

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4132709号

(P4132709)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.		F 1	
<b>CO8F</b>	<b>2/46</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 2/46
<b>CO8F</b>	<b>4/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 4/00

請求項の数 1 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2001-98756 (P2001-98756)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成13年3月30日 (2001.3.30)		東洋インキ製造株式会社
(65) 公開番号	特開2002-293816 (P2002-293816A)		東京都中央区京橋2丁目3番13号
(43) 公開日	平成14年10月9日 (2002.10.9)	(72) 発明者	上杉 隆彦
審査請求日	平成18年10月2日 (2006.10.2)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		審査官	藤本 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性組成物

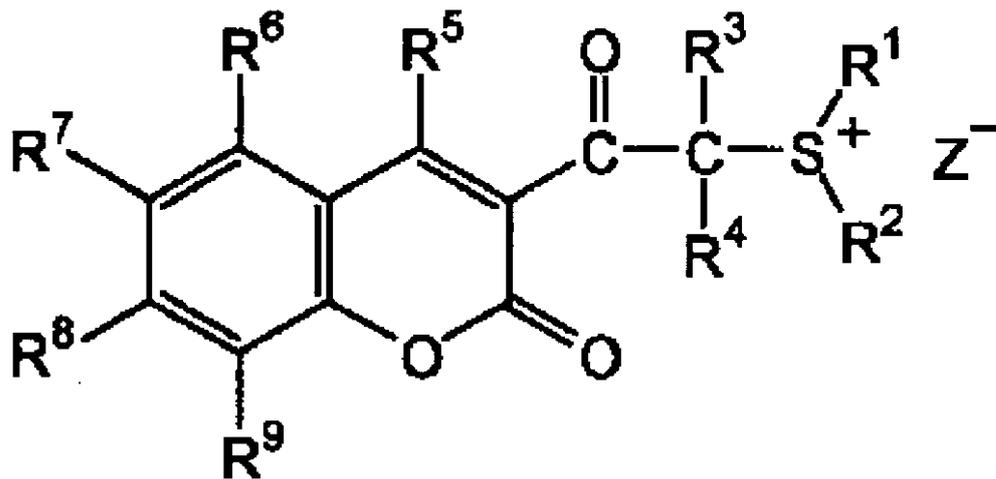
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される重合開始剤(A)とラジカル重合性化合物(B)とを含んでなる重合性組成物。

一般式(1)

【化 1】



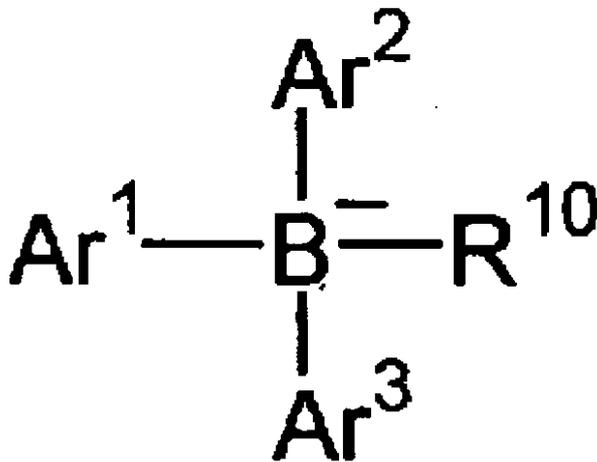
10

(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、置換されても良いアルキル基、または置換されても良いアリール基を表す。また、 $R^1$ と $R^2$ における置換基は互いに該置換基の一部で共有結合し、環構造を形成していてもよい。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されても良いアルキル基、置換されても良いアリール基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、またはアルキルまたはアリール基で置換されても良いアミノ基を表す。 $Z^-$ は一般式(2)で表されるボレートアニオンを表す。)

20

一般式(2)

【化 1 4】



30

(ただし、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ は炭素数6~10の置換基を有していても良いアリール基を、 $R^{10}$ は炭素数1~8の一級アルキル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は重合性組成物に関する。さらに詳しくは、エネルギー線、特に紫外線から可視光領域の光照射によりフリーラジカルを発生し、ラジカル重合性化合物を短時間に硬化させ、例えば、成型樹脂、注型樹脂、光造形用樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、印刷インキ、塗料、印刷版用感光性樹脂、印刷用カラーブルーフ、カラーフィルター用レジスト、ド

50

ライフィルムレジスト、プリント基板用レジスト、半導体用フォトレジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、ホログラム材料、オーバーコート材、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、各種デバイス等の分野において良好な物性を持った重合物や硬化物を得るための重合性組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

光の照射によって、アクリレート等の重合を引き起こす光重合開始剤は広い分野で用いられており、市販の光重合開始剤については、フォトポリマー懇話会編、「感光材料リストブック」、55～72頁、1996年（ぶんしん出版）などにまとめられている。

近年、これら市販の光重合開始剤を上回る高い感度を持った光重合開始剤の研究が活発に行われており、その一つに分子内に光を吸収する部位とフリーラジカルを発生する部位とを併せ持つ光重合開始剤が提案されている。これは、上記二つの部位を同一分子内に同居させることで、これら二つの部位間の光誘起電子移動反応あるいは光エネルギー移動反応が起こりやすくなり、その結果フリーラジカルの発生効率が高まるという考えに基づいている。

例えば、光を吸収する部位として色素カチオンと、フリーラジカルを発生するボレートアニオンとからなる光重合開始剤として以下の公知文献があげられる。米国特許第4772530号公報。Journal of American Chemical Society誌、第110巻、2326～2328頁（1988年、米国化学会発行）。

また、光を吸収する部位としてベンゾフェノン構造やクマリン構造、ナフタレン構造を持ったアンモニウムカチオンと、ボレートアニオンとからなる光重合開始剤として以下の公知文献があげられる。PCT特許WO97/16406号公報。Journal of American Chemical Society誌、第117巻、11369～11370頁（1995年、米国化学会発行）。Macromolecules誌、第29巻、8047～8052頁（1996年、米国化学会発行）。Macromolecules誌、第31巻、951～954頁（1998年、米国化学会発行）。Macromolecules誌、第32巻、328～330頁（1999年、米国化学会発行）。Journal of Organic Chemistry誌、第64巻、458～463頁（1999年、米国化学会発行）。

高い感度を持った光重合開始剤の他の例として、分子内にフリーラジカルを発生する部位を二つ以上設けるといふ提案がある。この例としては以下の公知文献に記載されているスルホニウムボレート錯体があげられ、ミヒラーズケトン、チオキサントン、ケトクマリン等の増感剤と併用することで光照射によってスルホニウムカチオン、ボレートアニオン双方からフリーラジカルが発生することによって高い感度を示すといわれている。特開平5-213861号公報。特開平5-255347号公報。特開平5-255421号公報。特開平6-157623号公報。Journal of Chemical Society, Chemical Communication誌、675～676頁（1997年、英国化学会発行）。Macromolecules誌、第31巻、6022～6029頁（1998年、米国化学会発行）。Journal of Photoscience誌、第5巻、63～67頁（1998年、韓国光化学会発行）。Macromolecules誌、第32巻、6545～6551頁（1999年、米国化学会発行）。Journal of Photopolymer Science and Technology誌、第12巻、115～120頁（1999年、フォトポリマー懇話会発行）。

これらの重合開始剤を含む重合性組成物は、成型樹脂、注型樹脂、光造形用樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、印刷インキ、塗料、印刷版用感光性樹脂、印刷用カラーブルーフ、カラーフィルター用レジスト、ドライフィルムレジスト、プリント基板用レジスト、半導体用フォトレジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、ホログラム材料、オーバーコート材、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、各種デバイス等の分野において使用されている。これらの光硬化技術を応用した分野においては様々な光源や照射波長が用いられているが、紫外線から比較的短波長の可視光領域の照射波長としては水銀ランプの365nm、405nmおよび436nm等が最も良く用いられている。

色素カチオンとボレートアニオンからなる重合開始剤は本来、可視光領域に感度を持たせ

10

20

30

40

50

る目的で設計されたものであるため、365 nm、405 nm、436 nmといった紫外線から比較的短波長の可視光領域の照射波長に吸収を有していても十分な感度を得ることはできなかった。また、開始剤自体が着色しているため重合性組成物の大きな着色を避けることはできず、CFレジスト用途には使用できない等、用途が限定されていた。

また、分子内にベンゾフェノン構造やクマリン構造、ナフタレン構造、ナフチル基、ベンゾチエニル基あるいはベンゾフリル基を導入したアンモニウムボレートは、増感剤を併用しなくても365 nm付近に吸収を有するため重合開始剤として機能しうる。しかし、近年、コストダウンや生産性の向上の観点から、より短時間でより少ない光照射量で硬化し得る高感度な重合性組成物が求められている中において、高価なボレート構造を導入している割には感度として不十分であった。

10

従来公知のスルホニウムイオン型重合開始剤は365 nmより長波長の領域に吸収を有さないため、多くの増感剤の中から最適な増感剤を見出して組成比を決定した上で、併用して使用しなければならないという煩雑さがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、増感剤を必要とせず、優れた光感受性を有し、重合開始剤とラジカル重合性化合物からなる重合性組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の問題点を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

20

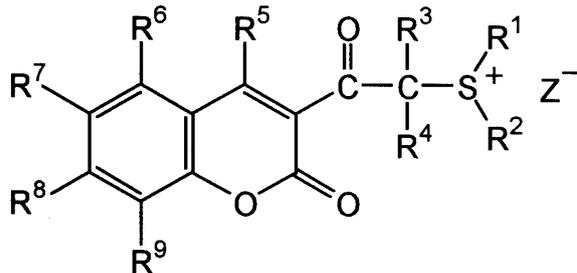
【0005】

すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される重合開始剤(A)とラジカル重合性化合物(B)とを含んでなる重合性組成物である。

一般式(1)

【0006】

【化2】



30

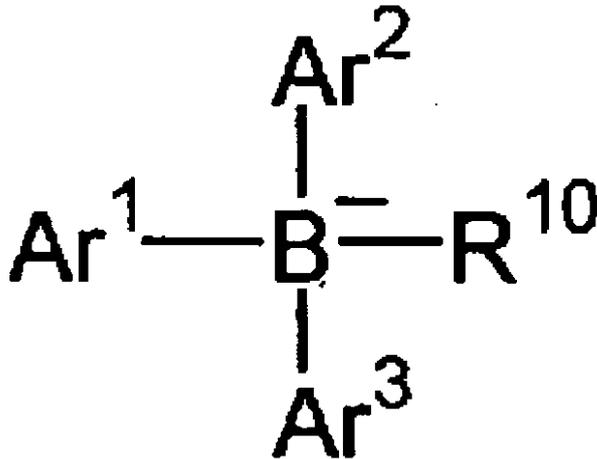
【0007】

(ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子、置換されても良いアルキル基、または置換されても良いアリール基を表す。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>における置換基は互いに該置換基の一部分で共有結合し、環構造を形成していてもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されても良いアルキル基、置換されても良いアリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、またはアルキルまたはアリール基で置換されても良いアミノ基を表す。Z<sup>-</sup>は一般式(2)で表されるボレートアニオンを表す。)

40

一般式(2)

【化15】



10

(ただし、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基を、 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～8の一級アルキル基を表す。)

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

20

【0009】

まず初めに、本発明の重合開始剤(A)について説明する。本発明の重合開始剤(A)は、クマリン骨格をスルホニウム構造に導入していることが特徴として挙げられる。クマリン骨格はそれ自身が紫外線から可視光領域に好適な吸収を有するため、重合開始剤(A)のスルホニウム構造は該波長領域の光照射に対して増感機能を有するラジカル発生部位として機能する。特に365nm、405nm、436nmといった水銀ランプからの照射光に対して好適な吸収を有しているため、効率的なラジカル発生機能を発現することが可能である。

また、本発明においてはクマリン骨格にスルホニウム構造を導入することにより、クマリンの還元電位が上昇している。このため、重合性組成物中に存在するカウンターアニオンや添加剤が電子供与性を有する場合には、効率的な電子移動によるスルホニウムカチオンの分解を経てフリーラジカルを発生し、さらに高感度な重合開始剤として機能する特徴を有している。

30

一般式(1)の構造について詳細に説明する。

一般式(1)中の置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ について説明する。一般式(1)中の置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は水素原子、アルキル基、アリール基から選ばれる置換基を表す。

【0010】

また、一般式(1)中の置換基 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ および $\text{R}^9$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アミノ基から選ばれる置換基を表す。これらの置換基を適当に選択することにより、重合開始剤(A)の吸収波長、溶解度を調整することが可能である。本発明におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状あるいは環状のアルキル基を用いることができる。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。本発明におけるアリール基の例としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。これらのアルキル基やアリール基は、さらに他の置換基で置換されてい

40

50

ても良く、例えばクロロメチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、シアノメチル基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、ベンジル基、フェナシル基等の置換アルキル基や、o-クロロフェニル基、m-フルオロフェニル基、p-シアノフェニル基等の置換アリール基も、本発明のアルキル基やアリール基の範疇に含まれる。この中で、置換基 $R^1$ および $R^2$ の好ましいアルキル基やアリール基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、ベンジル基、フェナシル基をあげることができる。また、一般式(1)中の置換基 $R^1$ と $R^2$ における置換基は互いに該置換基の一部分で共有結合し、環構造を形成していてもよい。一般式(1)中の置換基 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子をあげることができる。一般式(1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ におけるアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。一般式(1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ におけるアリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンズリルオキシ基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。一般式(1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ におけるアシルオキシ基の例としては、アセトキシ基、エタノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等があげられるがこれらに限定されるものではない。一般式(1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ におけるアシル基の例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、パレリル基、イソパレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等があげられるがこれらに限定されるものではない。一般式(1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ におけるアミノ基は、アルキルまたはアリール基で置換されていてもよい。このような置換されたアミノ基の例としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-イソプロピルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-トリルアミノ基に代表されるN-アルキルアミノ基またはN-アリールアミノ基が挙げられる。また、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N-ベンジル-N-メチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基等の2つの置換基を有するアミノ基も本発明における一般式(1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ におけるアミノ基の範疇に含まれる。また、一般式(1)中の置換基 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ にN,N-ジアルキルアミノ基を使用する場合、それらは互いに該アルキル基の一部分で共有結合し、環構造を形成していてもよい。また、環構造を形成する場合、その環を形成する原子として酸素、硫黄、窒素原子等のヘテロ原子を用いることも可能である。このこのようなアミノ基の例としてはモルフォリノ基を挙げることができるが、これに限定されるものではない。一般式(1)中の置換基 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ は同一である必要はなく、上記した置換基を任意に組み合わせ用いることができる。また、複数の置換基が一部分で結合して環構造を形成していてもよい。置換基 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ の組み合わせを適当に選択すれば、可視領域にほとんど吸収を有さない重合開始剤(A)を得ることが可能である。この場合、重合開始剤(A)は着色をほとんど有さないため、本発明の重合性組成物をカラーフィルターに代表される色味が厳密に管理されている用途にも好適に用いることができる。このような置換基 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ の組み合わせとしては、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ いずれも水素原子の場合、 $R^8$ 以外が水素原子で $R^8$ がメトキシ基の場合、 $R^7$ 、 $R^8$ 以外が水素原子で $R^7$ 、 $R^8$ ともにメトキシ基の場合等が考えられるが、これらに限定されるものではない。次に、一般式(1)におけるアニオン $Z^-$ について説明する。一般式(1)中のアニオン $Z^-$ は、下記一般式(2)で表されるボレートアニオンである。下記一般式(2)で表されるボレートアニオンの場合、上述のスルホニウムカチオン部位のみならずボレートアニオンも分解してフリーラジカルを発生するため、より一層の高い感度を示す。一般式(2)

【0011】

10

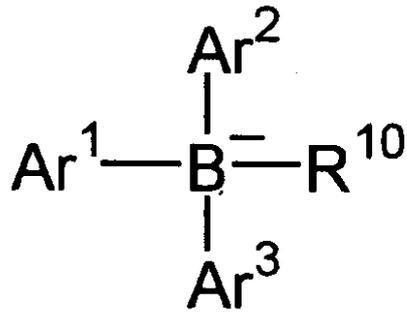
20

30

40

50

## 【化3】



10

## 【0012】

(ただし、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ は炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基を、 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～8の一級アルキル基を表す。)

一般式(2)における $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ および $\text{Ar}^3$ で表される炭素数6～10の置換基を有していても良いアリール基としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基に加え、*o*-クロロフェニル基、*m*-フルオロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-メトキシフェニル基等の置換アリール基があげられる。この内好ましいものとしては、フェニル基、*o*-トリル基、*p*-トリル基、*m*-フルオロフェニル基があげられる。一般式(2)における置換基 $\text{R}^{10}$ における炭素数1～8の一級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等をあげることができる。一般式(2)の置換基は、 $\text{R}^{10}$ が炭素数1～8の一級アルキル基の場合感度的に優れているため好ましい。本発明に用いられる重合開始剤(A)を光分解してラジカルを発生させるために用いられる光源は特に限定されず、重合開始剤(A)が吸収を有する波長領域の光を照射可能な光源であればいかなるものも使用可能である。特に好ましい波長領域としては、クマリン骨格を有するスルホニウムイオンが好適な吸収を有する250nm～500nmが挙げられ、さらに好ましくは350～450nmの波長領域を挙げるることができる。水銀ランプは365nm、405nm、436nmといった波長を照射することが可能であるため、本発明の重合開始剤を分解してラジカルを発生させる光源として特に優れている。以上述べた本発明の重合開始剤(A)として特に好ましい具体例としては、下記の化合物(1)～化合物(6)をあげることができる(ただし、Etはエチル基、Buはブチル基、Phはフェニル基を表す)。

20

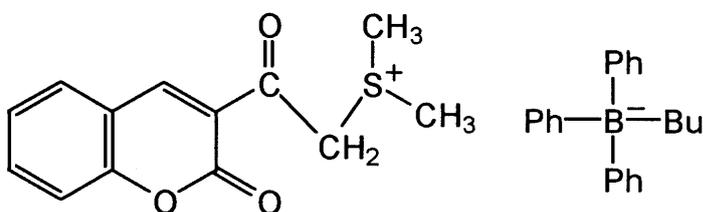
30

## 【0013】

化合物(1)

## 【0014】

## 【化4】



## 【0015】

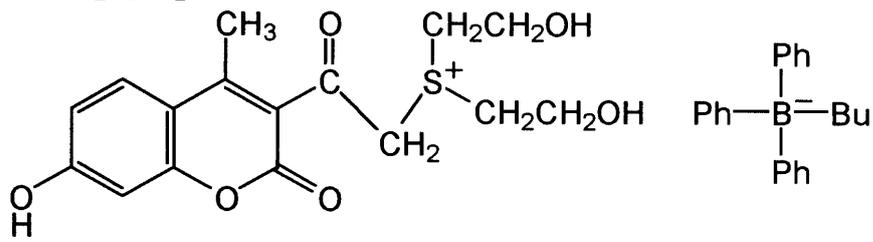
化合物(2)

40

50

【0016】

【化5】



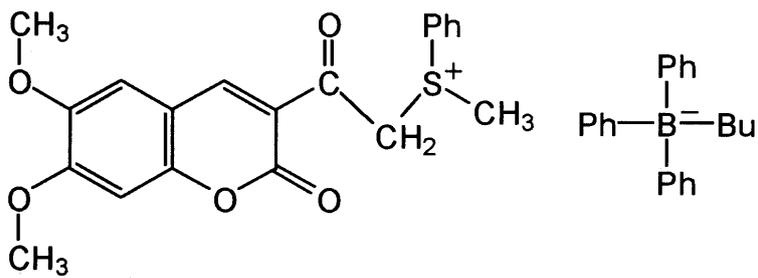
10

【0017】

化合物(3)

【0018】

【化6】



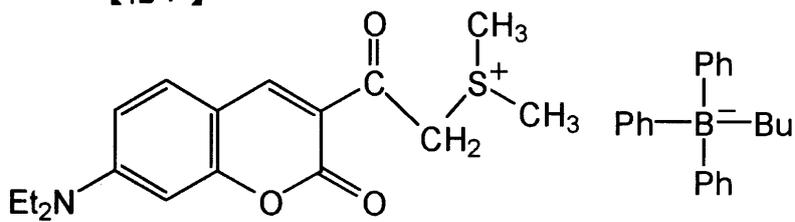
20

【0019】

化合物(4)

【0020】

【化7】



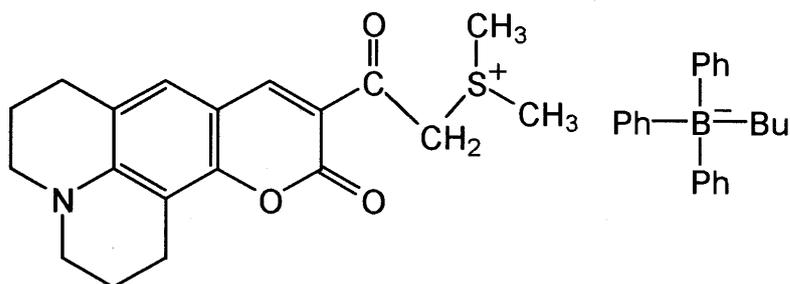
30

【0021】

化合物(5)

【0022】

【化8】



40

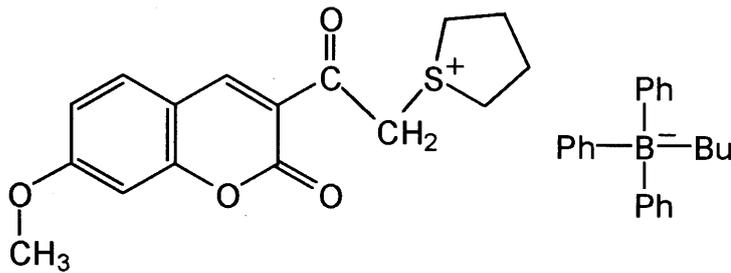
【0023】

化合物(6)

50

【 0 0 2 4 】

【 化 9 】



10

【 0 0 2 5 】

つぎに、本発明に用いるラジカル重合性化合物（B）について説明する。本発明におけるラジカル重合性化合物（B）とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を少なくとも一つ以上を有する化合物を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体のモノマー、オリゴマーないしポリマーの化学形態を持つものである。

このようなラジカル重合性化合物（B）の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸およびそれらの塩、エステル、ウレタン、酸アミドや酸無水物があげられ、さらには、アクリロニトリル、スチレン誘導体、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタン等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下に、本発明におけるラジカル重合性化合物（B）の具体例をあげる。

20

アクリレート類の例：

単官能アルキルアクリレート類の例：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート。

30

単官能含ヒドロキシアクリレート類の例：

2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

単官能含ハロゲンアクリレート類の例：

2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニルアクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチルアクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノール3EO付加アクリレート。

40

単官能含エーテル基アクリレート類の例：

2-メトキシエチルアクリレート、1, 3-ブチレングリコールメチルエーテルアクリレート、プトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチ

50

レングリコールアクリレート、クレジルポリエチレングリコールアクリレート、p - ノニルフェノキシエチルアクリレート、p - ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、グリシジルアクリレート。

単官能含カルボキシルアクリレート類の例：

- カルボキシエチルアクリレート、こはく酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、
- カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、2 - アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2 - アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、2 - アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンフタレート、2 - アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロハイドロゲンフタレート。

その他の単官能アクリレート類の例：

N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリレート、モルホリノエチルアクリレート、トリメチルシロキシエチルアクリレート、ジフェニル - 2 - アクリロイルオキシエチルホスフェート、2 - アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性 - 2 - アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート。

二官能アクリレート類の例：

1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール# 200ジアクリレート、ポリエチレングリコール# 300ジアクリレート、ポリエチレングリコール# 400ジアクリレート、ポリエチレングリコール# 600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール# 400ジアクリレート、ポリプロピレングリコール# 700ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールビス(2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロピル)エーテル、1, 9 - ノンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノベンゾエート、ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、PO変性ビスフェノールAジアクリレート、水素化ビスフェノールAジアクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、PO変性ビスフェノールFジアクリレート、EO変性テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート。

三官能アクリレート類の例：

グリセリンPO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性 - カプロラクトン変性トリアクリレート、1, 3, 5 - トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トリアジン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレートトリプロピオネート。

四官能以上のアクリレート類の例：

ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルテトラアクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)ホスフェート。

メタクリレート類の例：

単官能アルキルメタクリレート類の例：

10

20

30

40

50

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート。

単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - クロロプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - アリルオキシプロピルメタクリレート、2 - メタクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシプロピルフタレート。

10

単官能含ハロゲンメタクリレート類の例：

2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、1 H - ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチルメタクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、2, 6 - ジブromo - 4 - ブチルフェニルメタクリレート、2, 4, 6 - トリブromoフェノキシエチルメタクリレート、2, 4, 6 - トリブromoフェノール3EO付加メタクリレート。

単官能含エーテル基メタクリレート類の例：

2 - メトキシエチルメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400メタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、2 - エチルヘキシルカルビトールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、クレジルポリエチレングリコールメタクリレート、p - ノニルフェノキシエチルメタクリレート、p - ノニルフェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、グリシジルメタクリレート。

20

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

- カルボキシエチルメタクリレート、こはく酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、- カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート、2 - メタクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2 - メタクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2 - メタクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2 - メタクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート。

30

その他の単官能メタクリレート類の例：

N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、トリメチルシロキシエチルメタクリレート、ジフェニル - 2 - メタクリロイルオキシエチルホスフェート、2 - メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性 - 2 - メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート。

40

二官能メタクリレート類の例：

1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#300ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジメタクリレート、ネオペンチルグリコー

50

ルジメタクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールビス(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)エーテル、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノベンゾエート、ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性ビスフェノールAジメタクリレート、水素化ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性ビスフェノールFジメタクリレート、PO変性ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジメタクリレート。

10

三官能メタクリレート類の例：

グリセリンPO変性トリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリメタクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性-カプロラクトン変性トリメタクリレート、1,3,5-トリメタクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレートトリプロピオネート。

20

四官能以上のメタクリレート類の例：

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、オリゴエステルテトラメタクリレート、トリス(メタクリロイルオキシ)ホスフェート。

アリレート類の例：

アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、イソシアヌル酸トリアリレート。

酸アミド類の例：

アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルモルホリン。

30

スチレン類の例：

スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルスチレン、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン。

他のビニル化合物の例：

40

酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、2-エチルヘキサ酸ビニル、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等。

上記のラジカル重合性化合物(B)は、以下に示すメーカーの市販品として、容易に入手することができる。例えば、共栄社油脂化学工業(株)社製の「ライトアクリレート」、「ライトエステル」、「エポキシエステル」、「ウレタンアクリレート」および「高機能性オリゴマー」シリーズ、新中村化学(株)社製の「NKエステル」および「NKオリゴ」シリーズ、日立化成工業(株)社製の「ファンクリル」シリーズ、東亜合成化学(株)社製の「アロニックスM」シリーズ、大八化学工業(株)社製の「機能性モノマー」シリーズ、大阪有機化学工業(株)社製の「特殊アクリルモノマー」シリーズ、三菱レイヨン

50

(株)社製の「アクリエステル」および「ダイヤビームオリゴマー」シリーズ、日本化薬(株)社製の「カヤラッド」および「カヤマー」シリーズ、(株)日本触媒社製の「アクリル酸/メタクリル酸エステルモノマー」シリーズ、日本合成化学工業(株)社製の「N I C H I G O - U V 紫外光ウレタンアクリレートオリゴマー」シリーズ、信越酢酸ビニル(株)社製の「カルボン酸ビニルエステルモノマー」シリーズ、(株)興人社製の「機能性モノマー」シリーズ等があげられる。

また以下に示す環状化合物もラジカル重合性化合物(B)としてあげられる。

三員環化合物の例：

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.)、第17巻、3169頁(1979年)記載のビニルシクロプロパン類、マクロモレキュラー・ケミー・ラピッド・コミュニケーション(Makromol. Chem. Rapid Commun.)、第5巻、63頁(1984年)記載の1-フェニル-2-ビニルシクロプロパン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.)、第23巻、1931頁(1985年)およびジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.)、第21巻、4331頁(1983年)記載の2-フェニル-3-ビニルオキシラン類、日本化学会第50春期年会講演予稿集、1564頁(1985年)記載の2,3-ジビニルオキシラン類。

10

環状ケテンアセタール類の例：

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.)、第20巻、3021頁(1982年)およびジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.)、第21巻、373頁(1983年)記載の2-メチレン-1,3-ジオキセパン、ポリマー・プレプレプリント(Polym. Preprints)、第34巻、152頁(1985年)記載のジオキソラン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.)、第20巻、361頁(1982年)、マクロモレキュラー・ケミー(Makromol. Chem.)、第183巻、1913頁(1982年)およびマクロモレキュラー・ケミー(Makromol. Chem.)、第186巻、1543頁(1985年)記載の2-メチレン-4-フェニル-1,3-ジオキセパン、マクロモレキュルズ(Macromolecules)、第15巻、1711頁(1982年)記載の4,7-ジメチル-2-メチレン-1,3-ジオキセパン、ポリマー・プレプレプリント(Polym. Preprints)、第34巻、154頁(1985年)記載の5,6-ベンゾ-2-メチレン-1,3-ジオセパン。

20

30

さらに、ラジカル重合性化合物(B)は、以下に示す文献に記載のものもあげることができる。例えば、山下晋三ら編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年、大成社)や加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」、(1985年、高分子刊行会)、ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)、赤松清編、「新・感光性樹脂の実際技術」、(1987年、シーエムシー)、遠藤剛編、「熱硬化性高分子の精密化」、(1986年、シーエムシー)、滝山榮一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)があげられる。

40

さらに本発明の重合性組成物は、下記に示すカルボキシル基含有ポリマー(C)を添加して用いることができる。ここでカルボキシル基含有ポリマー(C)とは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル[以下、(メタ)アクリル酸エステルと略記する]とアクリル酸との共重合体、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。これらの共重合体は単独であるいは2種以上混合しても差し支えない。

ここで(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキ

50

シルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとしては、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、アクリルアミド、スチレン等が挙げられる。

本発明のラジカル重合性化合物(B)は、ただ一種のみ用いても、所望とする特性を向上するために任意の比率で二種以上混合したものをを用いても構わない。また本発明の重合開始剤(A)は、ラジカル重合性化合物(B)100重量部に対して0.01から20重量部の範囲で用いるのが好ましく、さらに、0.1から10重量部の範囲で用いるのがより好ましい。またカルボキシル基含有ポリマー(C)は、ラジカル重合性化合物(B)100重量部に対して20から500重量部の範囲で用いるのが好ましく、さらに50から150重量部の範囲で用いるのがより好ましい。重合開始剤(A)は複数種を組み合わせ使用することも可能である。

本発明の重合性組成物は、有機高分子重合体等のバインダーと混合し、ガラス板やアルミニウム板、その他の金属板、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン等のポリマーフィルムに塗布して使用することが可能である。本発明の重合性組成物と混合して使用可能なバインダーとしては、ポリアクリレート類、ポリ-アルキルアクリレート類、ポリアミド類、ポリビニルアセタール類、ポリホルムアルデヒド類、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリビニルエステル類等の重合体、共重合体があげられ、さらに具体的には、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂その他、赤松清監修、「新・感光性樹脂の実際技術」、(シーエムシー、1987年)や「10188の化学商品」、657~767頁(化学工業日報社、1988年)記載の業界公知の有機高分子重合体があげられる。

本発明の重合性組成物は、粘度調整をはじめとする塗工適正の向上等を目的として、必要に応じて溶媒を添加して使用することも可能である。本発明の重合性組成物に添加して使用することのできる溶媒は特に限定されず、本発明の重合性組成物と均一に混合することのできる溶媒であればいかなるものも使用可能である。例えば、アルコール系、ケトン系、エステル系、芳香族系、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系等の公知の溶媒等があげられるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の重合性組成物は他の増感剤を用いなくとも十分な感度を有しているが、さらに感度向上や硬化後の膜特性を向上させる目的で、増感剤や他の光重合開始剤と併用することが可能である。本発明の重合性組成物と混合して併用可能な増感剤や他の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、クマリン1、クマリン338、クマリン102等のクマリン類、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)等のケトクマリン類、さらにチバスペシャリテーケミカルズ光重合開始剤総合カタログ(1997年発行)記載のイルガキュア-651、イルガキュア-184、ダロキュア-1173、イルガキュア-500、イルガキュア-1000、イルガキュア-2959、イルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-1700、イルガキュア-149、イルガキュア-1800、イルガキュア-1850、イルガキュア-819、イルガキュア-784、イルガキュア-261があげられる。

また、特公昭59-1281号公報、特公昭61-9621号公報ならびに特開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体、米国特許第2848328号、特公昭36-22062号公報、特公昭37-13109号公報、特公昭38-18015号公報ならびに特公昭45-9610号公報記載のオルト-キノンジアジド類、特公昭55-391

10

20

30

40

50

62号公報、特開昭59-140203号公報ならびにMacromolecules誌、第10巻、第1307頁(1977年、米国化学会発行)記載のヨードニウム化合物をはじめとする各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109851号、ヨーロッパ特許第126712号、Journal of Imaging Science誌、第30巻、第174頁(1986年)記載の金属アレン錯体、特開昭61-151197号公報記載のチタノセン類、特開昭55-127550号公報ならびに特開昭60-202437号公報記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ピイミダゾール、特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等も併用可能な光重合開始剤としてあげることができる。

10

また、本発明の重合性組成物は保存時の重合を防止する目的で熱重合防止剤を添加することが可能である。本発明の重合性組成物に添加可能な熱重合防止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等をあげることができ、これらの熱重合防止剤は、ラジカル重合性化合物(B)100重量部に対して0.001から5重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

また、本発明の重合性組成物はさらに重合を促進する目的で、アミンやチオール、ジスルフィド等に代表される重合促進剤や連鎖移動触媒を添加することが可能である。本発明の重合性組成物に添加可能な重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、N-フェニルグリシン、トリエタノールアミン、N,N-ジエチルアニリン等のアミン類、米国特許第4414312号や特開昭64-13144号公報記載のチオール類、特開平2-291561号公報記載のジスルフィド類、英国特許第3558322号や特開昭64-17048号公報記載のチオン類、特開平2-291560号公報記載のO-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類があげられる。

20

本発明の重合性組成物はさらに目的に応じて、染料や有機顔料、無機顔料、ホスフィンやホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤、還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、着色剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、色素前駆体、紫外線吸収剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体、希釈を目的とした有機溶剤等と混合して使用しても良い。

故に、バインダーその他とともに基板上に塗布してインキ、刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、ホログラム材料等の感光材料やマイクロカプセル等の各種記録媒体、さらには接着剤、粘着剤、粘接着剤、封止剤および各種塗料に応用することが可能である。

30

【0026】

【作用】

本発明の重合開始剤(A)は、紫外線から可視光領域の照射光に対して鋭敏なラジカル重合開始剤として機能する。特に365nm、405nm、436nmといった水銀ランプからの照射光に対して高い感度を発現する。その反応メカニズムについては以下のように考えられる。重合開始剤(A)中のスルホニウム構造はそれ自身が、紫外線から可視領域に好適な吸収を有しているため、増感機能を併せ持った重合開始剤として機能する。すなわち、光励起された場合、分子内で効率的な電子移動あるいはエネルギー移動を起こして、非常に速やかに光分解してラジカルを生成することが可能であるため高感度な重合開始剤として機能していると考えられる。また重合開始剤(A)中のスルホニウムイオンは電子受容性が高いため、光励起された際には自身の分解だけでなく、カウンターアニオンが電子供与性を有する場合にはさらに効率的に分解が進行すると考えられる。一般式(1)中のアニオンZ<sup>-</sup>が一般式(2)で表されるボレートアニオンの場合には、該ボレートアニオンは電子供与性が高いだけでなく、アニオン自身も分解してフリーラジカルを発生する。したがってこの場合、フリーラジカルは、スルホニウムカチオン、ボレートアニオン双方から発生するため極めて高い感度を得られる。

40

【0027】

50

## 【実施例】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例のみに、なんら限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、例中、部とは重量部を示す。まず、実施例に先だて、上述した本発明の重合開始剤(A)の合成例のいくつかを示す。

## 合成例 1

## 化合物(1)の合成

Dimethyl-(2-oxo-2-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)ethyl)sulfonium bromide 1.08部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、Lithium butyltriphenylborate 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(1)0.85部を得た。

10

## 【0028】

元素分析  $C_{35}H_{37}BO_3S$

理論値 C, 76.63; H, 6.80; S, 5.85

測定値 C, 76.61; H, 6.80; S, 5.84

## 合成例 2

## 化合物(5)の合成

Dimethyl-[2-oxo-2-(10-oxo-2,3,5,6-tetrahydro-1H,4H,10H-11-oxa-3a-aza-benzo[de]anthracen-9-yl)ethyl]sulfonium bromide 1.38部をアセトニトリル100部に溶解せしめ、攪拌しながら、Lithium butyltriphenylborate 1.00部を含んだ水溶液100部を、10分間かけて25℃にて滴下した後、イオン交換水500部を加えた。生成した淡黄色結晶を濾過、蒸留水にて洗浄後、減圧下乾燥し、化合物(5)0.93部を得た。

20

## 【0029】

元素分析  $C_{41}H_{46}BNO_3S$

理論値 C, 76.50; H, 7.20; N, 2.18; S, 4.98

測定値 C, 76.49; H, 7.17; N, 2.14; S, 4.94

## 実施例 1 ~ 実施例 6 および 比較例 1 ~ 比較例 4

重合開始剤(A)6部、ラジカル重合性化合物(B)としてペンタエリスリトールトリアクリレート100部、溶剤としてシクロヘキサノン1600部および増感剤0部または3部からなる重合性組成物を第1表に示す組成にて配合し、塗工液を調整した。この塗工液をスピンコーターを用いてガラス板に塗工し、60℃で10分間乾燥した。乾燥により溶媒を除去した後の膜厚は約2.0μmであった。この塗工物に対して、350~380nmの光を選択的に透過するバンドパスフィルターを通して高圧水銀ランプの光を照射することにより80mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーを与えた。光照射後における重合性組成物の膜のタックを評価した結果を第1表に示した。比較例に使用した重合開始剤および増感剤は以下に示す構造を有する。

30

## 【0030】

## 【表1】

第1表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	光照射後の タック*
実施例 1	化合物(1)	なし	○
実施例 2	化合物(2)	なし	○
実施例 3	化合物(3)	なし	○
実施例 4	化合物(4)	なし	○
実施例 5	化合物(5)	なし	○
実施例 6	化合物(6)	なし	○
比較例 1	化合物(7)	なし	×
比較例 2	化合物(8)	なし	×
比較例 3	化合物(9)	なし	×
比較例 4	化合物(9)	化合物(10)	△

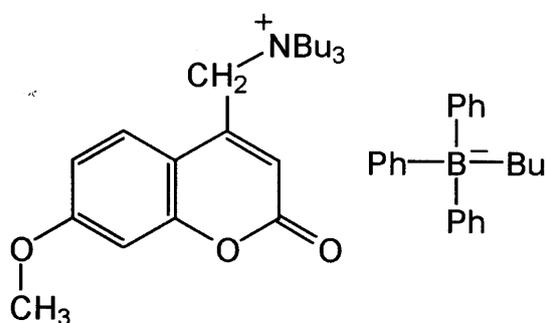
\*タックの評価 ○:タックなし、若干タックがある:△、タックがある:×

【0031】

化合物(7)

【0032】

【化10】



10

20

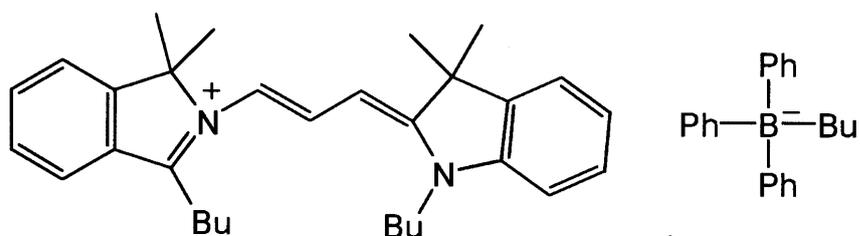
30

【0033】

化合物(8)

【0034】

【化11】



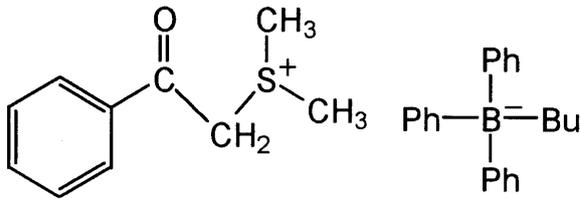
40

【0035】

化合物(9)

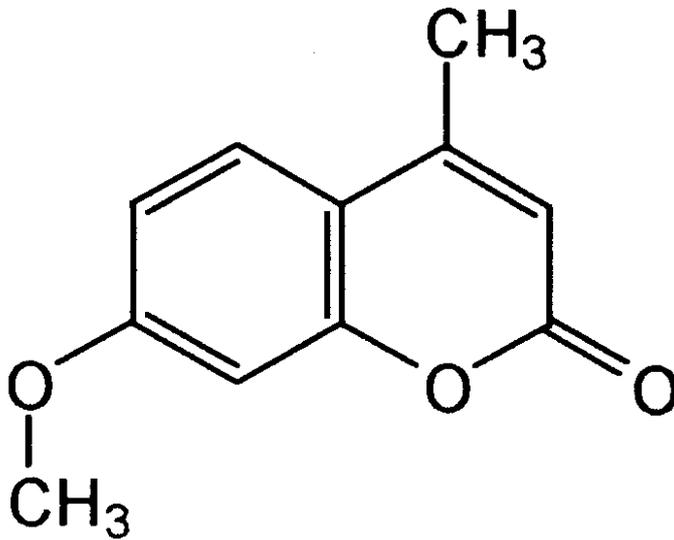
【0036】

【化12】



【 0 0 3 7 】  
 化合物 ( 1 0 )  
 【 0 0 3 8 】  
 【 化 1 3 】

10



20

【 0 0 3 9 】  
 実施例 7 ~ 実施例 1 2 および比較例 5 ~ 比較例 7

重合開始剤 ( A ) 6 部、ラジカル重合性化合物 ( B ) としてペンタエリスリトールトリアクリレート 1 0 0 部、溶剤としてシクロヘキサノン 1 6 0 0 部および増感剤 0 部または 3 部からなる重合性組成物を第 2 表に示す組成にて配合し、塗工液を調整した。この塗工液をスピンコーターを用いてガラス板に塗工し、60 で 1 0 分間乾燥した。乾燥により溶媒を除去した後の膜厚は約 2 . 0 μ m であった。この塗工物に対して、3 9 0 ~ 4 2 0 n m の光を選択的に透過するバンドパスフィルターを通して高圧水銀ランプの光を照射することにより 2 0 0 m J / c m<sup>2</sup> のエネルギーを与えた。光照射後における重合性組成物膜のタックを評価した結果を第 2 表に示した。

30

【 0 0 4 0 】  
 【 表 2 】

第2表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	光照射後の タック*
実施例7	化合物(1)	なし	○
実施例8	化合物(2)	なし	○
実施例9	化合物(3)	なし	○
実施例10	化合物(4)	なし	○
実施例11	化合物(5)	なし	○
実施例12	化合物(6)	なし	○
比較例5	化合物(7)	なし	×
比較例6	化合物(8)	なし	×
比較例7	化合物(9)	なし	×

\*タックの評価 ○:タックなし、若干タックがある:△、タックがある:×

## 【0041】

実施例13～実施例28

実施例1におけるペンタエリスリトールトリアクリレート100部のかわりに、第3表に示したラジカル重合性化合物(B)各々100部にかえた他は、実施例1と全く同様の操作で、実験をそれぞれ行った。いずれの実施例もタックフリーの膜が得られた。

第3表

実施例 ラジカル重合性化合物(B)

- |    |                      |    |
|----|----------------------|----|
| 13 | トリメチロールプロパントリアクリレート  |    |
| 14 | 2-エチルヘキシルアクリレート      |    |
| 15 | 2-ヒドロキシエチルアクリレート     |    |
| 16 | 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート  |    |
| 17 | エチレングリコールジアクリレート     | 30 |
| 18 | ポリプロピレングリコールジアクリレート  |    |
| 19 | ペンタエリスリトールジアクリレート    |    |
| 20 | ペンタエリスリトールテトラアクリレート  |    |
| 21 | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート |    |
| 22 | 2-エチルヘキシルメタクリレート     |    |
| 23 | グリシジルメタクリレート         |    |
| 24 | 1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート |    |
| 25 | ジエチレングリコールジメタクリレート   |    |
| 26 | トリメチロールプロパントリメタクリレート |    |
| 27 | ジアリルフタレート            | 40 |
| 28 | トリアリルトリメリテート         |    |

実施例29～実施例34および比較例8～11

重合開始剤(A)3部、ラジカル重合性化合物(B)としてペンタエリスリトールトリアクリレート50部、カルボキシル基含有ポリマー(C)としてメタクリル酸/メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート共重合体(共重合比=重量換算で25/50/5/20、重量平均分子量10万)50部、溶剤としてメチルエチルケトン1600部、増感剤0部または2部からなる組成物を第4表のように配合し、スピンコーターを用いて乾燥後の膜圧が約1.5μmの厚みになるようにステンレス板上に塗布した。この重合性組成物が塗布されたステンレス板をオープン中60にて1

10

20

30

40

50

分間保持して乾燥させた後、該ステンレス板を日本分光（株）SS-25CP型分光照射装置を用いて露光した。露光後、1%炭酸ナトリウム水溶液にて該ステンレス板を現像し、不溶化した段数を評価した結果を第4表に示した。この実験では硬化した段数の値が大きいほど高い感度を有している。

【0042】

【表3】

第4表

例番号	重合開始剤(A)	増感剤	感度段数
実施例29	化合物(1)	なし	13
実施例30	化合物(2)	なし	12
実施例31	化合物(3)	なし	13
実施例32	化合物(4)	なし	13
実施例33	化合物(5)	なし	13
実施例34	化合物(6)	なし	12
比較例8	化合物(7)	なし	5
比較例9	化合物(8)	なし	6
比較例10	化合物(9)	なし	0
比較例11	化合物(9)	化合物(10)	9

10

20

【0043】

【発明の効果】

本発明の重合開始剤(A)はラジカル重合性化合物(B)の重合開始剤として有効であり、これらからなる重合性組成物は、光の照射により良好な物性をもった硬化物を得ることが可能である。また、紫外線から可視光領域の照射光に対して非常に高感度であるため、低エネルギーの露光によっても効率的に硬化することが可能である。したがって、本発明の重合性組成物は、成型樹脂、注型樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、光造形樹脂、プリント基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、ドライフィルムレジスト、マイクロ

30

エレクトロニクス用レジスト、印刷版用感光性樹脂、感光性インキジェット、印刷(オフセット、グラビア、シルクスクリーン)用インキ、印刷校正用カラープルーフ、塗料、表面コート剤、接着剤、粘着剤、離型剤、ホログラム記録材料等の各種材料に好適に使用できる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-265512(JP,A)  
特開平11-035613(JP,A)  
特開平02-157760(JP,A)  
特開平06-186899(JP,A)  
特開平05-255421(JP,A)  
特開平06-157623(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F2/46-2/50  
C08F4/00  
G03F7/028-7/031