)₂ - CH₃ (ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ヒルデブランド溶解度パラメータ: 20.1 MPa^{0.5})

S - 2 : H₃C - O - (CH₂CH₂O)₃ - CH₃ (トリエチレングリコールジメチルエーテル、ヒルデブランド溶解度パラメータ: 18.4 MPa^{0.5})

S - 3 : HO - (C(CH₃)₂CH₂O)₃ - CH₃ (トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ヒルデブランド溶解度パラメータ: 19.1 MPa^{0.5})

50

実施例 1 ~ 1 5、及び比較例 1 ~ 1 1において、前述の他の溶媒 (S 2)として、下記の S - 4 ~ S - 1 3 を用いた。

S - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 8 . 3 M P a ^{0 . 5})

S - 5 : 3 - フェノキシトルエン (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 9 . 7 M P a ^{0 . 5})

S - 6 : トリエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 9 . 6 M P a ^{0 . 5})

S - 7 : H₃C H₂C H₂C - O - (C (C H₃) H C H₂ - O)₂ - C H₃ (ジプロピレングリコールメチル - n - プロピルエーテル、ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 6 . 8 M P a ^{0 . 5})

S - 8 : H₃C H₂C H₂C H₂C - O - (C (C H₃) H C H₂ - O)₂ - C H₃ (ジプロピレングリコールメチル - n - ブチルエーテル、ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 6 . 8 M P a ^{0 . 5})

S - 9 : ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 9 . 7 M P a ^{0 . 5})

S - 1 0 : トリエチレングリコールモノエチルエーテル (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 2 1 . 6 M P a ^{0 . 5})

S - 1 1 : ジエチレングリコールモノ - n - ヘキシリルエーテル (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 9 . 8 M P a ^{0 . 5})

S - 1 2 : ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 8 . 1 M P a ^{0 . 5})

S - 1 3 : 1 , 6 - ヘキサンジオールジアセテート (ヒルデブランド溶解度パラメータ : 1 8 . 3 M P a ^{0 . 5})

【 0 3 4 1 】

実施例 1 ~ 1 5、及び比較例 1 ~ 1 1において、において、開始剤 (C)として、ラジカル重合開始剤 (C 1)であるビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフオスフィンオキサイドを用いた。

【 0 3 4 2 】

表 1 に記載の種類の光重合性化合物 (A) 8 質量部と、金属酸化物微粒子 (B) 9 1 質量部と、開始剤 (C) 1 質量部とを、固体分濃度 1 0 質量 % であるように表 1 に記載の種類の溶媒 (S) に溶解、及び分散させて、実施例 1 ~ 1 4 、及び比較例 1 ~ 1 0 の光硬化性組成物を得た。

また、表 1 に記載の種類の光重合性化合物 (A) 2 9 質量部と、金属酸化物微粒子 (B) 7 0 質量部と、開始剤 (C) 1 質量部とを、固体分濃度 1 0 質量 % であるように表 1 に記載の種類の溶媒 (S) に溶解、及び分散させて、実施例 1 5 、及び比較例 1 1 の光硬化性組成物を得た。

得られた光硬化性組成物を用いて、以下の方法に従い、硬化膜の屈折率の測定、硬化性組成物の分散安定性の評価と、光硬化性組成物の濡れ性の評価と、光硬化性組成物の乾燥性の評価と、ボイド評価を行った。これらの測定結果、及び評価結果を表 1 及び表 2 に記す。

【 0 3 4 3 】

< 屈折率の測定 >

ガラス基板上に、光硬化性組成物をスピノコーラーを用いて塗布した後、硬化生物からなる膜を 1 1 0 で 2 分間加熱して、膜厚 1 μ m の硬化膜が形成される厚さの塗布膜を得た。得られた塗布膜に対して、高圧水銀灯を用いて積算露光量が 1 0 0 m J / c m² となるように露光を行った。露光後の塗布膜を、1 1 0 で 2 分間加熱して、膜厚 1 μ m の硬化膜を得た。

得られた硬化膜に対して、M e t r i c o n 社製プリズムカプラーを用いて屈折率の測定を行い、波長 5 2 0 n m における硬化膜の屈折率の値を求めた。

10

20

30

40

50

【0344】

<分散安定性評価>

実施例、及び比較例の光硬化性組成物を、調整後、室温にて1週間静置した。1週間静置後の光硬化性組成物中の金属酸化物微粒子（B）の分散状態を目視で観察して、以下の基準に従い、光硬化性組成物の分散安定性を評価した。

：均一に分散している。

：光硬化性組成物を静置した容器中で、液面付近から容器底部にかけてわずかに濃度勾配が生じている。

×：光硬化性組成物を静置した容器中で、液面付近から容器底部にかけて著しい濃度勾配が生じるか、沈殿が生成している。

【0345】

<濡れ性評価>

光硬化性組成物に含まれる溶媒（S）の表面にTiO₂が製膜された基板上の接触角を、光硬化性組成物の濡れ性として評価した。

Dropmaster 700（協和界面科学株式会社製）を用いてTiO₂が製膜された基板の表面に各実施例、及び各比較例の光硬化性組成物に含まれる溶媒（S）を2.0μL滴下して、滴下1000ミリ秒後における接触角として、溶媒（S）の接触角を測定した。TiO₂が製膜された基板上の3点における接触角の平均値を、接触角として採用した。

：接触角が1°未満である。

：接触角が1°以上3°未満である。

×：接触角が3°以上である。

【0346】

<乾燥性評価>

光硬化性組成物に含まれる溶媒（S）を、大気圧下にて100℃で加熱した際の溶媒の重量減少速度を、光硬化性組成物の乾燥性として評価した。

具体的には、まず、アセトンで表面を洗浄されたガラス基板を準備した。準備したガラス基板の、洗浄された表面に各実施例、及び各比較例の光硬化性組成物に含まれる溶媒（S）を、それぞれ0.3g盛った。

溶媒（S）の液滴が盛られたガラス基板を、100℃のホットプレート上に載せ、載置した時点から載置後30分まで、3分毎にガラス基板上の溶媒（S）の液滴の重量を測定した。得られた、載置からの経過時間（分）と、溶媒（S）の液滴の重量を、マイクロソフト（登録商標）エクセル（登録商標）により、載置からの経過時間を横軸とし、溶媒（S）の液滴の重量を縦軸とする座標平面状にプロットして、散布図を得た。

得られた散布図において、マイクロソフト（登録商標）エクセル（登録商標）の機能により線形近似を行った。線形近似により得られた直線の傾きの値（g／分）を用い、以下の基準に従い、乾燥性を評価した。

：傾きが0.10g／分以下である。

○：傾きが0.10g／分超0.30g／分未満である。

×：傾きが0.30g／分以上である。

【0347】

<ボイド評価>

分散安定性評価が良好（）だった、各実施例・比較例の組成物について、ボイド評価を行った。トレントパターンを有する基板と実施例、及び比較例の光硬化性組成物を用いて、屈折率の測定と同様の成膜条件で断面サンプルを作製し、走査型電子顕微鏡（SEM）により、トレントパターン内のボイドの有無を確認し、以下の基準で評価した。アスペクト比の高いトレントパターンに対しても、ボイドが観察されないことが好ましい。

：幅60nm深さ200nmのトレントパターン内に、ボイドの発生が見られない。

×：幅60nm深さ200nmのトレントパターン内に、ボイドが確認される。

【0348】

10

20

30

40

50

【表 1】

	光重合性 化合物 (A)	溶媒 (S)		屈折率	分散性	濡れ性	乾燥性	ボイド
実施例 1	A - 1	S - 1 (50 質量%)	S - 4 (50 質量%)	2.02	○	○	○	○
実施例 2	A - 1	S - 1 (67 質量%)	S - 4 (33 質量%)	2.02	○	○	○	○
実施例 3	A - 1	S - 1 (33 質量%)	S - 2 (67 質量%)	2.02	○	○	◎	○
実施例 4	A - 1	S - 1 (50 質量%)	S - 2 (50 質量%)	2.02	○	○	◎	○
実施例 5	A - 1	S - 1 (67 質量%)	S - 2 (33 質量%)	2.02	○	○	○	○
実施例 6	A - 1	S - 1 (50 質量%)	S - 3 (50 質量%)	2.02	○	○	◎	○
実施例 7	A - 2	S - 1 (50 質量%)	S - 3 (50 質量%)	2.07	○	○	◎	○
実施例 8	A - 3	S - 1 (50 質量%)	S - 3 (50 質量%)	2.08	○	○	◎	○
実施例 9	A - 4	S - 1 (50 質量%)	S - 4 (50 質量%)	1.91	○	○	○	○
実施例 10	A - 4	S - 1 (67 質量%)	S - 4 (33 質量%)	1.91	○	○	○	○
実施例 11	A - 4	S - 1 (33 質量%)	S - 2 (67 質量%)	1.91	○	○	◎	○
実施例 12	A - 4	S - 1 (50 質量%)	S - 2 (50 質量%)	1.91	○	○	◎	○
実施例 13	A - 4	S - 1 (67 質量%)	S - 2 (33 質量%)	1.91	○	○	○	○
実施例 14	A - 4	S - 1 (50 質量%)	S - 3 (50 質量%)	1.91	○	○	◎	○
実施例 15	A - 1	S - 1 (50 質量%)	S - 3 (50 質量%)	1.91	○	○	◎	○

10

20

【0349】

【表 2】

	光重合性 化合物 (A)	溶媒 (S)		屈折率	分散性	濡れ性	乾燥性	ボイド
比較例 1	A - 1	S - 4 (100 質量%)		2.02	△	○	×	評価なし
比較例 2	A - 1	S - 5 (100 質量%)		2.02	○	×	◎	×
比較例 3	A - 1	S - 6 (100 質量%)		2.02	○	×	◎	×
比較例 4	A - 1	S - 7 (100 質量%)		2.02	×	○	○	評価なし
比較例 5	A - 1	S - 8 (100 質量%)		2.02	×	○	○	評価なし
比較例 6	A - 1	S - 9 (100 質量%)		2.02	×	○	◎	評価なし
比較例 7	A - 1	S - 10 (100 質量%)		2.02	×	×	◎	評価なし
比較例 8	A - 1	S - 11 (100 質量%)		2.02	×	△	◎	評価なし
比較例 9	A - 1	S - 12 (100 質量%)		2.02	△	○	◎	×
比較例 10	A - 1	S - 13 (100 質量%)		2.02	△	△	◎	×
比較例 11	A - 1	S - 4 (100 質量%)		1.92	△	○	×	評価なし

30

【0350】

表 1 によれば、光重合性化合物 (A) と、金属酸化物微粒子 (B) と、開始剤 (C) と、溶媒 (S) とを含む光硬化性組成物において、前述の式 (S1) で表される所定の構造を有し、且つ $21.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下のヒルデブランド溶解度パラメータを有する複数の溶媒 (S1) を溶媒 (S) として用いることにより、また、溶媒 (S1) と、他の溶媒 (S2) とを所定の質量の比率で溶媒 (S) として用いることにより、金属酸化物微粒子 (B) を高濃度で含んでいても、金属酸化物微粒子 (B) が良好に分散しており、且つ塗布対象の基板に対する濡れ性が良好である光硬化性組成物が得られることが分かる。さらに、トレンチパターンのような凹凸形状を含む基板に対してもボイドなく均一に成膜できることがわかる。

他方、表 2 によれば、光重合性化合物 (A) と、金属酸化物微粒子 (B) と、開始剤 (

40

50

C)と、溶媒(S)とを含む光硬化性組成物において、前述の式(S1)で表される所定の構造を有さないか、 $21.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 超のヒルデブランド溶解度パラメータを有する溶媒を溶媒(S)として用いると、金属酸化物微粒子(B)の良好な分散と、光硬化性組成物の塗布対象の基板への良好な濡れ性との両立が困難であることが分かる。

【要約】

【課題】金属酸化物微粒子を高濃度で含んでいても、金属酸化物微粒子が良好に分散しており、且つ塗布対象の基板に対する濡れ性が良好である光硬化性組成物と、当該光硬化性組成物の硬化物と、前述の光硬化性組成物を用いる硬化膜の形成方法とを提供すること。

【解決手段】光重合性化合物(A)と、金属酸化物微粒子(B)と、開始剤(C)と、溶媒(S)とを含む光硬化性組成物において、光重合性化合物(A)として、ラジカル重合性基含有基を有する化合物を用い、溶媒(S)として、オキシアルキレン基を含む特定の構造を有し、且つヒルデブランド溶解度パラメータの値が、 $21.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下である溶媒(S1)を複数用い(又は溶媒(S1)と、他の溶媒(S2)とを所定の質量の比率で用い)、金属酸化物微粒子(B)の質量の比率が70質量%以上である。

【選択図】なし

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-102623(JP,A)
 特開2002-105112(JP,A)
 国際公開第2004/061006(WO,A1)
 特開2003-084651(JP,A)
 国際公開第2016/009894(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C08F 2/00 - 2/60
 C08F 20/00 - 20/70
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)