

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4272156号  
(P4272156)

(45) 発行日 平成21年6月3日(2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 222/40	(2006.01) C08F 222/40
C08F 2/00	(2006.01) C08F 2/00 C
C08F 2/50	(2006.01) C08F 2/50
C09D 4/00	(2006.01) C09D 4/00
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-527574 (P2004-527574)
(86) (22) 出願日	平成15年6月17日(2003.6.17)
(65) 公表番号	特表2005-535745 (P2005-535745A)
(43) 公表日	平成17年11月24日(2005.11.24)
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/019136
(87) 国際公開番号	W02004/014970
(87) 国際公開日	平成16年2月19日(2004.2.19)
審査請求日	平成18年6月5日(2006.6.5)
(31) 優先権主張番号	10/214,619
(32) 優先日	平成14年8月8日(2002.8.8)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国 55133-3427 ミネソタ州、セントポール、スリーエム センター ポスト オフィス ボックス 33427
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

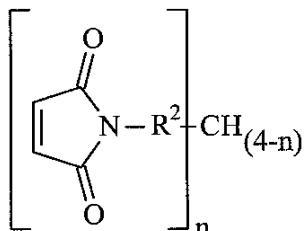
(54) 【発明の名称】マレイド誘導体を含有する光硬化性組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つのフリーラジカル重合可能材料、  
 少なくとも 1 つのベンゾフェノン誘導体、  
 少なくとも 1 つのアシルホスフィンオキシド、および  
 式、

## 【化 1】



10

(式中、

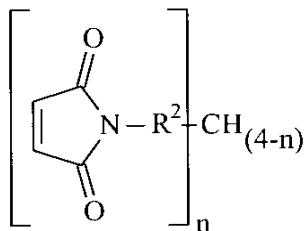
各 R<sup>2</sup> は独立に、二価の有機基または共有結合を表し、  
 n は 1、2、または 3 である。) を有する少なくとも 1 つのマレイミド

20

を含み、前記ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドの合計量が前記フリーラジカル重合可能材料、ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドの合計量を基準として0.01~20質量%である光硬化性組成物。

**【請求項2】**

基材を提供するステップと、  
少なくとも1つのフリーラジカル重合可能材料、  
少なくとも1つのベンゾフェノン誘導体、  
少なくとも1つのアシルホスフィンオキシド、および  
式、  
【化2】



10

20

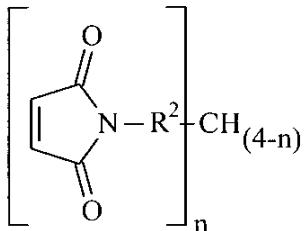
(式中、各R<sup>2</sup>は独立に、二価の有機基または共有結合を表し、nは1、2、または3である。)を有する少なくとも1つのマレイミドを含み、前記ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドの合計量が前記フリーラジカル重合可能材料、ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドの合計量を基準として0.01~20質量%である光硬化性組成物を提供するステップと、

前記光硬化性組成物を前記基材に塗布するステップと、  
を含む、光硬化性組成物を基材に塗布する方法。

30

**【請求項3】**

少なくとも1つのフリーラジカル重合可能材料、  
少なくとも1つのベンゾフェノン誘導体、  
少なくとも1つのアシルホスフィンオキシド、および  
式、  
【化3】



40

(式中、各R<sup>2</sup>は独立に、二価の有機基または共有結合を表し、nは1、2、または3である。)を有する少なくとも1つのマレイミドを含み、前記ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドの合

50

計量が前記フリーラジカル重合可能材料、ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドの合計量を基準として0.01~20質量%である光硬化性組成物の反応生成物をその上有する基材を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光硬化性組成物に関する。一実施態様では、本発明はインクジェットプリンタを使用して印刷できる光硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、産業界において、コーティングおよび印刷工程で（例えば保護仕上塗装またはインクとして）使用されてもよい光硬化性材料を開発する努力がある。

10

【0003】

光硬化性材料は、典型的に1つ以上の重合可能材料（例えばフリーラジカル重合可能なモノマーおよび／またはオリゴマーの混合物）および1つ以上の光重合開始剤を含有する。

【0004】

典型的に光硬化性材料を使用する工程の生産性（すなわち速度）は、少なくとも部分的には、光硬化性材料の所望の硬化（すなわち重合および／または架橋）度を達成するのに必要な化学線（すなわちスペクトルの紫外線または可視光領域に少なくとも1つの波長を有する放射線）の量に左右される。不十分な硬化は、材料（例えば印刷画像）の不適切な表面硬化、および／または層厚み全体の硬化不良（すなわち全体硬化不良）もたらすかもしれません、それは印刷される基材上への硬化材料の接着不良、および／または取り扱い問題を引き起こすかも知れない。典型的な商業印刷工程の性質と光吸収性着色剤の存在のために、典型的に硬化速度および全貫硬化は、光硬化性インクの調合および使用において重要な変数である。

20

【0005】

光硬化性インクは、典型的に着色剤を光硬化性組成物に含めて調合される。光硬化性インクは、従来のインクに優る利点を提供するかもしれない。例えば光硬化性インクを使用して印刷された未硬化インク画像は、典型的に化学線への曝露によって永続的に（すなわち固定）できる。典型的に画像の固定直後に、損傷（例えばスミアリングによる）リスクなしに取り扱いできる。不十分なおよび／または遅い硬化の問題は、光硬化性材料が多孔性材料（例えば織布または不織布）に塗布される際に、特に厄介かもしれない。このような場合、光硬化性材料の多孔性材料内への浸透は、光硬化性材料の比較的厚い層、および／または光硬化性材料の厚み全体を硬化するのに利用できる化学線量の減衰をもたらすかもしれない。これらの問題は、光硬化性材料がインクである場合により顕著であるかもしれない。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって化学線に曝露されると迅速に硬化するインクをはじめとする、光硬化性材料に対する継続的な必要性がある。

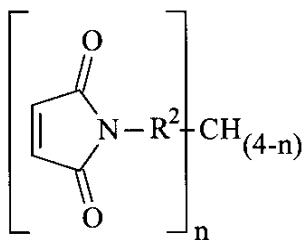
40

【課題を解決するための手段】

【0007】

一態様では、本発明は、  
少なくとも1つのフリーラジカル重合可能材料、  
少なくとも1つのベンゾフェノン誘導体、  
少なくとも1つのアシルホスフィンオキシド、および  
式、

## 【化1】



10

(式中、

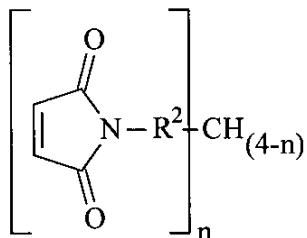
各  $\text{R}^2$  は独立に、二価の有機基または共有結合を表し、  
 $n$  は 1、2、または 3 である。) を有する少なくとも 1 つのマレイミドと  
 を含む、光硬化性組成物を提供する。

## 【0008】

一態様では、本発明は、  
 基材を提供するステップと、  
 少なくとも 1 つのフリーラジカル重合可能材料、  
 少なくとも 1 つのベンゾフェノン誘導体、  
 少なくとも 1 つのアシルホスフィンオキシド、および  
 式、

20

## 【化2】



30

(式中、

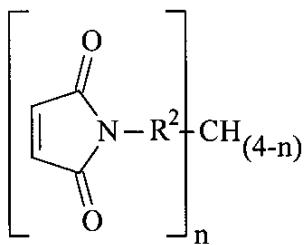
各  $\text{R}^2$  は独立に、二価の有機基または共有結合を表し、  
 $n$  は 1、2、または 3 である。) を有する少なくとも 1 つのマレイミドと  
 を含む光硬化性組成物を提供するステップと、  
 光硬化性組成物を基材に塗布するステップと、  
 を含む、基材に光硬化性組成物を塗布する方法を提供する。

## 【0009】

40

本発明の別の態様では、物品は、  
 少なくとも 1 つのフリーラジカル重合可能材料、  
 少なくとも 1 つのベンゾフェノン誘導体、  
 少なくとも 1 つのアシルホスフィンオキシド、および  
 式、

## 【化3】



10

(式中、

各  $\text{R}^2$  は独立に、二価の有機基または共有結合を表し、  
 $n$  は 1、2、または 3 である。) を有する少なくとも 1 つのマレイミド  
 を含む光硬化性組成物の反応生成物をその上に有する基材を含む。

## 【0010】

本発明のいくつかの実施態様では、光硬化性組成物は少なくとも 1 つの着色剤をさらに含有する。

## 【0011】

本発明のいくつかの実施態様では、光硬化性組成物はインクジェット印刷用途のために有用である。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明の光硬化性組成物は、典型的に少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つ以上の混合物のフリーラジカル重合可能材料を含み、フリーラジカル重合可能材料の具体的な選択は、求められる具体的な特性（すなわち硬度、韌性、可撓性）によって決定される。

## 【0013】

典型的に本発明の光硬化性組成物中に存在するフリーラジカル重合可能材料の総量は、光硬化性組成物総質量を基準にして 25 質量% ~ 98 質量% のフリーラジカル重合可能材料の範囲であるが、その他の量を使用しても良い。好ましくはフリーラジカル重合可能材料の総量は、光硬化性組成物総質量を基準にして 30 質量% ~ 95 質量%、より好ましくは 50 質量% ~ 90 質量% の範囲である。

30

## 【0014】

フリーラジカル重合可能材料としては、例えばフリーラジカル重合可能なモノマーおよび / またはオリゴマーが挙げられ、そのどちらかまたは双方が単官能性または多官能性でも良い。本発明の実施において使用するのに適したフリーラジカル重合可能材料は技術分野で周知であり、例えば米国特許第 5,395,863 号明細書（バーンズ（Burns）ら）、および同第 5,275,646 号明細書（ハッド（Hudd）ら）、および 2002 年 7 月 4 日に公開された米国特許公報番号第 2002/0086914 A1 号（リー（Lee）ら）で述べられたものなどが挙げられる。

40

## 【0015】

例示的なフリーラジカル重合可能モノマーとしては、スチレンおよび置換スチレン（例えば -メチルスチレン）、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、ビニルエーテル（例えばブチルビニルエーテル）、N-ビニル化合物（例えば N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム）、アクリルアミドおよび置換アクリルアミド（例えば N,N-ジアルキルアクリルアミド）、およびアクリレートおよび / またはメタクリレート（すなわちここで集合的に（メタ）アクリレートと称されるもの）（例えばイソオクチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエトキシレート（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレート、2-エ

50

チルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシド、-エポキシド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、無水マレイン酸、イタコン酸、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-ビニルカプロラクタム、ステアリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ官能性ポリカプロラクトンエステル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリートルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリートルテトラ(メタ)アクリレート、およびネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート)が挙げられる。

## 【0016】

例示的な市販のフリーラジカル重合可能オリゴマーとしては、ジョージア州スマーナのUBCケミカルズ(UCB Chemicals(Smyrna, Georgia))から商品名「EBECRYL」の下に入手できるアクリル化オリゴマー(例えば「EBECRYL 220」、「EBECRYL 80」、「EBECRYL 230」、「EBECRYL 244」、「EBECRYL 284」、「EBECRYL 8402」、「EBECRYL 5129」、「EBECRYL 4833」、「EBECRYL 4835」、または「EBECRYL 8301」)、およびペンシルベニア州エクストンのサートマー社(Sartomer Company(Exton, Pennsylvania))から入手できるアクリル化オリゴマー(例えば商品名「CN501」、「CN502」、「CN550」、または「CN551」を有するアクリル化オリゴマー)が挙げられる。

## 【0017】

好ましくはフリーラジカル重合可能な多官能性モノマーおよびオリゴマーは、二または三官能性であり、好ましくは本発明の光硬化性組成物中に、光硬化性組成物総質量を基準にして1質量%~70質量%の範囲の量、より好ましくは10質量%~60質量%の範囲の量で存在する。

## 【0018】

本発明の光硬化性組成物は、典型的に少なくとも1つのベンゾフェノン誘導体(すなわちベンゾフェノン骨組構造を有する化合物)を含む。ベンゾフェノン誘導体およびそれらの製造方法は技術分野で周知であり、例えば米国特許第6,207,727号明細書(ベック(Beck)ら)で述べられている。

## 【0019】

例示的なベンゾフェノン誘導体としては、対称性ベンゾフェノン(例えばベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジフェニルベンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン)、非対称性ベンゾフェノン(例えばクロロベンゾフェノン、エチルベンゾフェノン、ベンゾイルベンゾフェノン、プロモベンゾフェノン)、およびフリーラジカル重合可能ベンゾフェノン(例えばアクリロキシエトキシベンゾフェノン)が挙げられる。ベンゾフェノンそれ自体は安価であり、経費が要素である場合に好ましいかもしれない。重合可能ベンゾフェノンは、残留臭気または揮発分が懸念される場合に有用かもしれない。それらが硬化中に組成物中に共有結合性に組み込まれる用途で好ましいかもしれない。

10

20

30

40

50

い。

**【0020】**

多くのベンゾフェノン誘導体は、例えばウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッヂケミカル社 (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)) またはサートマー社 (Sartomer Company)などの供給メーカーから容易に入手できる。

**【0021】**

本発明の光硬化性組成物は、典型的に少なくとも1つのアシルホスフィンオキシドを含む。アシルホスフィンオキシドおよびそれらの製造方法は技術分野で周知であり、例えば米国特許第4,710,523号明細書(レクトケン (Lechtken) ら)で述べられている。

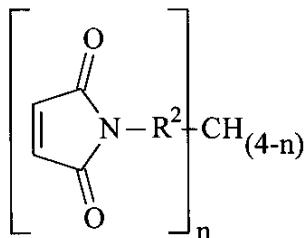
**【0022】**

例示的なアシルホスフィンオキシドとしては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(例えばニュージャージー州マウントオリーブのBASFコーポレーション(BASF Corporation (Mount Olive, New Jersey))から商品名「LUCIRIN TPO」の下に入手できる)、およびビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(例えばニューヨーク州タリー・タウンのチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, New York))から商品名「IRGACURE 819」の下に入手できる)が挙げられる。

**【0023】**

本発明の光硬化性組成物は、典型的に式、

**【化4】**



(式中、

各R<sup>2</sup>は独立に、二価の有機基または共有結合を表し、

nは1、2、または3である。)を有する少なくとも1つのマレイミドを含む。

**【0024】**

例示的な二価の基としては、置換または非置換アルキレン(例えば1~18個の炭素原子を有するアルキレン)、置換または非置換アリーレン(例えば6~18個の炭素原子を有するアリーレン)、置換または非置換アラルキレン(例えば約7~約19個の炭素原子を有するアラルキレン)、および置換または非置換アルカリレン(例えば7~19個の炭素原子を有するアルカリレン)が挙げられる。二価の基(例えばn=2または3の場合)は独立に、二価の基に付着するおよび/またはその骨組み内の1つ以上の追加的な基(例えばアルキル、ハロ、オキソ、チア、オキサ、アザ、ヒドロキシ、アルコキシ、チオアルコキシ、アシルオキシ)によって置換されていても良い。二価の基は、直鎖または分枝鎖であっても良く、および/または不飽和(例えば環および/またはC=C結合を含有する)であっても良い。

**【0025】**

例示的なマレイミドとしては、脂肪族マレイミド(例えばN-メチルマレイミド、N-

10

20

30

40

50

エチルマレイミド、N - プロピルマレイミド、N - n - ブチルマレイミド、N - t e r t - ブチルマレイミド、N - ペンチルマレイミド、N - ヘキシルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、2 - マレイミドエチルエチルカーボネート、または2 - マレイミドエチルイソプロピルカーボネート)、脂環式マレイミド(例えばN - シクロヘキシルマレイミド)、芳香族マレイミド(例えばN - 2 - メチルフェニルマレイミド、N - (2 - エチルフェニル)マレイミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル)マレイミド)、脂肪族ビスマレイミド(例えばN, N' - メチレンビスマレイミド、N, N' - エチレンビスマレイミド、N, N' - トリメチレンビスマレイミド、N, N' - ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N' - ドデカメチレンビスマレイミド、テトラエチレングリコール - ビス(3 - マレイミドプロピル)エーテル、およびビス(2 - マレイミドエチル)カーボネート)、脂環式ビスマレイミド(例えば1, 4 - ビスマレイミドシクロヘキサンおよびイソホロンビスウレタンビス(N - エチルマレイミド))、芳香族ビスマレイミド(例えば1, 1' - (メチレンジ - 4, 1 - フェニレン)ビスマレイミド、N, N' - (4, 4' - ジフェニルオキシ)ビスマレイミド、N, N' - p - フェニレンビスマレイミド、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、N, N' - 2, 4 - トリレンビスマレイミド、N, N' - 2, 6 - トリレンビスマレイミド、N, N' - [4, 4' - ビス(3, 5 - ジメチルフェニル)メタン]ビスマレイミド、N, N' - [4, 4' - ビス(3, 5 - ジエチルフェニル)メタン]ビスマレイミド)が挙げられる。  
10

## 【0026】

本発明のいくつかの実施態様(例えばインクジェット印刷可能な組成物などの例えは低粘度組成物)では、マレイミドは好ましくは非ポリマーであり、および/またはモル当たり1000g未満の分子量を有する。  
20

## 【0027】

ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドは、好ましくはそれらが光硬化性組成物中で可溶性であるように、そして化学線不在下で光硬化性組成物のその他の構成要素と実質的に反応性でないよう選択される。

## 【0028】

典型的にベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドを合わせた量は、存在する重合可能材料、ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドを合わせた質量を基準にして0.01~20質量%の範囲、好ましくは3~12質量%の範囲、より好ましくは4~10質量%の範囲である。ベンゾフェノン誘導体およびアシルホスフィンオキシドの量は、上述の限界内に入るあらゆる量であっても良いが、好ましくはベンゾフェノン誘導体とアシルホスフィンオキシドとの質量比は、1:5~10:1の範囲である。より好ましくはベンゾフェノン誘導体とアシルホスフィンオキシドの質量比は、1:3~5:1の範囲である。  
30

## 【0029】

同様に、マレイミドは上述の限界内に入るあらゆる量であっても良いが、好ましくはマレイミドの量は、存在する重合可能材料、ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィンオキシド、およびマレイミドを合わせた質量を基準にして0.01質量%~5質量%の範囲、より好ましくは0.5質量%~2.5質量%の範囲、より好ましくは0.8質量%~2質量%の範囲である。  
40

## 【0030】

硬化速度を改善するために、本発明の光硬化性組成物中に、増感剤、助重合開始剤、およびアミン共力剤を任意に含めることができる。例としては、イソプロピルチオキサン、エチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-エチルヘキシルジメチルアミノベンゾエート、およびジメチルアミノエチルメタクリレートが挙げられる。

## 【0031】

本発明の光硬化性組成物は、任意に1つ以上の着色剤を含んでも良い。有用な着色剤としては、単独またはあらゆる組み合わせで使用しても良い、染料および顔料が挙げられる。有用な染料および顔料はあらゆる色であっても良く、例えば米国特許第6,294,50

92号明細書(ヘルマン(Herrmann)ら)、および同第6,114,406号明細書(カイガー(Caiger)ら)で述べられるように技術分野で周知である。好ましくは、着色剤は少なくとも1つの顔料を含む。本発明の光硬化性組成物で使用される任意の着色剤の量は、インク組成物の総容量を基準にして典型的に25容量%未満であるが、より高い容量百分率を使用しても良い。好ましくは着色剤が存在する場合、それはインク組成物の総容量を基準にして、0.1容量%~15容量%の範囲の量である。

#### 【0032】

本発明の光硬化性組成物は、任意に溶剤を含有する。溶剤は、例えば光硬化性組成物の粘度を低下させ、光硬化性組成物の表面張力を低下させ、および/または光硬化性組成物に構成要素を溶解する役目をする、1つ以上の非反応性希釈剤材料から成っても良い。あらゆる溶剤量を使用しても良い。本発明のいくつかの実施態様では、例えば2002年5月16日に公開されたPCT公報番号国際公開第02/38687 A1号パンフレット(イリターロ(Yilitalo)ら)で述べられるように、少量の溶剤を添加しても良い。本発明のいくつかの実施態様では、組み込まれる任意の溶剤量は、最小に、好ましくは本質的に皆無(例えば1質量%未満)に保たれる。例示的な溶剤としては、水と、イソブロピルアルコール(IPA)またはエタノールなどのアルコールと、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、またはアセトンなどのケトンと、芳香族炭化水素と、イソホロンと、ブチロラクトンと、N-メチルピロリドンと、テトラヒドロフランと、乳酸エステル、酢酸エステルなどのエーテルと、酢酸プロピレンジリコールモノメチルエーテル(酢酸PM)、酢酸ジエチレンジリコールエチルエーテル(酢酸DE)、酢酸エチレンジリコールブチルエーテル(酢酸EB)、酢酸ジプロピレンジリコールモノメチル(酢酸DPM)、イソ-アルキルエステル、酢酸イソヘキシル、酢酸イソヘプチル、酢酸イソオクチル、酢酸イソノニル、酢酸イソデシル、酢酸イソドデシル、酢酸イソトリデシルまたはその他のイソ-アルキルエステルなどのエステル溶剤と、これらの組み合わせなどが挙げられる。

#### 【0033】

上述の構成要素に加えて、1つ以上のその他の任意の添加剤を本発明の光硬化性組成物中に組み込んでも良い。例示的な添加剤としては、例えば1つ以上の着色剤、滑り改質剤、チキソトロープ剤、起泡剤、消泡剤、フローまたはその他の流動性制御剤、ワックス、油、可塑剤、バインダー、抗酸化剤、安定剤、電気伝導剤、殺かび剤、殺菌剤、有機および/または無機充填粒子、均染剤、乳白剤、帯電防止剤、および/または分散剤が挙げられる。

#### 【0034】

本発明の光硬化性組成物は、例えば化学線(すなわちスペクトルの紫外線または可視光領域の波長を有する放射線)への曝露によって硬化されても良い。適切な化学線源としては、水銀灯、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タンクステン電球、レーザー、電子ビームエネルギー、太陽光、マイクロ波駆動灯などが挙げられる。好ましくは放射線源は、中圧水銀灯である。

#### 【0035】

本発明の光硬化性組成物は、基材上に塗布(例えば被覆、印刷)されても良い。例示的な塗布方法としては、スプレー、浸漬被覆、バーコーティング、カーテンコーティング、ロール塗布、グラビアコーティングが挙げられる。本発明のいくつかの実施態様(例えば光硬化性組成物が少なくとも1つの着色剤を含有する実施態様)では、光硬化性組成物が基材上に印刷されても良い。有用な印刷技術としては、例えばスクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、石版印刷、またはインクジェット印刷をはじめとするグラフィックアートで既知のものが挙げられる。例えば光硬化性組成物を印刷して、画像要素、テキストアイテム、連続層、バーコード、またはその他の特徴を形成しても良い。

#### 【0036】

一実施態様では、本発明の光硬化性組成物は、インクジェット印字ヘッドを使用して、基材に塗布されても良い。インクジェット印字ヘッドは、高温で作動しても良い(例えばピエゾ印刷)。好ましくは光硬化性組成物は、インクジェットの印字ヘッド作動温度(例

えば 80 以下) および剪断条件(例えば毎秒 800)で、35 ミリパスカル・秒以下の粘度を有する。例示的なインクジェット印刷方法としては、サーマルインクジェット、ピエゾインクジェット、連続インクジェット、およびバブルジェット技術が挙げられる。ピエゾインクジェット印刷は、本発明のいくつかの実施態様で特に有用であるかもしない。

#### 【0037】

硬化性インクジェット印刷可能組成物およびそれらの印刷方法についてさらに詳しくは、例えば2002年7月4日に公開された米国特許公開番号第2002/0085056号(イリターロ(Yilitalo))にある。

#### 【0038】

本発明の光硬化性組成物は、基材に塗布(例えば被覆、印刷)されても良い。有用な基材は、硬質または可撓性であっても良い。例示的な基材としては、木材、金属(金属箔を含む)、紙(樹脂コーティング紙を含む)、布帛(織布または不織布を含む)、ポリマー・フィルム(ビニルフィルム(例えば3M社(3M Company)から商品名「S C O T C H C A L」の下に市販されるもの)、多層フィルム(例えば米国特許第6,180,228号明細書(ブルーノ(Bruno)ら)で述べられるような)、再帰反射性フィルム(例えば米国特許第6,350,035号明細書(スミス(Smith)ら)および同第6,221,496号明細書(ユタカ(Yutaka)で述べられるような)、多層ポリオレフィンベースフィルム(例えば米国特許第6,200,647号明細書(エムスランダー(Emslander)ら)および同第5,721,086号明細書(エムスランダー(Emslander)ら)で述べられるような)およびそれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0039】

特に断りのない限り、あらゆる部、百分率、比率などが質量を基準とする以下の制限を意図しない実施例を参照して、本発明がより完全に理解されるであろう。

#### 【実施例】

#### 【0040】

1,1'--(メチレンジ-4,1-フェニレン)ビスマレイミド(すなわちBM1)およびN-メチルマレイミド(すなわちNMM)をアルドリッヂケミカル社(Aldrich Chemical Company)から得た。

#### 【0041】

実施例全体を通して以下の略語を使用した。

#### 【0042】

10

20

30

## 【表1】

基材A	3M社(3M Company)から得られる商品名「SCOTCHLITE HIGH INTENSITY REFLECTIVE SHEETING SERIES 3870」を有する反射性シート
基材B	3M社(3M Company)から得られる商品名「CONTROLTAC PLUS CHANGEABLE GRAPHIC FILM 3540C」を有する裏面粘着式ポリオレフィンベースフィルム
基材C	3M社(3M Company)から得られる商品名「CONTROLTAC PLUS GRAPHIC FILM 180-10」を有する裏面粘着式白色ビニルフィルム
基材D	ジョージア州ロズウェルのスターンズ・テクニカル・テキスタイル社(Stearns Technical Textiles Company (Roswell, Georgia))から商品名「W4347」の下に得られるポリエステルスクリム、平方ヤード当たり3.6オンス(平方メートル当たり120g)を有するエアレイドポリエステル不織布
基材E	ウィスコンシン州グリーンベイのグリーンベイ・ノンウーブンズ(Green Bay Nonwovens (Green Bay, Wisconsin))から得られるスパンレースポリエステル/ナイロン(重量比50/50)、平方メートル当たり50gの不織布
基材F	ノースカロライナ州ケルラーズビルのITWテクスワイプ社(ITW Texwipe Company (Kernersville, North Carolina))から得られる商品名「TX-309」を有する綿織布ワイパ

## 【0043】

以下の実施例の光硬化性組成物は、全ての成分を褐色ガラス瓶に入れ、混合物をロールミル上で一晩回転させ、完全に均質な溶液を提供して調製された。

## 【0044】

8号巻線(ニューヨーク州ウェブスターのRDスペシャリティズ(RD Specialties (Webster, New York))から得られる)を使用して、光硬化性組成物を15cm×20cm大の基材Cに塗布して、名目上のコーティング厚8~10μmを得た。

## 【0045】

イリノイ州プレーンフィールドのRPCインダストリーズ(RPC Industries (Plainfield, Illinois))から得られるRPCモデルQC120233AN/DR UV処理装置を使用して、被覆されたフィルムをワンパスで硬化した。処理装置ベルトの最小速度は分速30フィート(分速9m)であった。処理装置には、強度がインチ当たり400w(cm当たり160w)の中圧水銀灯2台が装着されていた。コーティングが以下の試験の双方に合格すれば、硬化したとみなした。

1) 縫棒試験：手で堅固な圧力をかけて、縫棒でコーティングを10回(あるいはコーティングのスミアリングが観察されるまで)こすった。スミアリングが観察されず、綿繊維がコーティングに移動しなければ、縫棒試験に合格した。

2) 親指指紋試験：中程度の圧力で親指によってコーティングを押さえつけ、90度折り曲げて、次にコーティングから持ち上げた。コーティング表面の損傷が視覚的に識別されなければ、親指指紋試験に合格した。

## 【0046】

10

20

30

40

50

## 原液：

以下の成分を（提示する量で）混合して、以下の実施例で使用した原液を調製した。3000部の脂肪族ウレタンジアクリレート（ジョージア州スマーナのU B C ラドキュア（U C B Radcure（Smyrna, Georgia））から商品名「E B E C R Y L 284」の下に得られる）、3000部のアミン変性ポリエステルアクリレート（U B C ラドキュア（U C B Radcure（Smyrna, Georgia））から商品名「E B E C R Y L 80」の下に得られる）、5250部のイソオクチルアクリレート（3M社（3M Company）から得られる）、5250部のイソポルニルアクリレート（ペンシルベニア州エクストンのサートマー社（Sartomer Company（Exton, Pennsylvania））から得られる）、および3000部のテトラヒドロフルフリルアクリレート（サートマー社（Sartomer Company）から得られる）。

## 【0047】

## 比較例 A

10部の原液、0.4部のベンゾフェノン（U B C ラドキュア（U C B Radcure）から得られる）および0.4部の2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド光重合開始剤（台湾の台北のチャイティック・ケミカル社（Chitec Chemical Company（Taipei, Taiwan））から商品名「C H I V A C U R E T P O」の下に得られる）から成る溶液を調製した。

## 【0048】

## 比較例 B

98.2部の原液および1.8部のBM1を含有する溶液を調製した。

## 【0049】

## 実施例 1 ~ 7

マレイミド BM1 およびNMMを表1（下）に指定する量で、比較例 A と同一の7つの溶液に添加した。

## 【0050】

## 【表2】

表1

実施例	使用したマレイミド	マレイミド含量、質量%	最大硬化速度、フィート／分 (メートル／分)
比較例A	なし	0	90(27)
比較例B	BM1	1.80	<30(<9.1)
実施例1	BM1	0.23	110(34)
実施例2	BM1	0.46	120(37)
実施例3	BM1	0.92	120(37)
実施例4	BM1	1.82	150(46)
実施例5	NMM	0.09	110(34)
実施例6	NMM	0.92	100(30)
実施例7	NMM	8.47	80(24)

## 【0051】

## 比較例 C

25部の分散剤（デラウェア州ウィルミントンのゼネカ（Zeneca, Inc.（Wilmington, Delaware））から商品名「SOLSPERSE 32000」の下に得られる）を35部のテトラヒドロフルフリルアクリレート（サートマー社（Sartomer Company）から得られる）。

Sartomer Company) から得られる) にあらかじめ溶解して、次に(ペンシルベニア州ピッツバーグのベイヤー (Bayer Corporation (Pittsburgh, Pennsylvania)) から商品名「FANCHON FAST YELLOW Y-5688」の下に得られる 40 部の黄色顔料を添加し、黄色練り顔料を調製した。高剪断ミキシングを使用して、最初の顔料のウェッティングを達成した。次に粒度を 0.5 μm 未満に低下させるために、分散体に高エネルギーミリングを行った。瓶の中で 7.5 部の黄色練り顔料、82.5 部の原液、5 部のベンゾフェノン、および 5 部のビス (2,4,6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド (すなわち「IRGACURE 819」) を合わせて瓶をローラーミルに一晩載せ、均質な光硬化性インクを提供して光硬化性インク調合物を調製した。

10

## 【0052】

## 実施例 8 ~ 9

BM1 および NMM を表 2 (下) に指定する量で、比較例 C と同一の 2 つのインクに添加した。

## 【0053】

## 【表 3】

表 2

	使用したマレイミド	マレイミド含量、質量%	最大硬化速度、フィート／分 (メートル／分)
比較例 C	なし	0	80 (24)
実施例 8	BM1	2	130 (40)
実施例 9	NMM	0.1	105 (32)

20

## 【0054】

## 実施例 10

185 部の原液、15 部の黄色練り顔料、10 部のベンゾフェノン、10 部ビス (2,4,6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、および 0.1 部の N-メチルマレイミドの構成要素を使用したこと以外は、比較例 C に述べたやり方でインクジェットインクを調製した。ニュージャージー州イーストプランズウィックのボウリン・インストゥルメンツ (Bohlin Instruments, Ltd. (East Brunswick, New Jersey)) から得られる型番号 CVO 120 HR NF 流動計 (cup および bob コンフィギュレーション、CS C25 cup) を使用して、インク粘度を 25 で測定した。インク粘度は剪断速度秒速 800 で 26 ミリパスカル・秒であった。ノースカロライナのシャーロットのクルス USA (Kruess USA (Charlotte, North Carolina)) から得られるクルス張力計を使用して、ウィルヘミー (Willhemy) プレート法に従ってインクの表面張力を測定した。25 におけるインクの表面張力は、メートル当たり 30.4 ミリニュートンであった。

30

## 【0055】

## 実施例 11 ~ 16

種々の基材を可動 X-Y ステージに載せ、印刷ヘッド温度 55 で操作される、脱気装置が装着された 256 ノズルピエゾ印刷ヘッド (ニューハンプシャー州ハノーヴァーのスペクトラ (Spectra, Inc. (Hanover, New Hampshire)) から商品名「GALAXY」の下に得られる) を使用して、300 ドット / インチ (760 ドット / センチ) × 300 ドット / インチ (760 ドット / センチ) の解像度で印刷した。印字ヘッドの設定は、周波数 1.25 キロヘルツ、駆動電圧 145 V、およびバル

40

50

ス 幅 8 マイクロ秒であった。印刷直後に、D - タイプ灯を装着したUV処理装置（メリーランド州ゲーサーズバーグのフュージョンUVシステムズ（Fusion UV Systems（Gaithersburg, Maryland））から得られる）を使用して、平方cmあたり200ミリジュールの単一パス線量をかけ、印刷されたインクを硬化した。結果を表3（下）に報告する。

【0056】

【表4】

表3

実施例	基材	印刷されたインクを硬化するのに必要なパスの数
11	A	1
12	B	1
13	C	1
14	D	3
15	E	3
16	F	4

10

【0057】

本発明の範囲と精神を逸脱することなく本発明の種々の修正と変更ができるることは、当業者には明らかであり、本発明はここで述べた例証を意図する実施態様により不当に制限されないものと理解される。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A
	B 4 1 M 5/00 E

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 セベランス, リチャード エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 イリタロ, キャロライン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 エリオット, ピーター ティー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2002-161106 (JP, A)

特開平04-161413 (JP, A)

特開2002-121221 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00- 2/60

C08F 22/00- 22/40

C09D 4/00-201/10

WPI

CAplus(STN)