

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年2月12日 (12.02.2009)

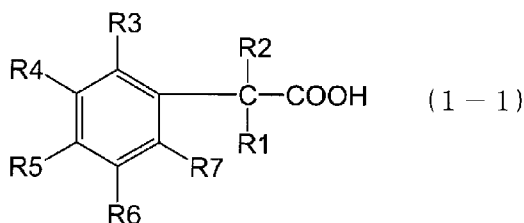
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/019979 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/00 (2006.01) C08G 18/00 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063171
- (22) 国際出願日: 2008年7月23日 (23.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-207540 2007年8月9日 (09.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP). 学校法人東京理科大学 (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE EDUCATIONAL FOUNDATION ADMINISTRATIVE ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福井 弘司 (FUKUI, Hiroji) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 近藤 峻右 (KONDO, Shunsuke) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会
- 社内 Osaka (JP). 有光 晃二 (ARIMITSU, Koji) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 東京理科大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮▲崎▼主税, 外(MIYAZAKI, Chikara et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目5番4号 大同生命ビル6階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物



R1 to R7 are each hydrogen or an organic group and may be the same or different, or alternatively two of R1 to R7 may be bonded to each other to form a ring structure.

(57) Abstract: The invention provides a photocurable composition which contains a photobase generator capable of generating a satisfactory amount of a base in a high quantum yield when irradiated even with a small quantity of light for a short time and which can be speedily cured by the base into a cured article. A photocurable composition comprising a photobase generator (A) which is a salt of a carboxylic acid (a1-1) represented by the general formula (1-1) with a basic compound (a2) and a curable compound (B) having at least two functional groups selected from among epoxy, (meth)acryloyl, isocyanato, acid anhydride groups, and alkoxyisilyl: (1-1) wherein

(57) 要約: 光塩基発生剤から発生する塩基の量子収率が高く、短時間かつ少量の光照射により充分な量の塩基を発生し、さらに発生した塩基により硬化性化合物の硬化が速やかに進行し、硬化物を与える光硬化性組成物を提供する。下記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と塩基性化合物(a2)との塩である光塩基発生剤(A)と、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)とを含む光硬化性組成物。上記式(1-1)中、R1~R7はそれぞれ、水素又は有機基を示す。R1~R7は同一であってもよく、異なってもよい。R1~R7の内の2つが、互いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

明 細 書

光硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光塩基発生剤と硬化性化合物とを含む光硬化性組成物に関し、より詳細には、光照射により光塩基発生剤から塩基が発生し、該塩基により硬化性化合物の硬化が進行し、硬化物を与える光硬化性組成物に関する。

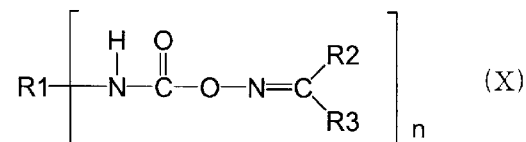
背景技術

[0002] 光照射により塩基を発生する化合物と、該化合物から発生した塩基により硬化する硬化性化合物とを含む光硬化性組成物が知られている。該光硬化性組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、コーティング剤、レジスト及びシーリング剤等に用いられている。

[0003] 上記光照射により塩基を発生する化合物としては、コバルトアミン系錯体、カルバミン酸 α -ニトロベンジル及びオキシムエステル等が知られている。これらの化合物は、光照射によりアミンを発生する。しかしながら、光照射により発生するアミンの量子収率が低かった。そこで、アミンの量子収率を高めるための検討がなされている。

[0004] アミンの量子収率を高め得る化合物の一例として、下記の特許文献1には、カルバモイルオキシイミノ基を有する下記式(X)で表される光照射によりアミンを発生する化合物が開示されている。

[0005] [化1]



[0006] なお、上記式(X)中、R1はn価の有機基であり、R2及びR3はそれぞれ、水素、芳香族基もしくは脂肪族基であり、nは1以上の整数である。

さらに、下記の特許文献2では、光照射により脱炭酸するカルボン酸とアミンとの塩と、高分子前駆体とを含む感光性組成物が開示されている。ここでは、光照射によりアミンを発生する化合物として、ケトプロフェンとアミンとの塩が記載されている。また、

高分子前駆体として、ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体等が用いられている。

- [0007] また、下記の非特許文献1では、特許文献2に記載のケトプロフェンとアミンとの塩と、塩基反応性樹脂とを含む光硬化性材料が開示されている。上記塩基反応性樹脂として、液状エポキシ樹脂が用いられている。

特許文献1:特開2002-138076号公報

特許文献2:特開2007-101685号公報

非特許文献1:有光ら著「高分子学会予稿集」2005年5月25日発行、第1357頁
発明の開示

- [0008] 特許文献1に記載の光照射によりアミンを発生する化合物は、光分解性に優れており、光照射により高い量子収率でアミンを発生する。しかしながら、アミンの量子収率は比較的高いものの、より一層高い量子収率が求められている。

- [0009] また、光照射により塩基を発生する化合物と併用される硬化性化合物は、光照射により発生した塩基によって、速やかに硬化される必要がある。

- [0010] 上記特許文献2では、上記硬化性化合物として、高分子前駆体を用いられている。この高分子前駆体は、それ自身が高分子であり、分子内閉環反応する。この反応により、高分子前駆体を含む感光性組成物が硬化し、得られた硬化物によって最終目的の物性が発現する。このような高分子前駆体は、高分子前駆体の反応により得られた反応物の分子量を大きくするようには設計されていない。高分子前駆体の反応により、分子量を大きくして最終目的の物性を発現することは困難である。

- [0011] また、溶剤を用いなくても容易に塗工できる粘度に調整するために、上記高分子前駆体として比較的低い分子量の高分子前駆体を用いた場合、上記反応物の分子量はより一層小さくなる。この場合には、感光後の硬化物の凝集力が低くなり、接着性や密着性が十分に発現しないことがあった。

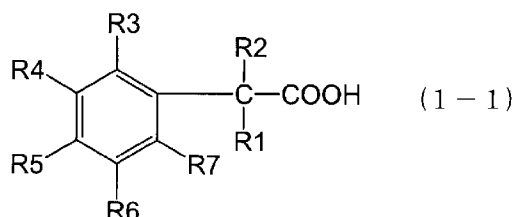
- [0012] また、上記非特許文献1に記載の光硬化性材料では、感光後の硬化物の硬度は高められるものの、十分な接着性が得られないことがあった。

- [0013] 本発明の主たる目的は、光塩基発生剤から発生する塩基の量子収率が高く、短時間かつ少量の光照射により十分な量の塩基を発生し、さらに発生した塩基により硬化

性化合物の硬化が速やかに進行し、硬化物を与える光硬化性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、特に、短時間かつ少量の光照射により充分な量の塩基を発生し、さらに発生した塩基により硬化性化合物の硬化が速やかに進行して、高い接着性を発現する光硬化性組成物を提供することにある。

[0014] 本発明によれば、下記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と塩基性化合物(a2)との塩である光塩基発生剤(A)と、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)とを含むことを特徴とする、光硬化性組成物が提供される。

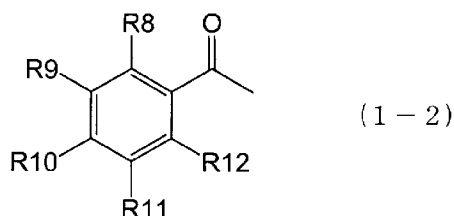
[0015] [化2]



[0016] 上記式(1-1)中、R1～R7はそれぞれ水素又は有機基を示す。R1～R7は同一であってもよく、異なってもよい。R1～R7の内の2つが、互いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

[0017] 本発明のある特定の局面では、前記式(1-1)中のR3～R7の内の1つは、下記式(1-2)で表される有機基である。

[0018] [化3]

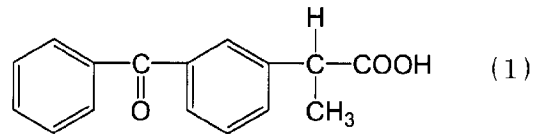


[0019] 前記式(1-2)中、R8～R12はそれぞれ水素又は有機基を示す。R8～R12は同一であってもよく、異なってもよい。R8～R12の内の2つが、互いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

[0020] 本発明の他の特定の局面では、前記式(1-1)中のR1はメチル基である。

[0021] 本発明のさらに他の特定の局面では、前記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)が、下記式(1)で表されるカルボン酸(a1)である。

[0022] [化4]



[0023] 本発明の別の特定の局面では、前記硬化性化合物(B)は、エポキシ基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物であって、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂及びグリシジルアミン系エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種である。

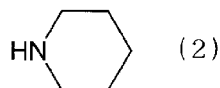
[0024] 本発明のさらに別の特定の局面では、前記硬化性化合物(B)は、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーである。

[0025] 上記塩基性化合物(a2)は、アミンであることが好ましい。塩基性化合物(a2)がアミンであると、硬化性化合物(B)の硬化がより一層速やかに進行する。

[0026] また、上記アミンは、一分子中にアミノ基を少なくとも2個有することが好ましい。この場合には、硬化性化合物(B)の硬化がさらに一層速やかに進行する。

[0027] 本発明では、上記アミンは、下記式(2)～(7)の内のいずれかで表されるアミンであることが好ましい。この場合には、硬化性化合物(B)の硬化がさらに一層速やかに進行する。

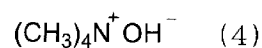
[0028] [化5]



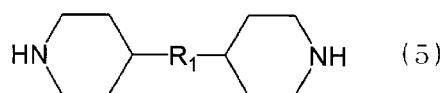
[0029] [化6]



[0030] [化7]

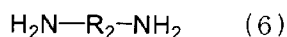


[0031] [化8]



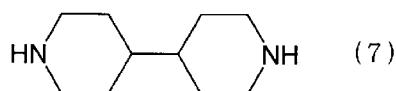
[0032] 上記式(5)中、 R_1 は炭素数1～10のアルキレン基を示す。

[0033] [化9]



[0034] 上記式(6)中、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基を示す。

[0035] [化10]



[0036] 本発明に係る光硬化性組成物は、塩基増殖剤(C)を更に含むことが好ましい。塩基増殖剤(C)が含まれる場合には、硬化性化合物(B)の硬化がさらに一層速やかに進行する。

[0037] また、本発明に係る光硬化性組成物は、光増感剤(D)を更に含むことがより好ましい。光増感剤(D)が含まれる場合には、硬化性化合物(B)の硬化がさらに一層速やかに進行する。

[0038] 本発明の他の特定の局面では、前記エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基と、前記塩基性化合物(a2)の塩基性官能基とのモル比が1:0.01～1:2の範囲内にある。

[0039] 本発明のさらに他の特定の局面では、前記硬化性化合物(B)の数平均分子量を、前記エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基の数で除算した値(数平均分子量／官能基の数)は、170～50000の範囲内にある。

[0040] 本発明に係る光硬化性組成物は、様々な用途に用いられる。なかでも、本発明に係る光硬化性組成物は、接着剤として好適に用いられる。本発明に係る光硬化性組成物は、光硬化性接着剤組成物であることが好ましい。また、本発明に係る光硬化性組成物は、コーティング剤としても好適に用いられる。本発明に係る光硬化性組成物は、光硬化性コーティング剤組成物であることも好ましい。

[0041] (発明の効果)

本発明に係る光硬化性組成物では、光塩基発生剤(A)が、上述した式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と塩基性化合物(a2)との塩であるので、光塩基発生剤(A)から発生する塩基の量子収率が高く、短時間かつ少量の光照射により十分な量の塩基を発生させることができる。

[0042] さらに、上記光塩基発生剤(A)と併用される硬化性化合物(B)が、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基を一分子中に少なくとも2個有するので、該硬化性化合物(B)が発生した塩基により速やかに硬化し、硬化物を与える。

[0043] 上記光塩基発生剤(A)と併用される硬化性化合物(B)が、エポキシ基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物であって、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂及びグリシジルアミン系エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種である場合には、該硬化性化合物(B)が発生した塩基により、より一層速やかに硬化される。

発明を実施するための最良の形態

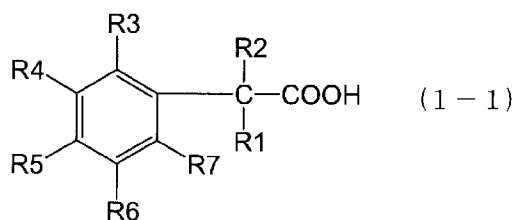
[0044] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0045] 本願発明者らは、上記課題を達成するために、光照射により塩基を発生する光塩基発生剤と、硬化性化合物とを含む光硬化性組成物について鋭意検討した結果、上述した式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と塩基性化合物(a2)との塩である光塩基発生剤(A)と、上記特定の硬化性化合物(B)とを含む組成を採用することによって、短時間かつ少量の光照射により十分な量の塩基を発生させることができ、さらに発生した塩基により硬化性化合物(B)を速やかに硬化させることができることを見出し、本発明をなすに至った。

[0046] (光塩基発生剤(A))

本発明に係る光硬化性組成物に含まれる光塩基発生剤(A)は、下記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と塩基性化合物(a2)との塩である。

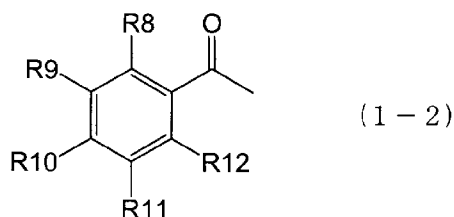
[0047] [化11]



[0048] 上記式(1-1)中、R1～R7はそれぞれ水素又は有機基を示す。R1～R7は同一であってもよく、異なってもよい。R1～R7の内の2つが、互いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

[0049] また、上記式(1-1)中のR3～R7の内の1つが、下記式(1-2)で表される有機基であることが好ましい。

[0050] [化12]



[0051] 上記式(1-2)中、R8～R12はそれぞれ水素又は有機基を示す。R8～R12は同一であってもよく、異なってもよい。R8～R12の内の2つが、互いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

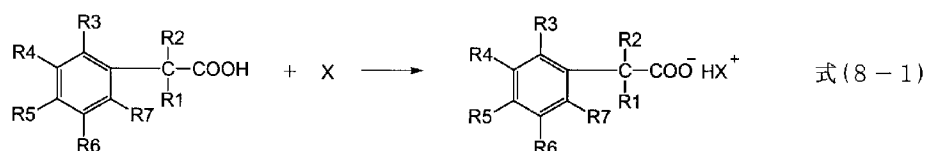
[0052] また、上記式(1-1)中のR1は、メチル基であることが好ましい。

[0053] 上記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)の具体例としては、例えば、フェニル酢酸、ジフェニル酢酸、トリフェニル酢酸、2-フェニルプロピオン酸、2, 2-ジフェニルプロピオン酸、2, 2, 2-トリフェニルプロピオン酸、2-フェニルブチル酸、 α -メトキシフェニル酢酸、マンデリック酸、アトロラクトン酸、ベンジリク酸、トロピク酸、フェニルマロン酸、フェニルコハク酸、3-メチルー2-フェニル酪酸、オルトトルイル酢酸、メタトルイル酢酸、4-イソブチルー α -メチルフェニル酢酸、パラトルイル酢酸、1, 2-フェニレンジ酢酸、1, 3-フェニレンジ酢酸、1, 4-フェニレンジ酢酸、2-メトキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ニトロフェニル酢酸、3-ニトロフェニル酢酸、4-ニトロフェニル酢酸、2-(4-ニトロフェニル)プロピオン酸、3-(4-ニトロフェニル)プロピオン酸、4-(4-ニトロフェニル)プロピオン酸、3, 4-ジメ

トキシフェニル酢酸、3, 4-(メチレンジオキシ)フェニル酢酸、2, 5-ジメトキシフェニル酢酸、3, 5-ジメトキシフェニル酢酸、3, 4, 5-トリメトキシフェニル酢酸、2, 4-ジニトロフェニル酢酸、4-ビフェニル酢酸、1-ナフチル酢酸、2-ナフチル酢酸、6-メトキシ- α -メチル-2-ナフチル酢酸、1-ピレン酢酸、9-フルオレンカルボン酸又は9H-キサンテン-9-カルボン酸等が挙げられる。

[0054] 上記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と、塩基性化合物(a2)とを容器中で混合するだけで、複雑な合成経路を経ることなく、上記光塩基発生剤(A)を簡単に調製することができる。上記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と、塩基性化合物(a2)とを容器中で混合すると、下記式(8-1)で表される酸塩基反応が進行し、塩を生じる。

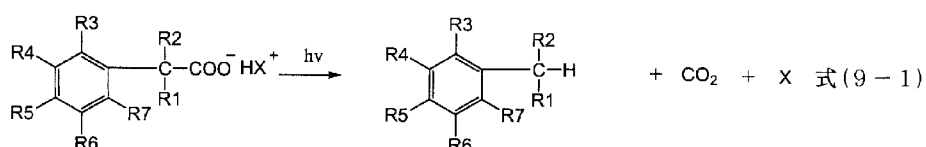
[0055] [化13]



[0056] 上記式(8-1)中、Xは塩基性化合物(a2)を示す。

[0057] 上記光塩基発生剤(A)は、上記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)に由来する骨格を有するので、光が照射されると容易に脱炭酸を起こし、下記式(9-1)で表される反応が進行する。従って、上記光塩基発生剤(A)は、光増感剤がなくても単独で優れた光分解性を有する。すなわち、上記光塩基発生剤(A)から発生する塩基の量子収率は極めて高く、短時間かつ少量の光照射で充分な量の塩基を発生させることができる。

[0058] [化14]



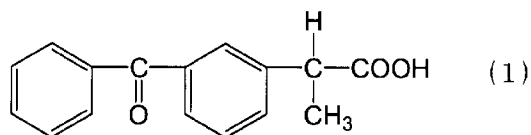
[0059] 上記式(9-1)中、Xは塩基性化合物(a2)を示す。

[0060] なお、上記式(8-1)及び(9-1)中のR¹~R⁷はそれぞれ水素又は有機基を示す。R¹~R⁷は同一であってもよく、異なってもよい。R¹~R⁷の内の2つが、互

いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

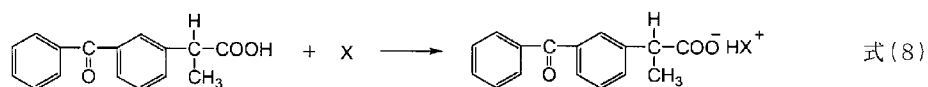
[0061] 上記(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)は、下記式(1)で表されるカルボン酸(a1)であることが特に好ましい。下記式(1)で表されるカルボン酸(a1)は、光分解効率に特に優れている。

[0062] [化15]



[0063] 上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)と、塩基性化合物(a2)とを容器中で混合すると、下記式(8)で表される酸塩基反応が進行し、塩を生じる。

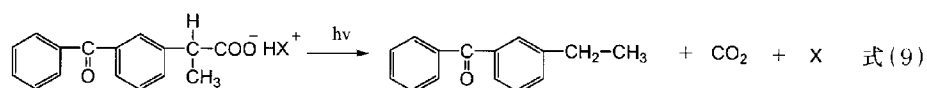
[0064] [化16]



[0065] 上記式(8)中、Xは塩基性化合物(a2)を示す。

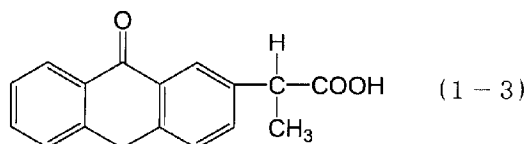
[0066] また、上記式(8)で表される酸塩基反応により得られた塩は、光が照射されると容易に脱炭酸を起こし、下記式(9)で表される反応が進行する。

[0067] [化17]

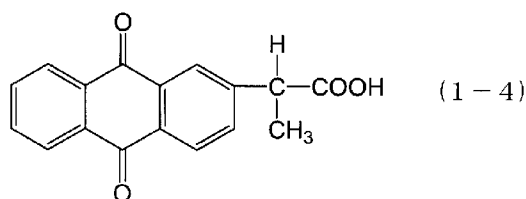


[0068] また、上記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)としては、下記式(1-3)～(1-6)で表されるカルボン酸(a1-3)～(a1-6)も好適に用いられる。

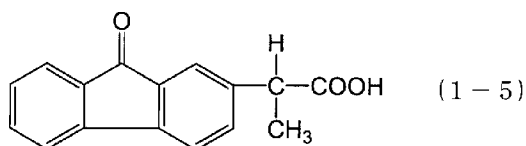
[0069] [化18]



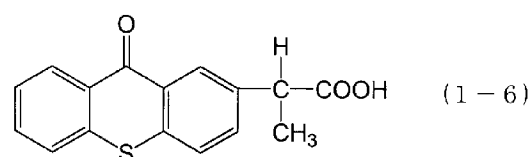
[0070] [化19]



[0071] [化20]



[0072] [化21]



[0073] 上記塩基性化合物(a2)は特に限定されない。上記塩基性化合物(a2)としては、アミン、ピリジル基を含有する化合物、ヒドラジン化合物、アミド化合物、水酸化四級アンモニウム塩、メルカプト化合物、スルフィド化合物又はホスフィン化合物挙げられる。

[0074] 上記アミンは特に限定されない。上記アミンとして、一級アミン、二級アミン及び三級アミンの内のいずれをも用いることができる。

[0075] 上記一級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、アミルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-オクタデシルアミン、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、1-メチルブチルアミン、1-エチルプロピルアミン、イソアミルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、tert-アミルアミン、1,3-ジメチルブチルアミン、3,3-ジメチルブチルアミン、2-アミノヘプタン、3-アミノヘプタン、1-メチルヘプチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1,5-ジメチルヘキシルアミン、tert-オクチルアミン、エチレジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロ

ロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 3-ジアミノペンタン、1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、2-ブチル-2-エチル-1, 5-ペンタンジアミン、シクロプロピルアミン、(アミノメチル)シクロプロパン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、シクロヘキシルアミン、2-メチルヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、シクロヘキサンメチルアミン、1, 8-ジアミノ-p-メンタン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、シクロヘブチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン、2-アミノノルボルネン、ボルニルアミン、ミルタニルアミン、1-アダマンタンアミン、1-アダマンタンメチルアミン、アリルアミン、オレイルアミン、ゼラニルアミン、2, 2, 2-トリフルオロメチルアミン、2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、2-アミノ-1-メトキシプロパン、3-イソプロポキシプロピルアミン、2, 2'-オキシビス(エチレンアミン)、2, 2'-エチレンジオキシビス(エチルアミン)、4, 9-ジオキサー-1, 12-ドデカンジアミン、4, 7, 10-トリオキサー-1, 13-トリデカンジアミン、3-アミノ-1-プロパノールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルアミン、2, 5-ジヒドロ-2, 5-ジメトキシフルフリルアミン、アミノアセトアルデヒドジメチルアセタール、4-アミノブチルアルデヒドジエチルアセタール、エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-1-シクロペンタンメタノール、2-アミノシクロヘキサノール、4-アミノシクロヘキサノール、1-アミノメチル-1-シクロヘキサノール、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(メチルアミノ)エタノール、2-(エチルアミ

ノ)エタノール、2-(プロピルアミノ)エタノール、2-(tert-ブチルアミノ)エタノール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、SERINOL、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、BIS-HOMOTORIS、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、1-アミノ-デオキシソルビトール、2-アミノメチル-15-クラウン-5、2-アミノメチル-18-クラウン-6、アニリン、オルトトルイジン、メタトルイジン、パラトルイジン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、2-プロピルアニリン、3-プロピルアニリン、4-プロピルアニリン、2-イソプロピルアニリン、3-イソプロピルアニリン、4-イソプロピルアニリン、2-ブチルアニリン、3-ブチルアニリン、4-ブチルアニリン、2-sec-ブチルアニリン、3-sec-ブチルアニリン、4-sec-ブチルアニリン、2-tert-ブチルアニリン、3-tert-ブチルアニリン、4-tert-ブチルアニリン、4-ペンチルアニリン、4-ヘキシルルアニリン、4-ヘプチルアニリン、4-オクチルアニリン、4-デシルアニリン、4-ドデシルアニリン、4-テトラデシルアニリン、4-ヘキサデシルアニリン、4-シクロヘキシルアニリン、2, 2'-エチレンジアアニリン、オルトアニシジン、メタアニシジン、パラアニシジン、オルトフェネチジン、メタフェネチジン、パラフェネチジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール、2-アミノベンジルアルコール、2-アミノフェニルエチルアルコール、3-アミノフェニルエチルアルコール、4-アミノフェニルエチルアルコール、3-(1-ヒドロキシエチル)アニリン、2-(メチルメルカプト)アニリン、3-(メチルメルカプト)アニリン、4-(メチルメルカプト)アニリン、2-アミノフェニルジスルフィド、2-イソプロペニルアニリン、4, 4'-エチレンジアアニリン、3, 3'-メチレンジアアニリン、4, 4'-メチレンジアアニリン、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-ジアミノスチルベン、4-ブトキシアニリン、4-ペンチルオキシアニリン、4-ヘキシルオキシアニリン、4, 4'-オキシジアアニリン、4, 4'-チオジアアニリン、4'', 4''''-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)-ビス-(4-フェニルアニリン)、オキシジアアニリン、4-アミノフェニルスルフィド、2, 3-ジメチルアニリン、2, 4-ジメチルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、3, 4-ジメチルアニリン、3, 5-ジメチ

ルアニリン、6-エチルオルトトルイジン、2, 6-ジエチルアニリン、2-イソプロピル-6-メチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、1-アミノ-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン、5-アミノインダン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-クロロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、3-ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、2-ヨードアニリン、3-ヨードアニリン、4-ヨードアニリン、2-(トリフルオロメチル)アニリン、3-(トリフルオロメチル)アニリン、4-(トリフルオロメチル)アニリン、3-(トリフルオロメトキシ)アニリン、4-(トリフルオロメトキシ)アニリン、3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)アニリン、3-フルオロ-2-メチルアニリン、3-クロロ-2-メチルアニリン、2-クロロ-6-メチルアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、2, 3-ジフルオロアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、2, 3-ジクロロアニリン、2, 6-ジブロモアニリン、2-メトキシ-6-メチルアニリン、3-フルオロオルトアニシジン、3-アミノ-2-メチルベンジルアルコール、2-アミノ-3-メチルベンジルアルコール、2-アミノメタクレゾール、2, 3-ジアミノフェノール、オルトトルイジン、4, 4'-エチレンジメタトルイジン、2, 5-ジ-tert-ブチルアニリン、3-フルオロ-4-メチルアニリン、2-フルオロ-4-メチルアニリン、5-フルオロ-2-メチルアニリン、2-フルオロ-5-メチルアニリン、4-フルオロ-2-メチルアニリン、2-フルオロ-6-メチルアニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)アニリン、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4-ジフルオロアニリン、3, 4-ジフルオロアニリン、2, 5-ジフルオロアニリン、3-クロロ-4-フルオロアニリン、2-クロロ-4-フルオロアニリン、2-ブロモ-4-フルオロアニリン、4-ブロモ-2-フルオロアニリン、2-ブロモ-4-ヨードアニリン、2-クロロ-4-アミノトルエン、2-クロロ-4-メチルアニリン、2-クロロ-5-メチルアニリン、5-クロロ-2-メチルアニリン、4-クロロ-2-メチルアニリン、3, 4-ジクロロアニリン、2, 4-ジクロロアニリン、2, 5-ジクロロアニリン、4-ブロモ-2-メチルアニリン、4-ブロモ-3-メチルアニリン、3-ブロモ-4-メチルアニリン、2-ブロモ-4-メチルアニリン、4-ブロモ-2-クロロアニリン、2, 4-ジブロモアニリン、2, 5-ジブロモアニリン、4-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)アニリン、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)アニリン、2-フルオロ-5-(ト

リフルオロメチル)アニリン、4-クロロ-3-(トリフルオロメチル)アニリン、4-クロロ-2-(トリフルオロメチル)アニリン、4-ブロモ-2-(トリフルオロメチル)アニリン、4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)アニリン、2-ブロモ-5-(トリフルオロメチル)アニリン、2-クロロ-5-(トリフルオロメチル)アニリン、5, 5'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジオルトトルイジン、4-メトキシ-2-メチルアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、5-メトキシ-2-メチルアニリン、5-tert-ブチルオルトアニシジン、2-メトキシ-5-(トリフルオロメチル)アニリン、6-クロロメタアニシジン、4-アミノヴェラトロール、3, 4-(メチレンジオキシ)アニリン、1, 4-ベンゾジオキサン-6-アミン、4'-アミノベンゾ-15-クラウン-5、2, 4-ジメトキシアニリン、4-アミノクレゾール、2, 5-ジメトキシアニリン、5-アミノ-2-メトキシフェノール、3-アミノオルトクレゾール、2-アミノオルトクレゾール、2-アミノ-tert-ブチルフェノール、2-アミノ-tert-アミルフェノール、6-アミノメタクレゾール、4-アミノメタクレゾール、2-アミノ-5-メチルベンジルアルコール、3-アミノ-4-メチルベンジルアルコール、2-アミノ-4-クロロフェノール、4-アミノ-3-クロロフェノール、2-アミノ-5-クロロベンジルアルコール、5-クロロオルトアニシジン、3-フルオロパラアニシジン、3-クロロパラアニシジン、2-アミノ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンチオール、3, 5-ジメチルアニリン、3, 5-ジtert-ブチルアニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、3, 5-ジメトキシアニリン、3-メトキシ-5-(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4, 6-トリtert-ブチルアニリン、2-クロロ-4, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジクロロ-3-メチルアニリン、3-クロロ-2, 4-ジフルオロアニリン、2, 3, 4-トリクロロアニリン、2, 3, 4-トリフルオロアニリン、2, 3, 6-トリフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、2, 6-ジブロモ-4-メチルアニリン、3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン、4-ブロモ-2, 6-ジメチルアニリン、2-クロロ-3, 5-ジフルオロアニリン、4-ブロモ-2, 6-ジフルオロアニリン、2-ブロモ-4-クロロ-6-フルオロアニリン、2, 4-ジブロモ-6-フルオロアニリン、2, 6-ジブロモ

ー4-フルオロアニリン、2, 6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリン、4-クロ
ロ-2, 6-ジブromoアニリン、4-アミノ-2, 6-ジクロロフェノール、3, 4, 5-トリク
ロロアニリン、3, 4, 5-トリメトキシアニリン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、
2-ブromo-4, 6-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリクロロアニリン、2, 6-ジクロ
ロ-4-(トリフルオロメトキシ)アニリン、2-ブromo-3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ア
ニリン、2, 4, 6-トリブromoアニリン、2-クロロ-4-フルオロ-5-メチルアニリン、2
, 4, 5-トリフルオロアニリン、2, 4, 5-トリクロロアニリン、4-クロロ-2-メトキシ-
5-メチルアニリン、4-アミノ-2, 5-ジメチルフェノール、4-アミノ-2, 6-ジブ
romoフェノール、3, 5-ジクロロ-2, 6-ジエチルアニリン、2, 3, 5, 6-テトラクロロア
ニリン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロアニリン、2, 3, 4, 5-テトラフルオロアニリン、2,
3, 4, 6-テトラフルオロアニリン、2-ブromo-3, 4, 6-トリフルオロアニリン、2-ブ
romo-4, 5, 6-トリフルオロアニリン、2-アミノ-2, 4-ジクロロ-3-メチルフェノ
ール、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルアニリン、2, 3, 4, 5, 6-
ペンタフルオロアニリン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、4-メトキシ-3
-ビフェニルアミン、4-ブromo-2, 3, 5, 6-テトラフルオロアニリン、1, 2-フェニ
レンジアミン、2, 3-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノトルエン、3, 3'-ジアミノベン
ジジン、4-クロロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1, 2-フェニレンジアミ
ン、4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレンジアミン、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラミン、4,
5-ジクロロ-1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノ
トルエン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン、4
-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノフェノール、4-(2-ヒドロキシ
エチルチオ)-1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノ
トルエン、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、2-クロロ-1, 4-フェニレ
ンジアミン、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2-メトキシ-1, 4-フェニレ
ンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン、2-アミノビフェニ
ル、4-アミノビフェニル、2, 4, 6-トリフェニルアニリン、2-アミノ-4-フェニル
フェノール、5-フェニルオルトアニジン、ベンジルアミン、 α -メチルベンジルアミン
、アミノジフェニルメタン、トリチルアミン、1, 2-ジフェニルエチルアミン、2, 2-ジフ

エニルエチレンアミン、2-アミノ-1, 2-ジフェニルエタノール、フェネチルアミン、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、2-フェニルシクロプロピルアミン、3-フェニル-1-プロピルアミン、3, 3-ジフェニルプロピルアミン、1-メチル-3-フェニルプロピルアミン、4-フェニルブチルアミン、1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、1, 2-ビス(4-メトキシフェニル)エチレンジアミン、4-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミン、2-アミノ-1-フェニルエタノール、2-フェニルグリシノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、NOREPHEDRINE、2-メチルベンジルアミン、1-アミノインダン、2-アミノインダン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフチルアミン、2-(トリフルオロメチル)ベンジルアミン、2-フルオロベンジルアミン、2-フルオロフェネチルアミン、2-クロロベンジルアミン、2-クロロフェネチルアミン、2-ブロモベンジルアミン、2-メトキシベンジルアミン、2-メトキシフェネチルアミン、2-エトキシベンジルアミン、2-[2-(アミノメチル)フェニルチオ]ベンジルアルコール、2-アミノベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、3-(トリフルオロメチル)ベンジルアミン、メタキシレンジアミン、3-フルオロベンジルアミン、3-フルオロフェネチルアミン、3-クロロベンジルアミン、3-クロロフェネチルアミン、3-ブロモベンジルアミン、3-ヨードベンジルアミン、3-メトキシフェネチルアミン、4-メチルベンジルアミン、パラキシレンジアミン、4-(トリフルオロメチル)ベンジルアミン、 α , 4-ジメチルベンジルアミン、2-(パラトルイル)エチルアミン、4-フルオロベンジルアミン、4-フルオロフェネチルアミン、4-クロロベンジルアミン、4-ブロモベンジルアミン、4-ブロモフェネチルアミン、4-フルオロ- α -メチルベンジルアミン、4-フルオロフェネチルアミン、4-クロロフェネチルアミン、4-メトキシベンジルアミン、4-メトキシフェネチルアミン、4-(トリフルオロメトキシ)ベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン、2-(4-アミノフェニル)エチルアミン、TYRAMINE、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアミン、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンジルアミン、2, 6-ジフルオロベンジルアミン、2, 4-ジフルオロベンジルアミン、2, 5-ジフルオロベンジルアミン、3, 4-ジフルオロベンジルアミン、2, 4-ジクロロベンジルアミン、3, 4-ジクロロベンジルアミン、2, 4-ジクロロフェネチルアミン、2, 3-ジメトキシベンジルアミン、3, 5-ジメトキシベンジルアミン、2, 4-ジメトキシベンジルアミン、3, 4-ジメ

トキシベンジルアミン、2, 5-ジメトキシフェネチルアミン、3, 4-ジメトキシフェネチルアミン、ピペロニルアミン、3, 4, 5-トリメトキシベンジルアミン、2, 4, 6-トリメトキシベンジルアミン、1-アミノインダノール、1-ナフタレンメチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、9-アミノフルオレン、1-ピレンメチルアミン、 α , ω -ジアミノポリエチレングリコール、 α , ω -ジアミノポリプロピレングリコール、 α , ω -ジアミノポリジメチルシロキサン又はポリアリルアミン等が挙げられる。

[0076] 上記二級アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、N-エチルメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルプロピルアミン、N-メチルイソプロピルアミン、N-エチルイソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、N-メチルブチルアミン、N-エチルブチルアミン、N-メチル-tert-ブチルアミン、N-tert-ブチルイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、tert-アミル-tert-ブチルアミン、ジペンチルアミン、N-メチルヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、tert-アミル-tert-オクチルアミン、ジオクチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、N-メチルオクタデシルアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジイソプロピル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、N-プロピルシクロプロパンメチルアミン、N-メチルシクロヘキシシルアミン、N-エチルシクロヘキシシルアミン、N-イソプロピルシクロヘキシシルアミン、N-tert-ブチルシクロヘキシシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N, N'-ビス(3, 3-ジメチルブチル)-1, 2-シクロヘキサレンジアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1, 3-シクロヘキサビス(メチルアミン)、N-メチルアリルアミン、N-メチル-2-メチルアリルアミン、ジアリルアミン、N, N'-ジエチル-2-ブチレン-1, 4-ジアミン、N-アリルシクロペンチルアミン、N-アリルシクロアミン、2-(1-シクロヘキセン)エチルアミン、6-(ジメチルアミノ)フルベン、ビス(2-メトキシエチル)アミン、メチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタール、ジエチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール、2-メチルアミノエチル-1, 3-ジオキソラン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エ

チレンジアミン、1, 3-ビス[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]プロパン、N-メチルグルカミン、2-メチルアジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2, 5-ジメチルピロリジン、3-ピロリジノール、2-ピロリジンメタノール、3-ピロリン、2, 5-ジメチル-3-ピロリン、ピペリジン、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、2-メチルピペリジン、2-エチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、4, 4'-ビピペリジン、4, 4'-エチレンビピペリジン、4, 4'-トリメチレンビピペリジン、3, 3-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 4-ジオキサー-8-アザスピロ[4. 5]デカン、2-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、3-ヒドロキシピペリジン、3-ピペリジンメタノール、4-ヒドロキシピペリジン、2, 2, 6, 6-トリメチル-4-ピペリジノール、7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 4-ジオキサー-8-アザスピロ[4. 5]デカン-2-メタノール、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、アセトアルデヒドアンモニア三量体、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 5, 9-トリアザシクロデカン、CYCLEN、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、1, 4, 8, 12-テトラアザシクロペンタデカン、HEXACYCLEN、1, 3, 3-トリメチル-6-アザビシクロ[3. 2. 1]オクタン、ドデカヒドロキノリン、スパルテイン、4, 4-ジメチルオキサドリジン、4-エチル-2-メチル-2-(3-メチルブチル)オキサドリジン、モルホリン、2, 6-ジメチルモルホリン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、1, 4, 10-トリオキサー-7, 13-ジアザシクロペンタデカン、1, 4, 10, 13-テトラキサー-7, 16-ジアザシクロオクタデカン、チアゾリジン、チオモルホリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-ブチルアニリン、ジフェニルアミン、N-フェニルベンジルアミン、1, 2-ジアニリノエタン、N-アリルアニリン、2-アニリノエタノール、N-エチルオルトトルイジン、N-エチルメタトルイジン、N-エチルパラトルイジン、4-クロロ-N-メチルアニリン、N-メチルパラアニシジン、4-アミノメチルフェノール、N-エチル-2, 3-キシリジン、N-エチル-3, 4-(メチレンジオキシ)アニリン、2, 4, 6-トリ-tert-ブチル-N-メチルアニリン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニルベンジジン、3, 3'-(ヘキサフ

ルオロイソプロピリデン)ジアニリン、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジアニリン、2-ベンジルアニリン、1-アミノ-4-ブromoナフタレン、1-アミノ-2-ナフトール、4-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-1-ナフトール、3-アミノ-2-ナフトール、2, 2'-ジチオビス(1-ナフタレン)、2, 3-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン、1-アミノフルレン、2-アミノフルレン、2, 7-ジアミノフルレン、3, 7-ジアミノ-2-メトキシフルレン、2-アミノ-7-ブromoフルレン、2-アミノ-9-ヒドロキシフルレン、2-アミノ-3-ブromo-9-ヒドロキシフルレン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノフェナンスレン、9, 10-ジアミノフェナンスレン、3-アミノフルオランセン、1-アミノピレン、6-アミノクライセン、N, α -ジメチルベンジルアミン、N-ベンジル- α -メチルベンジルアミン、N-ベンジルメチルアミン、N-エチルベンジルメチルアミン、N-イソプロピルベンジルメチルアミン、N-ブチルベンジルメチルアミン、N-tert-ブチルベンジルメチルアミン、ジベンジルアミン、N, N'-ジベンジルエチレンジアミン、N-メチルフェネチルアミン、N-ベンジル-2-フェネチルアミン、 β -メチルフェネチルアミン、N-ベンジルエタノールアミン、2-(ベンジルアミノ)シクロヘキサメタノール、 α -(メチルアミノメチル)ベンジルアルコール、EPHEDRINE、 α -ジフェニル-2-ピロリジンメタノール、4-ベンジルピペラジン、4-フェニル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、インドリン、2-メチルインドリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロカルバゾール、2, 3-ジメチルインドリン、インドリン-2-カルボン酸、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン、6, 7-ジメトキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン、イミノジベンジル、5, 6, 11, 12-テトラヒドロジベンズ[B, F]アゾシン、フェノザジン又はフェノチアジン等が挙げられる。

[0077] 上記三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N, N-ジメチルイソプロピルアミン、N, N-ジイソプロピルエチルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N-メチルジブチルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリペンチルアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N-メチルジオクチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソオクチルアミン、トリイソ

デシルアミン、N, N-ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、トリドデシルアミン、N-メチルジオクタデシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 5-ペンタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、N, N, N', N'-テトラブチル-1, 6-ヘキサンジアミン、トリス(ジメチルアミノ)メタン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-エチルジシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリアリルアミン、トリス(2-メチルアリル)アミン、N, N, N', N'-テトラメチル-2-ブテン-1, 4-ジアミン、テトラキスジメチルアミノエチレン、パーフルオロイソブチルアミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、tert-ブトキシビス(ジメチルアミノ)メタン、2-(ジエチルアミノ)エタノールビニルエーテル、N, N'-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N, N'-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N, N'-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N, N'-ジメチルホルムアミドジイソプロピルアセタール、N, N'-ジメチルホルムアミドジtert-ブチルアセタール、N, N'-ジメチルホルムアミドジネオペンチルアセタール、N, N'-ジメチルホルムアミドジシクロヘキシルアセタール、N, N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、ジメチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール、ジエチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール、N, N'-ビス(2, 2-ジメトキシエチル)メチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、2-(ジイソプロピルアミノ)エタノール、2-(ジブチルアミノ)エタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、5-ジエチルアミノ-2-ペンタノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン

、1-[N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-プロパノール、トリイソプロパノールアミン、3-(ジメチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-(ジエチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-(ジプロピルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-(ジイソプロピルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、2-{[2-(ジメチルアミノ)エチル]メチルアミノ}エタノール、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノール、PENTROL、1-アジリジンエタノール、1-メチルピロリジン、1-ブチルピロリジン、1-ピロリジノ-1-シクロペンテン、1-ピロリジノ-1-シクロヘキセン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、1-メチル-3-ピロジノール、1-エチル-3-ピロジノール、1-メチル-2-ピロリジンメタノール、2-メチル-1-ピロリン、1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、ジピペリジノメタン、1-エチルピペリジン、1, 1'-メチレンビス(3-メチルピペリジン)、4, 4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、1-ピペリジンアセトアルデヒドジエチルアセタール、1-ピペリジンエタノール、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ヒドロキシ-1-メチルピペリジン、1-エチル-3-ヒドロキシピペリジン、1-メチル-3-ピペリジンメタノール、4, 4'-トリメチレンビス(1-ピペリジンエタノール)、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-1, 6-ヘキサジアミン、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、1, 4-ジメチルピペラジン、4-(ジメチルアミノ)-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペラジン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1, 3, 5-テトラメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-テトラエチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 5, 9-トリメチル-1, 5, 9-トリアザシクロデカン、1, 4, 8, 11-テトラメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサメチル-1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサアザシクロオクタデカン、TROPANE、QUINULIDINE、3-QUINULIDINOL、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、ヘキサメチレンテトラミン、4-メチルモルホリン、4-エチルモルホリン、4-(1-シクロペンテン-1-イル)モルホリン、1-モルホリノ-1-シクロヘキセン、1-モルホリノ-1-シクロヘプテン、4-

(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、3-モルホリノ-1, 2-プロパンジオール、4-[2-(ジメチルアミノ)エチル]モルホリン、5-エチル-1-アザ-3, 7-ジオキサビシクロ[3. 3. 0]オクタン、1-アザ-3, 7-ジオキサビシクロ[3. 3. 0]オクタン-5-メタノール、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、4, 7, 13, 16, 21-ペンタオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 5]トリコサン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、N, N-ジメチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジブチルアニリン、1-フェニルピペリジン、トリフェニルアミン、N-ベンジル-N-エチルアニリン、2-(N-エチルアニリノ)エタノール、N-フェニルジエタノールアミン、N-(エトキシエチル)-N-メチルアニリン、N, N-ジメチルオルトトルイジン、N, N-ジメチルメタトルイジン、N, N-ジメチルパラトルイジン、N, N-ジエチルオルトトルイジン、N, N-ジエチルメタトルイジン、N, N-ジエチルパラトルイジン、3-ジメチルアミノフェノール、3-ジエチルアミノフェノール、2-(N-エチルメタトルイジノ)エタノール、4-tert-ブチル-N, N-ジメチルアニリン、4-ブromo-N, N-ジメチルアニリン、2, 2'-(パラトルイルイミノ)ジメタノール、4-(ジメチルアミノ)フェネチルアルコール、N, N, N', N'-テトラメチルベンジジン、N, N'-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、2, 6-ジイソプロピル-N, N-ジメチルアニリン、4-ブromo-N, N-ジメチル-3-(トリフルオロメチル)アニリン、N, N, 3, 5-テトラメチルアニリン、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピル-N, N-ジメチルアニリン)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジメチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、4, 4'-ビニリデンビス(N, N-ジメチルアニリン)、ロイコマラカイトグリーン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンジドロール、1, 8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン、2-(ジメチルアミノ)フルレン、N, N-ジメチル-1-フェネチルアミン、3-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'-テトラベンジルメタンジアミン、N-メチルジフェニルエチレンアミン、トリベンジルアミン、N-(2-クロロエチル)

ジベンジルアミン、N-ベンジル-N-メチルエタノールアミン、3-ジベンジルアミノ-1-プロパノール、2-ジベンジルアミノ-3-フェニル-1-プロパノール、N-エチル-3, 3'-ジフェニルジプロピルアミン、3-メトキシ-N, N-ジメチルベンジルアミン、4-ブロモ-N, N-ジイソプロピルベンジルアミン、1-(ジフェニルメチル)アゼチジン、1-ベンジル-3-ピロリン、1-ベンジル-3-ピロリジノール、1-ベンジル-2-ピロリジンメタノール、1-(3, 4-ジヒドロ-2-ナフチル)ピロリジン、1-メチル-4-フェニル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、4-ジフェニルメトキシ-1-メチルピペラジン、1-ベンジル-4-ヒドロキシピペラジン、1, 3, 5-トリベンジルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、4-フェニルモルホリン、2, 5-ジメチル-4-(モルホリノメチル)フェノール、N, N'-ジベンジル-1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザシクロオクタデカン、2-メチレン-1, 3, 3-トリメチルインドリン、JULODINE、8-ヒドロキシJULODINE、5, 10-ジヒドロ-5, 10-ジメチルフェナジン、10メチルフェノチアジン、TROGER'S BASE又は5, 6-ベンゾ-4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン等が挙げられる。

- [0078] 使用可能な上記アミンとしては、さらに、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-プロピルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、N, N-ジブチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチル-N'-エチルエチレンジアミン、N, N-ジエチル-N'-メチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリエチルエチレンジアミン、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、N-エチル-1, 3-プロパンジアミン、N-プロピル-1, 3-プロパンジアミン、N-イソプロピル-1, 3-プロパンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-ジブチルアミノプロピルアミン、N, N, N'-トリメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, 2, 2-テトラエチル-1, 3-プロパンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノペンタン、ジエチレントリアミン、N1-イソプロピルジエチレントリアミン、N, N, N', N'-テトラエチルジエチレントリアミン、N-(2-アミノエチル)-1, 3-プロパンジアミン、3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、N-(3-アミノ

プロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、3, 3'-イミノビス(N, N-ジメチルプロピルアミン)、SPERMIDINE、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、N, N', N''-トリメチルビス(ヘキサメチレン)トリアミン、4-(アミノメチル) - 1, 8-オクタンジアミン、トリエチレンテトラミン、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N'-ビス(2-アミノエチル) - 1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、SPERMINE、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-シクロヘキシル - 1, 3-プロパンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、2-(2-アミノエチル) - 1-メチルピロリジン、1-(2-ピロリジニルメチル)ピロリジン、4-(1-ピロリジニル)ピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピペリジン、1-(3-アミノプロピル) - 2-ピペコリン、3-アミノピペリジン、1-メチル - 4-(メチルアミノ)ピペリジン、4-(アミノエチル)ピペリジン、3-(4-アミノブチル)ピペリジン、4-アミノ - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ジメチルアミノ - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2-メチル - 2-イミダゾリン、4, 4-ジメチル - 2-イミダゾリン、1-メチルピペラジン、1-エチルピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、HEXETIDIEN、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチルホモピペラジン、3-アミノキヌリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデ - 7-セン、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ - 2H-ピリミド[1, 2-A]ピリミジン、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ - 1-メチル - 2H-ピリミド[1, 2-A]ピリミジン、4-(2-アミノエチル)モルホリン、4-(3-アミノプロピル)モルホリン、5, 6-ジヒドロ - 2-イソプロペニル - 4, 4, 6-トリメチル - 4H - 1, 3-オキサジン、N-メチル - 1, 2-フェニレンジアミン、N-フェニル - 1, 2-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル - 1, 3-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル - 1, 4-フェニレンジアミン、N, N-ジエチル - 1, 4-フェニレンジアミン、N4, N4-ジエチル - 2-メチル - 1, 4-フェニレンジアミン、2-メトキシ - N4-フェニル - 1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル - 1, 4-フェニレンジアミン、N-メチル - 4, 4'-メチレンジアニリン、N-フェ

ニルエチレンジアミン、N'－ベンジル－N，N－ジメチルエチレンジアミン、N，N'，N'－トリベンジルトリス(2－アミノエチル)アミン、4－(ヘキサデシルアミノ)ベンジルアミン、4－ジメチルアミノベンジルアミン、4－アミノ－1－ベンジルピペラジン、2－フェニル－2－イミダゾリン、トラゾリン、2－(1－ナフチルメチル)－2－イミダゾリン、フェントールアミン、2，3－ジフェニル－1，4－ジアザスピロ[4.5]デカ－1，3－ジエン、4－ベンジル－2－メチル－2－オキサゾリン、4，4－ジメチル－2－フェニル－2－オキサゾリン、4－メトキシメチル－2－メチル－5－フェニル－2－オキサゾリン、2－メチル－5－フェニル－2－オキサゾリン－4－メタノール、2，2'－ビス[(4S)－4－ベンジル－2－オキサゾリン]、2，2'－ビス[(4S)－4－フェニル－2－オキサゾリン]、2，2'－イソプロピリデンビス[(4S)－4－フェニル－2－オキサゾリン]、2，2'－メチレンビス[(4R，5S)－4，5－ジフェニル－2－オキサゾリン]、テトラミソール、1－フェニルピペラジン、5－フェニル－1，4，5，6－テトラヒドロピリミジン、1－ベンジルピペラジン、1－シンナミルピペラジン、1－オルトトルイルピペラジン、1－(2，3－キシリル)ピペラジン、1－(2－メトキシ)ピペラジン、1－(4－メトキシ)ピペラジン、1－(2－エトキシ)ピペラジン、4－モルホリノアニリン、ホモカイン、ポリエチレンイミン、又はポリエチレンイミングラフトポリアルキル(メタ)アクリレート共重合体等の一級アミノ基、二級アミノ基及び三級アミノ基を一分子中に組み合わせてなるアミン化合物等が挙げられる。

[0079] さらに、上記アミンとして、ニトロアミンや、市販の変成アミン、変成ポリアミンを用いることもできる。上記ニトロアミンとしては、2－ニトロアニリン、3－ニトロアニリン、4－ニトロアニリン又は1－(4－ニトロフェニル)ピペラジン等が挙げられる。

[0080] 上記水酸化四級アンモニウム塩としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、水酸化テトラエチルアンモニウム塩、水酸化テトラプロピルアンモニウム塩、水酸化テトラブチルアンモニウム塩、水酸化トリエチルメチルアンモニウム塩、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩又は水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0081] 上記ヒドラジン化合物としては、例えば、フェニルヒドラジン、1，1－ジフェニルヒドラジン、1，2－ジフェニルヒドラジン、1－メチル－1－フェニルヒドラジン又はオルトトル

イルヒドラジン等が挙げられる。

[0082] 上記アミド化合物としては、例えば、マロンアミド、スクシンアミド、フマル酸アミド、アジピン酸アミド、NIPPECITANIDE、アルキル(メタ)アクリレート・(メタ)アクリロイルアミド共重合体、スチレン・アルキル(メタ)アクリレート・(メタ)アクリロイルアミド共重合体、アルキル(メタ)アクリレート・(メタ)アクリロイルモルフォリン共重合体、又はスチレン・アルキル(メタ)アクリレート・(メタ)アクリロイルモルフォリン共重合体等が挙げられる。

[0083] 上記メルカプト化合物としては、例えば、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、1, 2-ベンゼンジメタンチオール、1, 3-ベンゼンジメタンチオール、1, 4-ベンゼンジメタンチオール又は4, 4'-チオベンゼンチオール等が挙げられる。

[0084] 上記スルフィド化合物としては、例えば、エチルジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、イソプロピルジスルフィド又はフェニルジスルフィド等が挙げられる。

[0085] 上記ホスフィン化合物としては、例えば、ジ-tert-ブチルホスフィン、トリメチルホスフィン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1, 4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン、フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、1, 2-ビス(フェニルホスフィノ)エタン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジアリルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリオルトトルイルホスフィン、トリメタトルイルホスフィン、トリパラトルイルホスフィン、トリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、又は2, 2

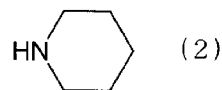
’ービス(ジフェニルホスフィノ)－1, 1’－ナフタレン等が挙げられる。

[0086] 上記塩基性化合物(a2)は、アミンであることが好ましい。アミンを用いた場合には、硬化性化合物(B)の硬化をより一層速やかに進行させることができる。

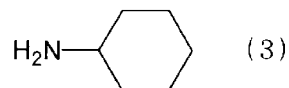
[0087] 上記塩基性化合物(a2)としてのアミンは、一分子中にアミノ基を少なくとも2個有することが好ましい。この場合には、硬化性化合物(B)の硬化をさらに一層速やかに進行させることができる。

上記塩基性化合物(a2)としてのアミンは、下記式(2)～(7)の内のいずれかで表されるアミンであることが好ましい。この場合には、硬化性化合物(B)の硬化をさらに一層速やかに進行させることができる。

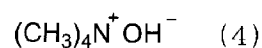
[0088] [化22]



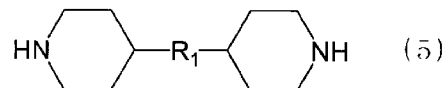
[0089] [化23]



[0090] [化24]

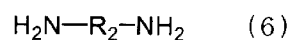


[0091] [化25]



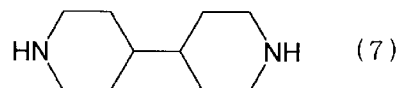
[0092] 上記式(5)中、 R_1 は炭素数1～10のアルキレン基を示す。

[0093] [化26]



[0094] 上記式(6)中、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基を示す。

[0095] [化27]



[0096] (硬化性化合物(B))

本発明では、上記光塩基発生剤(A)は、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)と併用される。これらの官能基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)は、上記光塩基発生剤(A)から生じた塩基により効果的に活性化され、速やかに硬化される。硬化性化合物(B)は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0097] なお、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。また、「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味する。また、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0098] 上記硬化性化合物(B)は、エポキシ基又はイソシアネート基を有する化合物であることが好ましい。これらの好ましい化合物を用いた場合、硬化性と、硬化物の基板へ密着性及び接着性との性能のバランスを取りやすい。なかでも、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが特に好適に用いられる。イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを用いた場合、硬化性と、硬化物の基板へ密着性及び接着性との性能のバランスをより一層取りやすい。

[0099] 上記(メタ)アクリロイル基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)としては、例えば、イソシアネート基を持つ化合物と活性水素を持つ(メタ)アクリルモノマーとの反応等により得られるウレタンアクリレート類、エポキシ基を複数個持つ化合物と(メタ)アクリル酸もしくは水酸基を持つ(メタ)アクリル系モノマーとの反応等により得られるエポキシエステル化合物類、ポリエステルアクリレート類、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ポリオール(メタ)アクリレート類、シリコーンアクリレート類、ポリブタジエンアクリレート類、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリメタクリレート又はトリメチロールプロパンEO変性トリメタクリレート類等が挙げられる。

[0100] 上記アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類としては、エチレングリコールジメタクリレート、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

レート又は1, 9-ノナンジオールジメタクリレート等が挙げられる。

[0101] 上記ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート又はポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0102] 上記ポリオール(メタ)アクリレート類としては、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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又はジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

[0103] 上記イソシアネート基を少なくとも2個有する硬化性化合物(B)としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 5-ジイソシアネート-2-メチルペンタン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキセンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トルイレン-2, 4-ジイソシアネート、トルイレン-2, 6-ジイソシアネート、1-クロロメチル-2, 4-ジイソシアネートベンゼン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルフェニルイソシアネート)、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、4, 4'-オキシビス(フェニルイソシアネート)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、スチレン・3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネート共重合体、アルキル(メタ)アクリレート・3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネート共重合体、スチレン・アルキル(メタ)アクリレート・3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネート共重合体又はウレタンプレポリマー等が挙げられる。

[0104] 上記ウレタンプレポリマーの製造方法としては、例えば、ポリヒドロキシ化合物と上記ポリイソシアネート化合物とを混合し、窒素気流中で80~100℃程度の温度で3~5時間程度反応させる方法が挙げられる。上記ポリヒドロキシ化合物の有する水酸基(OH)に対するポリイソシアネート化合物の有するイソシアネート基(NCO)の比率(NCO/OH)が当量比で1.2~15となるような割合で、上記ポリヒドロキシ化合物と、

上記ポリイソシアネート化合物とを混合することが好ましい。上記比率(NCO/OH)は当量比で、3~12の範囲内にあることが好ましい。

[0105] 上記NCO/OHが当量比で1.2未満であると、得られるウレタンプレポリマーの粘度が高くなりすぎて、光硬化性組成物を接着剤として用いることが困難となることがある。上記NCO/OHが当量比で15を超えると、光硬化性組成物が硬化時に発泡し易くなり、硬化物の凝集力が低下し、十分な接着強度が得られないことがある。

[0106] 上記酸無水物基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)としては、例えば、ビスクロ[2, 2, 2]オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、エチレンジアミンテトラ酢酸二無水物、ジエチレントリアミンペンタ酢酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、スチレン・無水マレイン酸共重合体、アルキル(メタ)アクリレート・無水マレイン酸共重合体・スチレン・アルキル(メタ)アクリレート・無水マレイン酸共重合体、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応生成物、又はテトラカルボン酸二無水物とジオールとの反応生成物等が挙げられる。

[0107] 上記アルコキシシリル基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、トリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、シクロヘキシルジメトキシメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルオクチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、クロロメチル(ジイソプロポキシ)メチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、トリメトキシプロピルシラン、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、(3-クロロプロピル)トリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ(3-グリシドキシプロピル)メチルシラン、トリメトキシ[2-(7

ーオキサビシクロ[4. 1. 0]ーヘプトー3ーイル)エチル]シラン、クロトリメトキシシラン、クロトリエトキシシラン、クロトリス(1, 3ージメチルブトキシ)ーシラン、ジクロロジエトキシシラン、3ー(トリエトキシシリル)ープロピオニトリル、4ー(トリエトキシシリル)ーブチロニトリル、3ー(トリエトキシシリル)ープロピルイソシアネート、3ー(トリエトキシシリル)ープロピルチオイソシアネート、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、1, 3, 5, 7ーテトラエトキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラメチルー1, 3, 5, 7ーテトラプロキシシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトライソプロポキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラブトキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9ーペンタエトキシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラメチルー1, 3, 5, 7ーテトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5ーヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7ーオクタメチルシクロテトラシラザン、1, 7ージアセトキシオクタメチルテトラシロキサン、1, 7ージクロロオクタメチルテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5ーヘキサメチルー1, 5ージクロロトリシロキサン、1, 3ージクロロテトライソプロピルジシロキサン、1, 3ージエトキシテトラメチルジシロキサン、1, 3ージメトキシテトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3ーテトラメチルー1, 3ージクロロジシロキサン、1, 2ービス(メチルジクロロシリル)エタン、ジアセトキシジフェニルシラン、メチルトリス(エチルメチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(N, Nージエチルアミノキシ)シラン、ビス(エチルメチルケトオキシム)メチルイソプロポキシシラン、ビス(エチルメチルケトオキシム)エトキシメチルシラン、2ー(3, 4ーエポキシシクロヘキシルエチル)トリメチルシラン、トリス(1ーメチルビニロキシ)ビニルシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、トリアセトキシビニルシラン、テトラアセトキシシラン、ジアセトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシエチルメチルケトオキシムメチルシラン、ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリエトキシシリル

)ベンゼン、トリス(トリメトキシシリル)ベンゼン、トリス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリメトキシシリル)ビフェニル、ビス(トリエトキシシリル)ビフェニル、トリス(トリメトキシシリル)ビフェニル、トリス(トリエトキシシリル)ビフェニル、ビス(トリメトキシシリル)ナフタレン、ビス(トリエトキシシリル)ナフタレン、トリス(トリメトキシシリル)ナフタレン、トリス(トリエトキシシリル)ナフタレン、ビス(メチルジメトキシシリル)ベンゼン、ビス(メチルジエトキシシリル)ベンゼン、トリス(メチルジメトキシシリル)ベンゼン、トリス(メチルジエトキシシリル)ベンゼン、ビス(メチルジメトキシシリル)ビフェニル、ビス(メチルジエトキシシリル)ビフェニル、トリス(メチルジメトキシシリル)ビフェニル、トリス(メチルジエトキシシリル)ビフェニル、ビス(メチルジメトキシシリル)ナフタレン、ビス(メチルジエトキシシリル)ナフタレン、トリス(メチルジメトキシシリル)ナフタレン、トリス(メチルジエトキシシリル)ナフタレン、トリス(ジメチルメトキシシリル)ベンゼン、トリス(ジメチルメトキシシリル)ビフェニル、トリス(ジメチルメトキシシリル)ナフタレン、ビス(トリメトキシシリルエチニル)ベンゼン、ビス(メチルジエトキシシリルエチニル)ベンゼン、トリス(トリメトキシシリルエチニル)ベンゼン、トリス(メチルジメトキシシリルエチニル)ベンゼン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ベンゼン、ビス(メチルジエトキシシリルプロピル)ベンゼン、トリス(トリメトキシシリルプロピル)ベンゼン、トリス(メチルジメトキシシリルプロピル)ベンゼン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(メチルジメトキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)プロパン、ビス(メチルジメトキシシリル)プロパン、ビス(トリメトキシシリル)ブタン、ビス(メチルジメトキシシリル)ブタン、ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、ビス(メチルジメトキシシリル)ペンタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(メチルジメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、ビス(メチルジメトキシシリル)ヘプタン、ビス(トリメトキシシリル)オクタン、ビス(メチルジメトキシシリル)オクタン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(メチルジメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、ビス(メチルジメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、ヘキサメトキシジシラン、メチルジメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、メチルジエトキシジシラン、ジメトキシテトラメチルジシロキサン、トリメトキシトリメチルジシロキサン、テトラメトキシジメチルジシロキ

サン、ペンタメトキシメチルジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン、ジメトキシヘキサメチルトリシロキサン、トリメトキシペンタメチルトリシロキサン、テトラメトキシテトラメチルトリシロキサン、ペンタメトキシトリメチルトリシロキサン、ヘキサメトキシジメチルトリシロキサン、ヘプタメトキシメチルトリシロキサン、オクタメトキシトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメトキシシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタエトキシシクロテトラシロキサン、オキタキス(トリメトキシシリルエチニル)-T8-シルセスキオキサン、オキタキス(メチルジメトキシシリルエチニル)-T8-シルセスキオキサン、オキタキス(ジメチルメトキシシリルエチニル)-T8-シルセスキオキサン、ビス(メチルジメトキシシリル)ポリプロピレングリコール、ビス(トリメトキシシリル)ポリプロピレングリコール、ビス(メチルジメトキシシリル)ポリイソブチレン、アルコキシシリル基含有(メタ)アクリレート、スチレン・3-(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート共重合体、アルキル(メタ)アクリレート・3-(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート・スチレン・アルキル(メタ)アクリレート・3-(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート共重合体、スチレン・3-(メチルジメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート共重合体、アルキル(メタ)アクリレート・3-(メチルジメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート・スチレン・アルキル(メタ)アクリレート・3-(メチルジメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられる。

[0108] 上記エポキシ基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)は特に限定されない。上記エポキシ基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)としては、例えば、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、エポキシ化SBS又はエポキシ化ブタジエン等が挙げられる。なかでも、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂及びグリシジルアミン系エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種が好適に用いられる。これらの好ましい硬化性化合物を用いた場合には、該硬化性化合物を上記光塩基発生剤(A)から生じた塩基により効果的に活性化させて、速やかに硬化させることができる。

[0109] 上記グリシジルエーテル系エポキシ樹脂としては、例えば、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、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-グリシジルオキシフェニル)エタン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル又は1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0110] 上記グリシジルエステル系エポキシ樹脂としては、例えば、シクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル又は1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-4-メチルフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

[0111] 上記グリシジリアミン系エポキシ樹脂としては、例えば、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジリアニン)、N, N-ジグリシジル-2-グリシジルオキシアニン、N, N-ジグリシジリアニン、2-メチル-N, N-ジグリシジリアニン又はN, N', N'-トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0112] 上記硬化性化合物(B) 100重量部に対して、上記光塩基発生剤(A)は1~200重量部の範囲内で含有されることが好ましく、10~150重量部の範囲内で含有されることがより好ましく、15~100重量部の範囲内で含有されることがさらに好ましく、20~80重量部の範囲内で含有されることが特に好ましい。

[0113] 光塩基発生剤(A)の量が少なすぎると、光照射により発生する塩基が少なすぎて、硬化性化合物(B)が十分に硬化しなくなることがある。光塩基発生剤(A)の量が多すぎると、光照射により発生する塩基が多すぎて、一部の塩基が硬化性化合物(B)の官能基と反応しないことがあり、また十分な架橋度が得られないことがある。

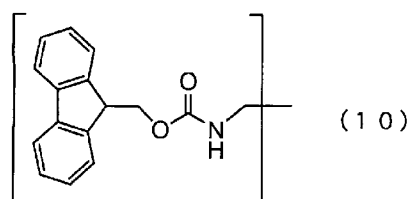
[0114] また、硬化性化合物(B)中のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基の合計1モルに対して、光塩基発生剤(A)を完全に光分解させた際に生じる塩基性化合物(a2)の塩基性官能基は0.01~2モルの範囲内にすることが好ましい。

- [0115] 硬化性化合物(B)中のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基の合計モル数と、塩基性化合物(a2)の塩基性官能基の合計モル数とのモル比が、1:0.01~1:2の範囲内にあることが好ましい。
- [0116] 上記塩基性官能基のモル数が少なすぎると、光照射により発生する塩基が少なすぎて、硬化性化合物(B)を十分に硬化させることができないことがある。塩基性官能基のモル数が多すぎると、光照射により発生する塩基が多くなり、一部の塩基が硬化性化合物(B)の官能基と反応しないことがあり、また十分な架橋度が得られないことがある。
- [0117] また、硬化性化合物(B)の数平均分子量を、硬化性化合物(B)中のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基の官能基の総数で除算した値(数平均分子量/官能基の数)(以下、官能基当量ともいう)は、170~50000の範囲内にあることが好ましい。上記官能基当量が170未満であると、硬化性化合物(B)は硬化されるものの、未反応の官能基が残留しやすくなる。また、硬化物の架橋密度が著しく高くなるため、光硬化性組成物の接着性が不安定になり、かつ硬化物により被着体を接合した場合に、硬化物と被着体との接着強度が十分に得られないことがある。上記官能基当量が50000を超えると、硬化性化合物(B)は反応するものの、十分に架橋しないことがある。この場合、硬化物と被着体との接着強度が十分に得られないことがある。上記官能基当量は、180~20000の範囲内にあることがより好ましく、250~10000の範囲内にあることがさらに好ましい。また、複数種の硬化性化合物(B)を用いる場合、上記官能基当量は、後述の評価方法により、平均値として算出される。
- [0118] (塩基増殖剤(C))
- 本発明に係る光硬化性組成物は、塩基の作用により塩基を増殖的に生成する塩基増殖剤(C)を更に含むことが好ましい。
- [0119] 上記塩基増殖剤(C)としては、例えば、二官能型、球状多官能オリゴマー型、直鎖高分子型又はシロキサン型の9-フルオレニルカルバメート誘導体等が挙げられる。
- [0120] 上記9-フルオレニルカルバメート誘導体は、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソ

シアネートとイソシアネート誘導体との付加反応により得られる。上記イソシアネート誘導体として、例えば、メタキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートを含む共重合体等が挙げられる。これらの9-フルオレニルカルバメート誘導体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0121] 上記塩基増殖剤(C)は、下記式(10)で表される塩基増殖性基を有する塩基増殖剤(C1)であることが好ましい。

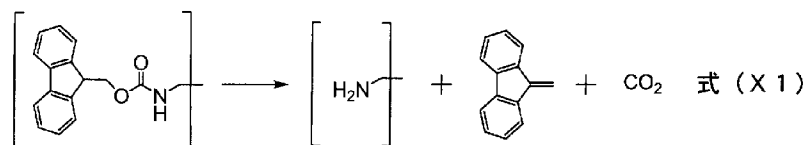
[0122] [化28]



[0123] 上述した式(10)で表される塩基増殖性基を有する塩基増殖剤(C1)は、塩基増殖反応によって分解されて、新たにアミンを発生する。さらに、発生したアミンが新たな触媒として機能し、増殖的に多数の新たなアミンを生成する。上記式(10)で表される塩基増殖性基が分子内に多く存在するほど、分子内での塩基増殖反応が効率的に起こるので、アミノ基の生成効率を高めることができる。

[0124] 上記式(10)で表される塩基増殖性基を有する塩基増殖剤(C1)を用いた塩基増殖反応では、活性な水素原子が塩基によって引き抜かれて、カルバニオンが形成される。次いで、カルバミン酸が脱離し、さらに分解が進行してアミノ基と二酸化炭素とを生成する。このアミノ基が触媒となってこの反応を加速する。この反応を下記反応式(X1)に示す。

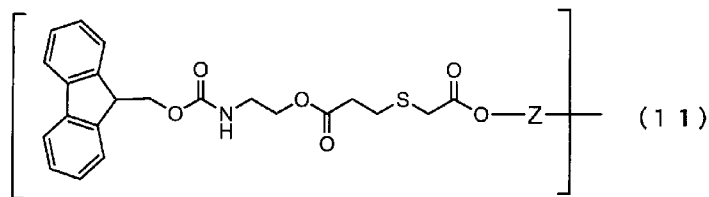
[0125] [化29]



[0126] 上記式(10)で表される塩基増殖性基は、下記式(11)で表される塩基増殖性基で

あることが好ましい。

[0127] [化30]

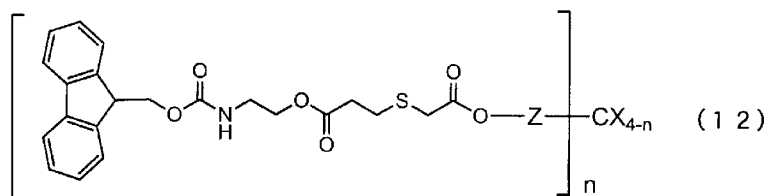


[0128] 上記式(11)中、Zは置換又は無置換のアルキレン基を示す。

[0129] 上記式(11)中、Zの具体例としては、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基等が挙げられる。上記塩基増殖反応が効果的に起こるため、Zは無置換のアルキレン基であることが好ましい。なかでも、Zにおける立体障害も小さくなり、塩基増殖反応がより一層効果的に起こり易いため、Zはメチレン基であることがより好ましい。

[0130] 上記式(11)で表される塩基増殖性基を有する塩基増殖剤は、下記式(12)で表される塩基増殖剤であることが好ましい。

[0131] [化31]



[0132] 上記式(12)中、Xは水素、置換されているアルキル基、又は無置換のアルキル基を示し、Zは置換又は無置換のアルキレン基を示し、nは1～4の整数を示す。

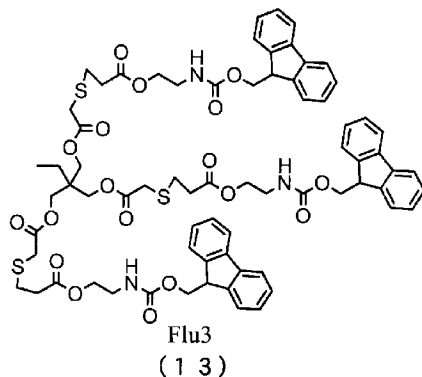
[0133] 上記式(12)中、Xの具体例としては、メチル基、エチル基又はプロピル基等が挙げられる。塩基増殖反応が効果的に起こるため、Xは無置換のアルキル基であることが好ましい。なかでも、Xにおける立体障害が小さくなり、塩基増殖反応がより一層効果的に起こり易いため、Xはエチル基であることがより好ましい。

[0134] 上記式(12)中、nは1～4の整数を示す。上記式(12)で表される塩基増殖剤が同一分子内に複数の9-フルオレニルカルバメート基を有する場合には、発生した塩基の触媒作用によって塩基増殖反応がより一層効果的に起こり易い。よって、上記式(12)中のnは、3又は4であることが好ましい。

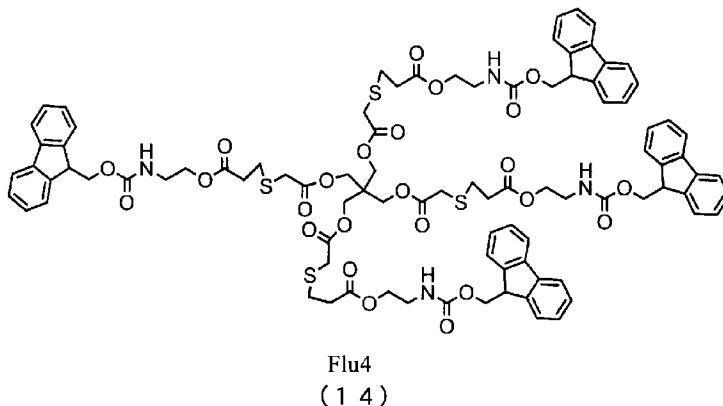
[0135] 上記式(12)で表される塩基増殖剤の具体例としては、下記式(13)で表される塩

基増殖剤(Flu3)、又は下記式(14)で表される塩基増殖剤(Flu4)が挙げられる。下記式(13)及び式(14)で表される塩基増殖剤は、国際公開第06/095670号パンフレットに記載の方法によって得ることができる。

[0136] [化32]



[0137] [化33]



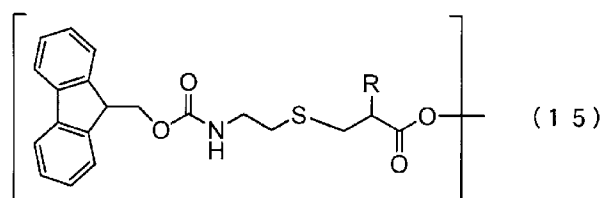
[0138] 上記式(13)及び式(14)でそれぞれ表される塩基増殖剤は、同一分子内に複数の9-フルオレニルカルバメート基を有する。よって、発生した塩基の触媒作用によって塩基増殖反応が進行し易い。塩基増殖剤(C)は、上記式(13)で表される塩基増殖剤であることがより好ましく、上記式(14)で表される塩基増殖剤であることがさらに好ましい。これらの好ましい塩基増殖剤を用いた場合には、塩基の発生効率をより一層高めることができる。

[0139] 上記式(10)及び(11)でそれぞれ表される塩基増殖性基を有する塩基増殖剤、あるいは上記式(12)～(14)でそれぞれ表される塩基増殖剤の合成方法は、特に限定されない。これらの塩基増殖剤は、例えばフルオレニルメタノールとイソシアネート誘導体との付加反応や、フルオレニルカルバメート基を有するアクリレートモノマーと

ポリチオール誘導体との付加反応によって合成され得る。前者の付加反応には必ず触媒を適切に用いることにより、後者の付加反応には塩基触媒を適切に用いることにより、塩基増殖剤を容易に得ることができる。

[0140] 上記式(10)で表される塩基増殖性基は、下記式(15)で表される塩基増殖性基であることも好ましい。

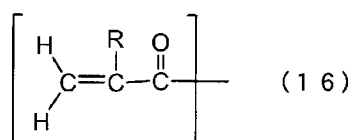
[0141] [化34]



[0142] 上記式(15)中、Rは水素又はメチル基を示す。

[0143] 上記式(10)で表される塩基増殖性基を有する塩基増殖剤(C1)は、上記式(15)で表される塩基増殖性基と、下記式(16)で表される不飽和基とを有する塩基増殖剤であることがより好ましい。

[0144] [化35]

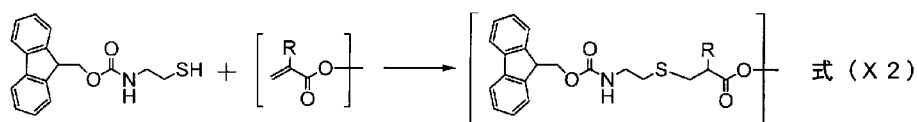


[0145] 上記式(16)中、Rは水素又はメチル基を示す。

[0146] 上記式(15)で表される塩基増殖性基と上記式(16)で表される不飽和基とを有する塩基増殖剤は、架橋により硬化性化合物(B)と化学結合する。よって、塩基増殖剤が硬化物に取り込まれるため、塩基増殖剤の残存による汚染を抑制することができる。

[0147] 上記式(15)で表される塩基増殖性基を有する塩基増殖剤は、例えば、下記反応式(X2)に示すように、上記式(16)で表される不飽和基を有する化合物と、9-フルオレニルメチルN-(2-メルカプトエチル)カルバメートとの付加反応により得ることができる。なお、この付加反応では、上記式(15)中のRは、上記式(16)で表される不飽和基のRに由来する。

[0148] [化36]



[0149] 上記式(X2)中、Rは水素又はメチル基を示す。

[0150] 上記式(16)で表される不飽和基を有する化合物は、(メタ)アクリレート基を有する化合物である。

[0151] 上記式(15)で表される不飽和基を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリレート系モノマー又はオリゴマーなどを用いることができる。これらは「光硬化技術ハンドブック 材料編」(テクノネット社、2000年)に記載されている。

[0152] 塩基増殖剤が、同一分子中に上記式(15)で表される塩基増殖性基を多く含む場合には、塩基増殖反応が効率よく起こる。従って、エポキシ系化合物等の硬化性化合物(B)の架橋反応が進行しやすくなる。このため、塩基増殖剤(C)は、(メタ)アクリレート基を少なくとも2つ有するモノマー又はオリゴマーであることが好ましい。このような化合物としては、「光硬化技術ハンドブック 材料編」の第20～42頁及び第60～68頁に記載の多官能性(メタ)アクリレートモノマー、又は第84～118頁に記載の(メタ)アクリレートオリゴマーを用いることができる。

[0153] 上記多官能性(メタ)アクリレートモノマー又は(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、具体的には、エチレンジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、グリセロールジ(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、トリ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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、アルコキシル化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、アルコキシル化シクロヘキサンジ(メタ)メタノールジアクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロイル化イソシアヌレート、EO変性ビスフェノールA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、エトキシル化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化トリメチロールプロパ

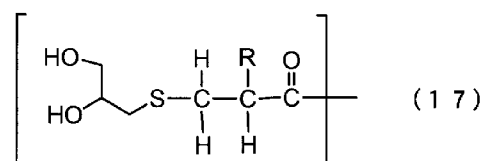
ントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエステル系アクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートもしくはウレタン(メタ)アクリレート、又はこれらの類似物が挙げられる。

[0154] 上記多官能性(メタ)アクリレートモノマー又は(メタ)アクリレートオリゴマーとして、例えば、ノボラック型の化合物や、特開平11-193317号公報及び特開2005-76005号公報に記載されている多官能性(メタ)アクリレートも用いることができる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0155] 塩基増殖剤の同一分子中に、上記式(15)で表される塩基増殖性基の数を増やすためには、上記式(16)で表される不飽和基を少なくとも2つ有する化合物を用いられ

[0156] 上記式(16)で表される不飽和基を少なくとも2つ有する化合物を得るには、例えば、上記式(16)で表される不飽和基を有する化合物に、 α -チオグリセリンをマイケル付加反応させる。それによって、不飽和基を下記式(17)で表されるジオール置換された基に変換する。次に、水酸基をエステル化又はウレタン化する。この反応によって後述するように、例えば1つの不飽和基を2つ又は4つの不飽和基に変換することができる。

[0157] [化37]



[0158] 上記式(17)中Rは、水素又はメチル基を示す。

[0159] 上記式(16)で表される不飽和基を少なくとも2つ有する化合物と α -チオグリセリンとを反応させる場合、上記不飽和基1モルに対して、 α -チオグリセリンを0.5~1

、5モルの範囲内で用いることが好ましい。すべての不飽和基を、ジオール構造を有する上記式(17)で表される基に変換する場合には、上記不飽和基1モルに対して、 α -チオグリセリンを好ましくは1.0～1.2モル、さらに好ましくは1.0モル用いればよい。この反応を促進させるために、塩基性触媒を用いることが好ましい。

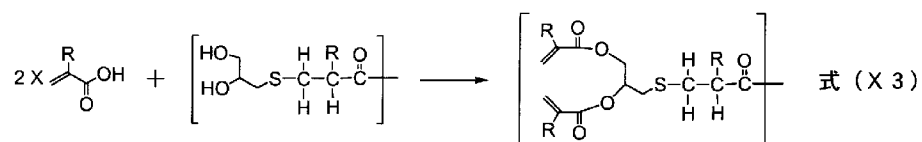
[0160] 上記塩基性触媒としては3級アミンが好適に用いられる。上記塩基性触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ピリジン、ピコリン又はルチジン等が挙げられる。上記塩基性触媒として、塩基性イオン交換樹脂も用いることができる。

[0161] 上記式(16)で表される不飽和基を少なくとも2つ有する化合物を得るための上述の反応における反応温度は、好ましくは室温(23℃)～150℃の範囲であり、より好ましくは室温～100℃の範囲である。反応時間は反応温度により適宜変更され得る。反応時間は、好ましくは10分～60時間の範囲であり、より好ましくは1時間～50時間の範囲である。

[0162] 上記式(17)で表される基を有するポリオール化合物の水酸基に、不飽和基である(メタ)アクリレート基を導入する方法として、エステル化法又はウレタン化法を用いることができる。

[0163] 上記エステル化法では、(メタ)アクリロイルクロリド又は(メタ)アクリル酸無水物を用いて、常法に従って、(メタ)アクリレート基を導入すればよい。上記エステル化法として、下記反応式(X3)で示すように、酸触媒の存在下で(メタ)アクリル酸と脱水縮合反応させる方法も好適に用いることができる。この反応で生成する水は、共沸などによって除去することができる。

[0164] [化38]



[0165] 上記反応式(X3)中Rは、水素又はメチル基を示す。

[0166] 上記ウレタン化法では、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレート誘導体との付加反応が用いられる。この反応に用いられるイソシアネート化合物としては、例えば、2

ーイソシアネートエチルアクリレート(昭和電工製:カレンズAOI)、2ーイソシアネートエチルメタクリレート(昭和電工製:カレンズMOI)、又は1, 3ージアクリロイルオキシー2ーイソシアネートー2ーメチルプロパン(昭和電工製:カレンズBEI)等が挙げられる。

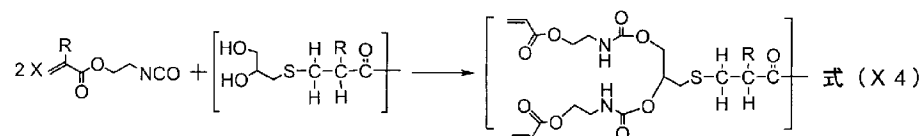
[0167] 上記式(17)で表される基を有するポリオール化合物の水酸基1モルに対して、上記イソシアネート化合物は、好ましくは0.5~2.0モル、より好ましくは0.5~1.5モル、さらに好ましくは1.0~1.2モル用いられる。

上記ポリオール化合物を少なくとも部分的に溶解する溶媒中で、上記付加反応を促進するために、ジオール置換するための上記付加反応で用いた塩基性触媒をそのまま用いることができる。ジ-nブチルチンジラウリレート等の触媒をさらに用いてもよい。また、重合反応を抑制するために重合禁止剤を用いることが好ましい。反応温度は、好ましくは室温~100℃の範囲であり、より好ましくは40~80℃である。反応時間は反応温度により適宜変更され得る。反応時間は、好ましくは30分~20時間の範囲であり、より好ましくは1時間~15時間の範囲である。

[0168] 反応終了後に過剰のイソシアネート化合物を除去する場合には、例えば、N, Nージメチルエタノールアミンを反応溶液に添加し、過剰のイソシアネート化合物と反応させる。次に、酸性水溶液を用いた洗浄、あるいは酸性イオン交換樹脂を用いた吸着を行えばよい。

[0169] 上記付加反応では、イソシアネート基が上記式(17)で表される基の水酸基と、ウレタン結合を形成するように反応する。従って、2ーイソシアネートエチル(メタ)アクリレートを用いた場合には、下記反応式(X4)に示すように、1つの水酸基あたり1つの不飽和基が導入される。

[0170] [化39]

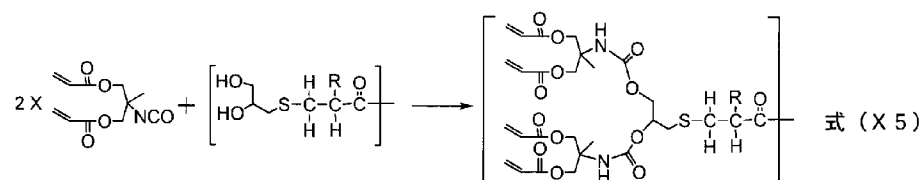


[0171] 上記反応式(X4)中、Rは、水素又はメチル基を示す。

[0172] 1, 3ージ(メタ)アクリロイルオキシー2ーイソシアネートー2ーメチルプロパンを用い

た場合には、下記反応式(X5)に示すように、1つの水酸基あたり2つの不飽和基が導入される。上記反応式(X4)では、上記反応式(X3)と同様に2つの枝を有する構造が得られる。下記反応式(X5)では、1つの水酸基に2つのアクリレート基が導入されるため、一度に4つの枝を有する構造が得られる。

[0173] [化40]



[0174] 上記反応式(X5)中Rは、水素又はメチル基を示す。

[0175] 上記反応式(X3)～(X5)に示したように、上記式(17)で表される基の水酸基をエステル化又はウレタン化することによって、上記式(16)で表される複数の不飽和基が再生される。再生された複数の不飽和基に α -チオグリセリンをさらに付加反応させることにより、さらに多くの水酸基を導入することができる。これは、不飽和基及び α -チオグリセリンのマイケル付加反応と、該付加反応後の水酸基への(メタ)アクリロイル基の導入反応との繰り返しが世代数に相当するデンドリマーが製造されることを意味する。それぞれの反応により、分子鎖末端に(メタ)アクリロイル基が導入されたデンドリマーを製造することができる。従って、分子鎖末端に多数の上記式(16)で表される不飽和基を有する化合物を得ることができる。

[0176] 上記式(16)で表される不飽和基を上記式(15)で表される塩基増殖性基に変換するために、上記式(16)で表される不飽和基を有する化合物と、9-フルオレニルメチルN-(2-メルカプトエチル)カルバメートとの付加反応が好適に用いられる。

[0177] 上記9-フルオレニルメチルN-(2-メルカプトエチル)カルバメートは、メルカプト基を有するので、上記式(16)で表される不飽和基を有する化合物とのマイケル付加反応が容易に起こる。このため、上記式(15)で表される塩基増殖性基を有する化合物を容易に得ることができる。

[0178] 上記式(16)で表される不飽和基を有する化合物と、9-フルオレニルメチルN-(2-メルカプトエチル)カルバメートとの反応に、同一分子中に上記式(16)で表される不飽和基を少なくとも2つ有する化合物を用いる場合には、全ての不飽和基をメル

カプト化合物と反応させてもよい。また、一部の不飽和基をメルカプト化合物と反応させてもよい。上記式(15)で表される塩基増殖性基と、上記式(16)で表される不飽和基とを同一分子中に有する化合物では、塩基増殖性基から生成するアミノ基と不飽和基とが付加反応する。従って、該塩基増殖性基と不飽和基とを同一分子中に有する化合物自体が、硬化反応を発現する。

[0179] 上記式(11)で表される不飽和基と、9-フルオレニルメチルN-(2-メルカプトエチル)カルバメートとの使用割合は、不飽和基の変換率に応じて、適宜変更され得る。上記式(11)で表される不飽和基1モルに対して、9-フルオレニルメチルN-(2-メルカプトエチル)カルバメートを1.0モル～1.5モル用いることが好ましい。この反応を効率的に進行させるために、塩基性触媒を用いることが好ましい。

[0180] 上記不飽和基を上記塩基増殖性基に変換するための塩基性触媒は、3級アミンであることが好ましい。塩基性触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N,N-ジイソプロピルメチルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ピリジン、ピコリン、ルチジン又は塩基性イオン交換樹脂等が挙げられる。上記不飽和基を上記塩基増殖性基に変換する反応の反応温度は、好ましくは室温～150℃の範囲であり、より好ましくは室温～100℃の範囲である。反応時間は反応温度により適宜変更され得る。反応時間は、好ましくは10分～60時間の範囲であり、より好ましくは1時間～50時間の範囲である。

[0181] 上記硬化性化合物(B)100重量部に対して、上記塩基増殖剤(C)は20～100重量部の範囲内で含有されることが好ましい。塩基増殖剤(C)の量が少なすぎると、塩基増殖反応により塩基が効率よく発生しないことがある。塩基増殖剤(C)の量が多すぎると、塩基増殖剤が析出することがある。

[0182] (光増感剤(D))

本発明に係る光硬化性組成物では、上記光塩基発生剤(A)が含まれているので、光増感剤が含まれていなくても、短時間かつ少量の光照射により十分な量の塩基が発生させることができる。ただし、光塩基発生剤(A)は光増感剤(D)と併用されてもよい。光塩基発生剤(A)と光増感剤(D)との併用により、光分解性をさらに一層高める

ことができる。

[0183] 上記光増感剤(D)としては、三重項励起エネルギー移動光増感剤又は電子移動光増感剤等が挙げられる。上記光増感剤(D)の具体例としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾイルベンジエート、 α -アシロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン、脂肪族アミン、芳香族基を含むアミン、ピペリジンなどの窒素が環の一部として存在する化合物、アリルチオ尿素、オートリルチオ尿素、ナトリウムジエチルジチオホスフェート、芳香族スルフィン酸の可溶性塩、N,N-ジ置換-p-アミノベンゾニトリル系化合物、トリ-n-ブチルフォスフィン、N-ニトロソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物、テトラヒドロ-1,3-オキサジン化合物、ホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドとジアミンの縮合物、アントラセン、アントラセンの誘導体、キサンチン、N-フェニルグリシン、シアニン色素類ポルフィリン又はシアニン色素ポルフィリンの誘導体等が挙げられる。上記シアニン色素類ポルフィンとしては、フタロシアニン、ナフトシアニン又はチオシアニン等が挙げられる。

[0184] なかでも、極めて優れた光分解性が得られるので、チオキサントン系増感剤が好ましい。なお、チオキサントン系増感剤とは、チオキサントン、又はチオキサントンに置換基を導入した化合物である。チオキサントンに置換基を導入した化合物としては、例えば、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-ジイソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン又はイソプロピルチオキサントン等が挙げられる。

[0185] 上記光塩基発生剤(A)100重量部に対して、上記光増感剤(D)は1~100重量部の範囲内で含有されることが好ましく、1~50重量部の範囲内で含有されることがより好ましい。光増感剤(D)の量が少なすぎると、十分な増感効果が得られないことがある。光増感剤(D)の量が多すぎると、光増感剤(D)に由来する残留物が増え、所望の硬化物を得ることが困難なことがある。

[0186] (添加され得る他の成分)

本発明に係る光硬化性組成物は、適宜の溶剤をさらに含有していてもよい。光硬

化性組成物が溶剤を含む場合、塗工性を高めることができる。

[0187] 上記溶剤は特に限定されない。上記溶剤の具体例としては、芳香族炭化水素化合物、飽和もしくは不飽和炭化水素化合物、エーテル類、ケトン類又はエステル類等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0188] 上記芳香族炭化水素化合物としては、ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、トリメチルベンゼン又はジエチルベンゼン等が挙げられる。上記飽和もしくは不飽和炭化水素化合物としては、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ジペンテン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、イソヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-ノナン、イソノナン、*n*-デカン、イソデカン、テトラヒドロナフタレン又はスクワラン等が挙げられる。上記エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジ-イソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジフェニルエーテル、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、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ジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、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ジプロピルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、プロピ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ート、ジプロピレングリコール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、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*p*-メンタン、*o*-メンタン、*m*-メンタン、ジプロピルエーテル又はジブチルエーテル等が挙げられる。上記ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン又はシクロヘプタノン等が挙げられる。上記エステル類としては、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸ブチルセロソルブ、乳酸エチル

、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソアミル又はステアリン酸ブチル等が挙げられる。

[0189] また、本発明に係る光硬化性組成物には、必要に応じて、他の添加剤をさらに添加してもよい。添加剤としては、充填剤、顔料、染料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、分散助剤、表面改質剤、可塑剤、可塑促進剤又はタレ防止剤等が挙げられる。

[0190] 本発明に係る光硬化性組成物の製造方法は、特に限定されない。光硬化性組成物の製造方法としては、上記光塩基発生剤(A)と、上記硬化性化合物(B)と、必要に応じて添加される各成分とを溶融混合する方法、又は各成分を溶剤に溶解させる方法等が挙げられる。

[0191] 本発明に係る光硬化性組成物に照射される光源は、特に限定されない。光源として、超高圧水銀灯、Deep UV ランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、LED光源又はエキシマレーザー等が用いられる。これらの光源は、光硬化性組成物に含まれる成分、例えば光塩基発生剤(A)又は光増感剤(D)の感光波長に応じて適宜選択される。

[0192] 光の照射エネルギーは、光硬化性組成物に含まれる成分、例えば光塩基発生剤(A)又は増感剤(D)の種類により適宜変更され得る。光の照射エネルギーは、一般に、 $10 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内である。光の照射エネルギーが 10 mJ/cm^2 よりも小さいと、光硬化性組成物が十分に硬化しないことがある。光の照射エネルギーが 2000 mJ/cm^2 よりも大きいと、照射時間が長すぎ、光源より発する赤外線によって硬化物が熱劣化する場合がある。

[0193] 耐熱性を有する基材に光硬化性組成物を塗工し、光硬化性組成物を硬化させてもよい。この場合、光照射により発生したアミンによる硬化を促進するために、加熱装置により光硬化性組成物を加熱することができる。上記加熱装置としては、オーブン、ヒートガン、IRヒータ、遠赤外線ヒータ、ニクロム線ヒータ、誘電加熱装置又は誘導加熱装置等が挙げられる。

[0194] 本発明に係る光硬化性組成物では、光塩基発生剤(A)から発生する塩基の量子収率が極めて高いので、従来の光塩基発生剤(A)を用いた場合と比較して、光照射

エネルギーを極めて少なくすることができ、例えば10分の1程度にまで抑えることができる。

[0195] 本発明に係る光硬化性組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、コーティング剤、封止剤、レジスト、シーリング材又はインキ等として好適に用いられる。なかでも、光硬化性組成物は、接着剤、コーティング剤として特に好適に用いられる。

[0196] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明する。本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0197] (合成例1)

光塩基発生剤(A1)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としてのケトプロフェン(東京化成工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としての1, 6-ヘキサメチレンジアミン(和光純薬工業社製)4. 57gとを、メタノール50g中に添加し、室温で24時間攪拌し、反応させた。次に、エタノールをエバポレーターにより除去した後、得られた粗生成物をエタノール／ヘキサンを用いて再結晶させて光塩基発生剤(A1)を得た。

[0198] (合成例2)

光塩基発生剤(A2)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としてのケトプロフェン(東京化成工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としての1, 3-ジ-4-ピペリジルプロパン(東京化成工業社製)8. 2gとを用いて、光塩基発生剤(A1)と同様の手順により、光塩基発生剤(A2)を得た。

[0199] (合成例3)

光塩基発生剤(A3)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としてのケトプロフェン(東京化成工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としてのシクロヘキシルアミン(和光純薬工業社製)7. 8gとを用いて、光塩基発生剤(A1)と同様の手順により、光塩基発生剤(A3)を得た。

[0200] (合成例4)

カルバモイルイミノオキシ系化合物の合成

キサメチレンジイソシアネート0. 02モル及びアセトフェノンオキシム0. 04モルを、

テトラヒドロフラン(THF) 50mlに溶解し、窒素雰囲気下、60℃で5時間攪拌した。その後、室温で5時間静置し、得られた白色の結晶を濾過することにより採取した。これを、真空乾燥オーブン内で乾燥し、THFを揮発させ、光塩基発生剤(A)以外の光塩基発生剤としてのカルバモイルイミノオキシ系化合物を得た。

[0201] (合成例5)

イソシアネート基含有化合物(B2)の合成

トリメチロールプロパンとプロピレンオキサイドとからなる重量平均分子量4,000のポリエーテルトリオール(ADEKA社製、商品名:アデカポリエーテルT-4000)100重量部と、ポリプロピレンオキサイド(重量平均分子量6,000)100重量部と、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(日本ポリウレタン社製、商品名:ミリオネートMT)とを、NCO/OH比が当量比で1.9となるように添加し、80℃で5時間反応させて、イソシアネート基を少なくとも2個有する硬化性化合物としてのイソシアネート基含有化合物(B2)(ウレタンプレポリマー)を得た。

[0202] (合成例6)

アルコキシシリル基含有化合物(B4)の合成

攪拌機、冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備える1Lセパラブルフラスコに、n-ブチルアクリレート(日本触媒製)50g、エチルアクリレート(日本触媒製)45g、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製KBM-503)5g、ラウリルメルカプタン(和光純薬社製)1g及びトルエン100gを加えて、混合し、モノマー混合溶液を得た。得られたモノマー混合溶液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングし、溶存酸素を除去した。しかる後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し、攪拌しながら還流に達するまで、セパラブルフラスコ内の温度を昇温した。

[0203] 還流に達した後、重合開始剤として1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.05gを1gのトルエンで希釈した溶液を、重合系に加えた。1時間後、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.1gを1gのトルエンで希釈した溶液を加えた。さらに、重合開始後、2時間後に、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.5gを1gのトルエンで希釈した溶液を加えた。一回目の重合開始剤を加えてから4時間後、冷

却し、エタノール50gを加えて、アルコキシシリル基を少なくとも2個有する硬化性化合物としてのアルコキシシリル基含有化合物(B4) (ポリスチレン換算数平均分子量約9000)のトルエン／エタノール溶液を得た。

[0204] (合成例7)

光塩基発生剤(A4)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としてのケトプロフェン(東京化成工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としてのトリエチルアミン(和光純薬工業社製)7.96gとを用いて、光塩基発生剤(A1)と同様の手順により、光塩基発生剤(A4)を得た。

[0205] (合成例8)

光塩基発生剤(A5)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としてのケトプロフェン(東京化成工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としての1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(東京化成工業社製)8.8gとを用いて、光塩基発生剤(A1)と同様の手順により、光塩基発生剤(A5)を得た。

[0206] (合成例9)

光塩基発生剤(A6)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としてのケトプロフェン(東京化成工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としての1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデカン(DBU)(東京化成工業社製)12gとを用いて、光塩基発生剤(A1)と同様の手順により、光塩基発生剤(A6)を得た。

[0207] (合成例10)

光塩基発生剤(A7)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としてのケトプロフェン(東京化成工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としてのジェファーマミンD-230(ハンツマン社製)9gとを用いて、光塩基発生剤(A1)と同様の手順により、光塩基発生剤(A7)を得た。

[0208] (合成例11)

光塩基発生剤(A8)の合成

上記式(1)で表されるカルボン酸(a1)としての2-フェニルプロピオン酸(東京化成

工業社製)20gと、塩基性化合物(a2)としての1,3-ジ-4-ピペリジルプロパン(東京化成工業社製)14gとを用いて、光塩基発生剤(A1)と同様の手順により、光塩基発生剤(A8)を得た。

[0209] (合成例12)

ポリ(グリシジルメタクリレート/*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B8)の合成
攪拌機、冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備える1Lセパラブルフラスコに、*n*-ブチルアクリレート(日本触媒製)50g、グリシジルメタクリレート(三菱ガス化学社製)50g、ラウリルメルカプタン(和光純薬社製)3g及びトルエン100gを加えて、混合し、モノマー混合溶液を得た。得られたモノマー混合溶液を窒素ガスを用いて20分間バブリングし、溶存酸素を除去した。しかる後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し、攪拌しながら還流に達するまで、セパラブルフラスコ内の温度を昇温した。その後、合成例6と同様の方法により重合し、グリシジル基を少なくとも2個有する硬化性化合物としてのポリ(グリシジルメタクリレート/*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B8)(ポリスチレン換算数平均分子量3000、エポキシ当量284)のトルエン/エタノール溶液を得た。

[0210] (合成例13)

ポリ(グリシジルメタクリレート/*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B9)の合成
n-ブチルアクリレート(日本触媒製)の配合量を98.22gに変更し、グリシジルメタクリレート(三菱ガス化学社製)の配合量を1.78gに変更し、かつラウリルメルカプタン(和光純薬社製)の配合量を1.7gに変更したこと以外は合成例12と同様にして、グリシジル基を少なくとも2個有する硬化性化合物としてのポリ(グリシジルメタクリレート/*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B9)(ポリスチレン換算数平均分子量120000、エポキシ当量8000)のトルエン/エタノール溶液を得た。

[0211] (合成例14)

ポリ(グリシジルメタクリレート/*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B10)の合成
n-ブチルアクリレート(日本触媒製)の配合量を99.68gに変更し、グリシジルメタクリレート(三菱ガス化学社製)の配合量を0.32gに変更し、かつラウリルメルカプタン(和光純薬社製)の配合量を0.1gに変更したこと以外は合成例12と同様にして、

グリシジル基を少なくとも2個有する硬化性化合物としてのポリ(グリシジルメタクリレート／*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B10)(ポリスチレン換算数平均分子量135000、エポキシ当量45000)のトルエン／エタノール溶液を得た。

[0212] (合成例15)

ポリ(グリシジルメタクリレート)(B11)の合成

n-ブチルアクリレート(日本触媒製)を用いなかったこと、並びにグリシジルメタクリレート(三菱ガス化学社製)の配合量を100gに変更したこと以外は合成例12と同様にして、グリシジル基を少なくとも2個有する硬化性化合物としてのポリ(グリシジルメタクリレート)(B11)(ポリスチレン換算数平均分子量3000)のトルエン／エタノール溶液を得た。

[0213] (合成例16)

ポリ(グリシジルメタクリレート／*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B12)の合成

n-ブチルアクリレート(日本触媒製)の配合量を99.93gに変更し、グリシジルメタクリレート(三菱ガス化学社製)の配合量を0.07gに変更し、かつラウリルメルカプタン(和光純薬社製)0.03gに変更したこと以外は合成例12と同様にして、グリシジル基を少なくとも2個有する硬化性化合物としてのポリ(グリシジルメタクリレート／*n*-ブチルアクリレート)共重合体(B12)(ポリスチレン換算数平均分子量200000、エポキシ当量66000)のトルエン／エタノール溶液を得た。

[0214] (合成例17)

HDI-フルオレンメタノール付加体(C2)の合成

攪拌機、冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備える反応器に、モレキュラーシーブス3Aにより一昼夜乾燥されたトルエン40gを加え、該トルエンに9-フルオレンメタノール(東京化成工業社製)10gを溶解し、1,6-キサメチレンジイソシアネート(東京化成社製)4.28gを滴下した。その後、窒素雰囲気下、80℃で5時間攪拌した。その後、エバポレーターによりトルエンを除去し、塩基増殖剤としてのHDI-フルオレンメタノール付加体(C2)を得た。

[0215] (官能基当量の評価方法)

実施例及び比較例で用いた硬化性化合物(B)の官能基当量を以下の評価方法に

より求めた。結果を下記の表1～3に示した。複数の硬化性化合物(B)を用いた場合の官能基当量は平均官能基当量を示す。

[0216] 官能基がエポキシ基の場合、硬化性化合物(B)の官能基当量を、JIS K 7236の方法に準じて求めた。

[0217] 官能基が(メタ)アクリロイル基の場合、ヨウ素の原子量(126.9)を、JIS K 0070に準じて求められたヨウ素価(mgI/g)で除算した後、1000倍して、上記官能基当量を求めた。

[0218] 官能基がイソシアネート基の場合、イソシアネート基の化学式量(42.02)を、JIS K 7301に準じて求めたイソシアネート基含有率で除算して、上記官能基当量を求めた。

[0219] 官能基が酸無水物基の場合、まず、エタノールによりエステル化反応を進行させ、これと同時に酸を発生させた後、JIS K 0070に準じて酸価(mgKOH/g)を求める。KOHの式量56.11を、求められた上記酸価で除算した後、1000倍して、上記官能基当量を求めた。

[0220] 官能基がアルコキシシリル基の場合、ケイ素原子の原子量28を、元素分析により測定された硬化性化合物(B)中に含まれるケイ素の含有量(重量%)で除算した後、100倍して、上記官能基当量を求めた。

[0221] 上述の硬化性化合物(B)を得る合成例において、官能基が合成中に消費されない場合、仕込み比より、下記式により上記官能基当量を求めた。

[0222] 官能基当量 = (原料仕込み合計量) / $\sum \{ (\text{官能基を有する原料}n\text{の仕込み量}) \times (\text{官能基を有する原料}n\text{の官能基数}) / (\text{官能基を有する原料}n\text{の分子量}) \}$

[0223] ここで、(官能基を有する原料nの仕込み量)、(官能基を有する原料nの官能基数)及び(官能基を有する原料nの分子量)はそれぞれ、官能基を有する原料をn種類用いたときの、n番目の原料に相当する仕込み量、官能基数及び分子量を示し、

$\sum \{ (\text{官能基を有する原料}n\text{の仕込み量}) \times (\text{官能基を有する原料}n\text{の官能基数}) / (\text{官能基を有する原料}n\text{の分子量}) \}$ は、1番目からn番目までの官能基を有する原料に対して(官能基を有する原料nの仕込み量) × (官能基を有する原料nの官能基数) / (官能基を有する原料nの分子量)を求めることにより得られた値の総和を表す。

[0224] ただし、用いる官能基を有する原料が1種類で、その官能基数が1の場合、上記式の変形により、上記官能基当量は、下記式により表される。

[0225] 官能基当量 = $100 \times [\text{官能基を有する原料の数平均分子量}] / [\text{官能基を有する原料の仕込み量(重量\%)}]$

[0226] (実施例1)

上記光塩基発生剤(A1)60重量部と、(メタ)アクリロイル基を少なくとも2個有する硬化性化合物である(メタ)アクリル樹脂(B1)としてのアロニックスM8030(東亜合成社製)100重量部とを、希釈剤としてのエタノール40重量部で希釈することにより、光硬化性組成物を得た。

[0227] (実施例2)

上記光塩基発生剤(A1)15重量部と、上記イソシアネート基を少なくとも2個有する硬化性化合物である上記イソシアネート基含有化合物(B2)としてのウレタンプレポリマー100重量部とを、トルエン50重量部で希釈することにより、光硬化性組成物を得た。

[0228] (実施例3)

上記光塩基発生剤(A1)130重量部と、酸無水物基を少なくとも2個有する硬化性化合物である酸無水物基含有化合物(B3)としてのリカシッドMTA15(新日本理化学社製)100重量部とを、希釈剤としてのN-メチルピロリドン100重量部で希釈することにより、光硬化性組成物を得た。

[0229] (実施例4)

上記光塩基発生剤(A1)30重量部と、上記アルコキシシリル基を少なくとも2個有する硬化性化合物であるアルコキシシリル基含有化合物(B4)としてのアルコキシシリル基含有樹脂(ポリスチレン換算数平均分子量約9000)100重量部含むトルエン／エタノール溶液とを混合し、光硬化性組成物を得た。

[0230] (実施例5)

上記光塩基発生剤(A1)150重量部と、エポキシ基を少なくとも2個有する硬化性化合物であるエポキシ樹脂(B5)としてのビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)100重量部とを、希釈剤としてのエタノール100

重量部で希釈することにより、光硬化性組成物を得た。

[0231] (実施例6)

上記光塩基発生剤(A1)150重量部と、エポキシ基を少なくとも2個有する硬化性化合物であるエポキシ樹脂(B6)としてのノボラック系型エポキシ樹脂エピコート152(ジャパンエポキシレジン社製)100重量部とを、希釈剤としてのエタノール100重量部で希釈することにより、光硬化性組成物を得た。

[0232] (実施例7)

上記光塩基発生剤(A1)150重量部と、エポキシ基を少なくとも2個有する硬化性化合物であるエポキシ樹脂(B7)としてのグリシジルアミン系エポキシ樹脂エピコート1031S(ジャパンエポキシレジン社製)100重量部とを、希釈剤としてのエタノール50重量部及びトルエン50重量部で希釈することにより、光硬化性組成物を得た。

[0233] (実施例8)

上記光塩基発生剤(A1)を、上記光塩基発生剤(A2)に代えたこと以外は実施例5と同様にして、光硬化性組成物を得た。

[0234] (実施例9)

上記光塩基発生剤(A1)150重量部を、上記光塩基発生剤(A3)20重量部に代えたこと以外は実施例5と同様にして、光硬化性組成物を得た。

[0235] (実施例10)

上記光塩基発生剤(A1)75重量部と、エポキシ基を少なくとも2個有する硬化性化合物であるエポキシ樹脂(B5)としてのビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)100重量部と、塩基増殖剤としての上記式(14)で表される化合物Flu4(C1)75重量部とを混合することにより、光硬化性組成物を得た。

[0236] (実施例11)

上記光塩基発生剤(A1)150重量部と、エポキシ基を少なくとも2個有する硬化性化合物であるエポキシ樹脂(B5)としてのビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)100重量部と、光増感剤としてのジエチルチオキサントン(D1)5重量部とを混合することにより、光硬化性組成物を得た。

[0237] (比較例1)

上記光塩基発生剤(A1)を合成例4で得られたカルバモイルイミノオキシ系化合物に代えたこと以外は実施例5と同様にして、光硬化性組成物を得た。

[0238] (実施例12～25)

光塩基発生剤(A)及び硬化性化合物(B)の種類及び配合量を下記の表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、光硬化性組成物を得た。

[0239] (実施例26～30)

光塩基発生剤(A)及び硬化性化合物(B)の種類及び配合量を下記の表3に示すように変更したこと、並びに下記の表3に示す塩基増殖剤(C)を下記の表3に示す割合でさらに配合したこと以外は実施例1と同様にして、光硬化性組成物を得た。

[0240] (実施例31～37)

光塩基発生剤(A)及び硬化性化合物(B)の種類及び配合量を下記の表3に示すように変更したこと、並びに下記の表3に示す光増感剤(D)を下記の表3に示す割合でさらに配合したこと以外は実施例1と同様にして、光硬化性組成物を得た。

[0241] (比較例2)

上記光塩基発生剤(A1)60重量部を、上記光塩基発生剤(A6)20重量部に代えたこと、並びに硬化性化合物としての(メタ)アクリル樹脂(B1)100重量部をポリイミド前駆体(リカコートSN-20、新日本理化社製)100重量部に代えたこと以外は実施例1と同様にして、光硬化性組成物を得た。

[0242] (評価)

(1) タックフリー照射エネルギー

得られた各光硬化性組成物をガラス板上に、乾燥後の膜厚がおよそ $50\mu\text{m}$ となるように塗布し、 120°C のオーブンで15分間乾燥して希釈剤を揮発させ、光硬化性組成物の塗膜を得た。得られた塗膜に上方から高圧水銀灯で 365nm の光を照度 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ で照射した。光照射を開始してから、塗膜を指で触れた時にタックが感じられなくなるまでの照射時間を測定し、照度と照射時間との積より、照射エネルギーを算出した。

[0243] (2) 剪断接着力及び剥離接着力

JIS Z6850に準じ、長さ150mm×幅30mm×厚さ2mmの亚克力板の表面をエタノールで脱脂乾燥させ、その亚克力板の表面に光硬化性組成物を50 μ mの厚みとなるように塗布した。亚克力板上の光硬化性組成物を120℃のオーブン内で15分間乾燥し、希釈剤を揮発させた。しかる後、光硬化性組成物上に、別途用意した別の上記亚克力板を貼り合わせ、接合体を得た。次に、300～370nmの波長領域において、光照射量が365nmの波長の光で強度10mW/cm²及び照射時間60秒となるように、上記接合体の接合面に光を照射した。

[0244] 光の照射後、引っ張り試験機を用いて、引っ張り速度10mm/分の条件で、上記接合体の剪断破壊強さ及び剥離破壊強さを測定した。接着面積を測定した後、得られた剪断破壊強さを接着面積で除算して、剪断接着力を求めた。また、剥離部位の剥離している幅方向の寸法を求め、剥離破壊強さを剥離している幅方向の寸法で除算して、剥離接着力を求めた。

[0245] 同様の試験を、亚克力板に代えてガラス板(長さ150mm×巾30mm×厚さ8mm)を用いて行った。

[0246] (3) 基盤目テープ試験

得られた光硬化性組成物をエタノールで表面を脱脂乾燥させた亚克力板上に、乾燥後の膜厚がおおよそ50 μ mとなるように塗布した。亚克力板上の光硬化性組成物を120℃のオーブン内で15分間乾燥し、希釈剤を揮発させ、光硬化性組成物の塗膜を得た。得られた塗膜の上から、高圧水銀灯を用いて、365nmの光を強度10mw/cm²の条件で60秒間、光照射した。しかる後、JIS K 5400に準じて基盤目テープ試験を行い、評価点数を記録した。なお、評価点数が高いほど、塗膜の亚克力板への密着性が高いことを示す。

[0247] 結果を下記表1～3に示す。

[0248] [表1]

		実施例											比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合成分 (重量部)	光増感剤 (A)	60	15	130	30	150	150	150	150	20	75	150	1
	光増感剤 (A1)												
	光増感剤 (A2)												
	光増感剤 (A3)												
	光増感剤 (A4)												
	光増感剤 (A5)												
	光増感剤 (A6)												
	光増感剤 (A7)												
その他光増感剤	光増感剤 (A8)												
	カルバモイルイミノオキシ系化合物												
	(メタ) アクリル樹脂 (B1)	100											150
	イソシアネート基含有化合物 (B2)		100										
	酸無水物基含有化合物 (B3)			100									
	アルコキシシリル基含有化合物 (B4)				100								
	エポキシ樹脂 (B5)					100			100	100	100	100	100
	エポキシ樹脂 (B6)						100						
硬化性化合物 (B)	エポキシ樹脂 (B7)							100					
	ポリ(グリシジルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート) 重合体 (B8)												
	ポリ(グリシジルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート) 重合体 (B9)												
	ポリ(グリシジルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート) 重合体 (B10)												
	ポリ(グリシジルメタクリレート) (B11)												
	ポリ(グリシジルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート) 重合体 (B12)												
	イソホロンジイソシアネート (B13)												
	ポリイミド前駆体												
塩基増殖剤 (C)	Flu4 (C1)										75		
	HD I-フルオレンメタノール付加体 (C2)												
	ジエチルチオキサンテン (D1)											5	
	9,10-ジブチルアントラセン (D2)												
光増感剤 (D)	ペンゾフェノン (D3)												
	塩基性化合物 (a2) の塩基性官能基/硬化性化合物 (B) の硬化性官能基	0.58	1.92	1.01	3.65	0.91	0.85	0.94	0.79	0.22	0.46	0.91	1.72
	硬化性化合物 (B) の官能基当量	300	4000	242	3800	190	178	195	190	190	190	190	190
	タックフリー照射エネルギー	400	500	500	600	500	400	550	600	400	300	250	10000以上
評価	剪断接着力	12	15	10	8	16	19	17	15	14	18	19	0.01以下
	剥離接着力	15	16	9	6	14	16	14	16	17	18	18	0.01以下
	剥離接着力	0.9	1.2	0.7	0.8	0.4	0.5	0.9	0.8	0.7	0.6	0.8	0.01以下
	ガラス板	0.7	1.6	0.6	0.8	0.5	0.6	0.7	0.6	0.8	0.8	0.7	0.01以下
基板目デューブ試験		7	7	6	4	5	5	6	3	4	5	5	0

[0249] [表2]

		実施例																	
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25				
配合成分(重量部)	光塩基発生剤 (A)																		
	光塩基発生剤 (A 1)																		
	光塩基発生剤 (A 2)																		
	光塩基発生剤 (A 3)																		
	光塩基発生剤 (A 4)																		
	光塩基発生剤 (A 5)	10																	
	光塩基発生剤 (A 6)		10																
	光塩基発生剤 (A 7)																		
その他光塩基発生剤	光塩基発生剤 (A 8)																		
	カルバモイルミノキシ系化合物																		
	(メタ) アクリル樹脂 (B 1)																		
	アロニックス M 8030																		
	イソシアネート基含有化合物 (B 2)																		
	ウレタンプレポリマー																		
	酸無水物基含有化合物 (B 3)																		
	リカシッド MTA 15																		
硬化性化合物 (B)	アルコキシシリル基含有化合物 (B 4)																		
	エポキシ樹脂 (B 5)	100	100	100	100	100													
	エポキシ樹脂 (B 6)																		
	エポキシ樹脂 (B 7)																		
	エポキシ樹脂 (B 8)																		
	ポリ(グリジリジメタクリレート/n-ブチルアクリレート) 共重合体 (B9)																		
	ポリ(グリジリジメタクリレート/n-ブチルアクリレート) 共重合体 (B10)																		
	ポリ(グリジリジメタクリレート) (B 11)																		
その他硬化性化合物	ポリ(グリジリジメタクリレート/n-ブチルアクリレート) 共重合体 (B12)																		
	イソホロンジイソシアネート (B 13)																		
	ポリイミド前駆体																		
	Flu 4 (C 1)																		
	HD I-フルオレンメタノール付加体 (C 2)																		
	ジエチルチオキサンテン (D 1)																		
	9, 10-ジブチルアントラセン (D 2)																		
	ベンゾフェノン (D 3)																		
評価	塩基性化合物 (a 2) の塩基性官能基/硬化性化合物 (B) の硬化性官能基	0.05	0.06	0.06	0.51	0.60	0.79	1.19	0.004	3.34	2.00	1.88	0.40	1.84	0.31				
	硬化性化合物 (B) の官能基当量	190	190	190	190	190	284	284	284	8000	8000	45000	142	66000	111				
	タックフリー照射エネルギー	800	800	700	400	700	200	200	10000	200	300	500	200	400	500				
	剪断接着力																		
	ガラス板	13	14	14	19	16	19	23	0.6	2.4	14	17	4.1	2.6	7				
	剥離接着力																		
	ガラス板	14	14	16	22	14	14	21	0.8	3.1	15	17	3.9	2.4	4				
	剥離接着力	0.8	0.9	0.8	1.3	0.9	1.8	1.6	0.4	0.7	1.2	2.1	0.6	1.3	0.3				
基盤目テーパー試験	ガラス板	0.5	0.9	0.9	1.6	0.7	1.4	1.7	0.3	0.5	1.6	2.3	0.8	1.1	0.4				
	基盤目テーパー試験	6	7	6	7	6	7	7	4	5	7	7	3	4	2				

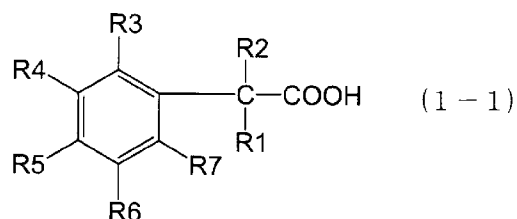
[0250] [表3]

請求の範囲

- [1] 下記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)と塩基性化合物(a2)との塩である光塩基発生剤(A)と、

エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基を一分子中に少なくとも2個有する硬化性化合物(B)とを含むことを特徴とする、光硬化性組成物。

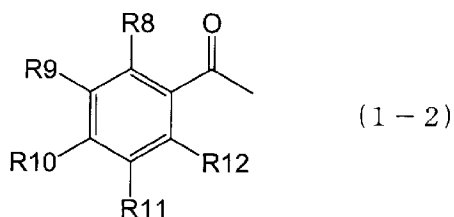
[化1]



上記式(1-1)中、R1～R7はそれぞれ水素又は有機基を示す。R1～R7は同一であつてもよく、異なつていてもよい。R1～R7の内の2つが、互いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

- [2] 前記式(1-1)中のR3～R7の内の1つが、下記式(1-2)で表される有機基である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

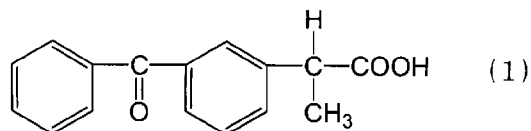
[化2]



前記式(1-2)中、R8～R12はそれぞれ水素又は有機基を示す。R8～R12は同一であつてもよく、異なつていてもよい。R8～R12の内の2つが、互いに結合し、環状構造を形成していてもよい。

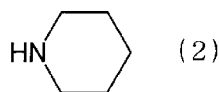
- [3] 前記式(1-1)中のR1がメチル基である、請求項1又は2に記載の光硬化性組成物。
- [4] 前記式(1-1)で表されるカルボン酸(a1-1)が、下記式(1)で表されるカルボン酸(a1)である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[化3]



- [5] 前記硬化性化合物(B)が、エポキシ基を一分子中に少なくとも2つ有する硬化性化合物であって、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂及びグリシジリアミン系エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [6] 前記硬化性化合物(B)が、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーである、請求項1～4のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [7] 前記塩基性化合物(a2)がアミンである、請求項1～6のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [8] 前記アミンが、一分子中にアミノ基を少なくとも2個有する、請求項7に記載の光硬化性組成物。
- [9] 前記アミンが、下記式(2)～(7)の内のいずれかで表されるアミンである、請求項7に記載の光硬化性組成物。

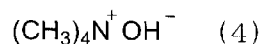
[化4]



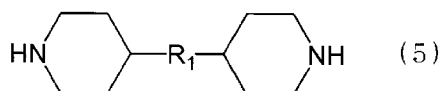
[化5]



[化6]

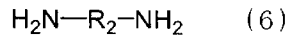


[化7]



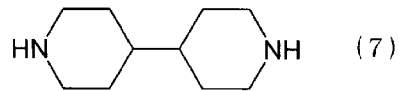
上記式(5)中、 R_1 は炭素数1～10のアルキレン基を示す。

[化8]



上記式(6)中、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基を示す。

[化9]



- [10] 塩基増殖剤(C)を更に含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [11] 光増感剤(D)を更に含むことを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [12] 前記エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基と、前記塩基性化合物(a2)の塩基性官能基とのモル比が、1:0.01～1:2の範囲内にある、請求項1～11のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [13] 前記硬化性化合物(B)の数平均分子量を、前記エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基及びアルコキシシリル基から選ばれる官能基の数で除算した値(数平均分子量／官能基の数)が、170～50000の範囲内にある、請求項1～12のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/00(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/16, C08F2/00-60, C08G18/00-87, C08G59/00-72, C08F14/00-34/04, C09K3/00, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-101685 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 April, 2007 (19.04.07), Claims 1 to 14; Par. Nos. [0052], [0080], [0083] (Family: none)	1-4, 7-13 5, 6
Y	JP 2006-282657 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 October, 2006 (19.10.06), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0056] to [0064] & WO 2006/095670 A1 & KR 10-2007-0113218 A & CN 101137620 A	5, 6
A	JP 2007-77382 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 March, 2007 (29.03.07), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0011], [0019] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2008 (18.10.08)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2008 (28.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-152548 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-13
A	JP 2002-265531 A (Kunihiro ICHIMURA), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims 1 to 14 (Family: none)	1-13
A	JP 10-251615 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-13
P,A	JP 2008-1857 A (Three Bond Co., Ltd.), 10 January, 2008 (10.01.08), Claims 1 to 19 & WO 2008/001637 A1	1-13
P,A	WO 2008/072651 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 19 June, 2008 (19.06.08), Claims 1 to 19 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L33/00(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L 1/00-101/16, C08F 2/00-60, C08G18/00-87, C08G59/00-72, C08F 14/00-34/04, C09K 3/00, G03F 7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2007-101685 A（大日本印刷株式会社） 2007.04.19, 請求項 1 - 1 4, 【0 0 5 2】, 【0 0 8 0】, 【0 0 8 3】 (ファミリーなし)	1-4, 7-13 5, 6
Y	JP 2006-282657 A（積水化学工業株式会社） 2006.10.19, 請求項 1 - 9, 【0 0 5 6】 - 【0 0 6 4】 & WO 2006/095670 A1 & KR 10-2007-0113218 A & CN 101137620 A	5, 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2007-77382 A (日立化成工業株式会社) 2007.03.29, 請求項 1 - 9, 【0011】, 【0019】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-152548 A (東洋インキ製造株式会社) 1998.06.09, 請求項 1 - 5 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-265531 A (市村 國宏) 2002.09.18, 請求項 1 - 14 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-251615 A (東洋インキ製造株式会社) 1998.09.22, 請求項 1 - 5 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2008-1857 A (株式会社スリーボンド) 2008.01.10, 請求項 1 - 19 & WO 2008/001637 A1	1-13
P, A	WO 2008/072651 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.06.19, 請求の範囲 1 - 19 (ファミリーなし)	1-13