

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-71682

(P2015-71682A)

(43) 公開日 平成27年4月16日(2015.4.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 18/67 (2006.01)	C O 8 G 18/67	4 J O 3 4
C O 8 F 299/06 (2006.01)	C O 8 F 299/06	4 J 1 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-207653 (P2013-207653)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成25年10月2日 (2013.10.2)		
			三洋化成工業株式会社
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
		(72) 発明者	元藤 梓平
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	鳴瀧 雅司
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	細木 卓也
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂及びそれを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた速硬化性と貯蔵安定性の両立が可能なO C R向けの活性エネルギー線硬化性樹脂及びそれを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 数平均分子量が200～100000であるポリオレフィン骨格を有するジオール(A)、有機ジイソシアネート及び/又はその変性物(B)並びに炭素数が4～100である活性水素含有基を有する(メタ)アクリレート(C)が反応されてなり、数平均分子量が3000～100000である画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層用活性エネルギー線硬化性樹脂(D)、並びにこの活性エネルギー線硬化性樹脂(D)及び重合開始剤(E)を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量が 200 ~ 100000 であるポリオレフィン骨格を有するジオール (A)、有機ジイソシアネート及び / 又はその変性物 (B) 並びに炭素数が 4 ~ 100 である活性水素含有基を有する (メタ) アクリレート (C) が反応されてなり、数平均分子量が 3000 ~ 100000 である画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層用活性エネルギー線硬化性樹脂 (D)。

【請求項 2】

ポリオレフィン骨格を有するジオール (A) が、無水マレイン酸変性されたポリオレフィン (a11) と活性水素含有基を 2 個有し、活性水素含有基の少なくとも 1 個がヒドロキシル基である化合物 (a12) との反応物 (A1) 及び / 又は両末端水酸基変性ポリオレフィン (A2) である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂。

10

【請求項 3】

ポリオレフィン骨格を有するジオール (A) のポリオレフィン骨格が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブレン、水素添加ポリイソブレン、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、炭素数 5 ~ 30 の - オレフィンの重合体およびこれらの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂。

【請求項 4】

有機ジイソシアネート及び / 又はその変性物 (B) が、炭素数 4 ~ 50 の脂肪族ジイソシアネート (B1)、炭素数 4 ~ 50 の脂環式ジイソシアネート (B2) 及びこれらの変性物 (ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビウレット基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基含有変性物) (B3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂。

20

【請求項 5】

脂肪族ジイソシアネート (B1) が、1, 4 - テトラメチレ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, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びリジンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、脂環式ジイソシアネート (B2) が、イソホロンジイソシアネート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサジイソシアネート、1, 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、変性物 (B3) がビウレット変性 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソシアヌレート変性イソホロンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂。

30

【請求項 6】

炭素数が 4 ~ 100 である活性水素含有基を有する (メタ) アクリレート (C) が、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート (C1) 及び / 又はアミノ基を有する (メタ) アクリレート (C2) である請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂。

40

【請求項 7】

ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート (C1) が、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノ (メタ) アクリレート、炭素数 1 ~ 24 のアルキルアルコールのグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸が反応したエポキシアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド、2 - アクリロキシ - 2 - ヒドロキシエチルテレフタレート、2 - アクリロキシ - 2 - ヒ

50

ドロキシプロピルテレフタレート、並びにこれらの(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル酸に炭素数2～100のアルキレンオキサイドを付加した(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、アミノ基を有する(メタ)アクリレート(C2)が、テトラメチルピペリジニル(メタ)アクリレートである請求項6記載の活性エネルギー線硬化性樹脂。

【請求項8】

請求項1～7いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂(D)及び重合開始剤(E)を含有する画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層用活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項9】

重合開始剤(E)が、アシルホスフィンオキサイド誘導体系重合開始剤(E1)、
- アミノアセトフェノン誘導体系重合開始剤(E2)、ベンジルケタール誘導体系重合開始剤(E3)、
- ヒドロキシアセトフェノン誘導体系重合開始剤(E4)、ベンゾイン誘導体系重合開始剤(E5)、オキシムエステル誘導体系重合開始剤(E6)及びチタノセン誘導体系重合開始剤(E7)からなる群から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合開始剤である請求項8記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項10】

活性エネルギー線硬化性樹脂(D)の含有量が1～90重量%であり、重合開始剤(E)の含有量が0.05～30重量%である請求項8又は9記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

更に活性エネルギー線により酸を発生する酸発生剤(F)を含有する請求項8～10のいずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項12】

活性エネルギー線により酸を発生する酸発生剤(F)が、スルホニウム塩誘導体(F1)及び/又はヨードニウム塩誘導体(F2)である請求項11記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項13】

請求項1～7のいずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂、又は請求項8～12のいずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が活性エネルギー線により硬化されてなる画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線照射で硬化し、画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層用として用いられる活性エネルギー線硬化性樹脂及びそれを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液晶ディスプレイ(LCD)やプラズマディスプレイ(PDP)等に代表される画像表示ディスプレイは、パソコンやテレビ、タブレット端末、携帯電話まで多くの電子機器に不可欠なものとなっており、画像表示ディスプレイを構成する数多くの光学用材料の需要も大きく伸びている。また、近年パネルサイズの大型化が進み、コントラスト、輝度、高耐熱性、高密着性及び高透明性の更なる向上が望まれている。

【0003】

一般に、コントラストや輝度の更なる向上の為に、画像表示ユニットと前面板との間を感光性樹脂{OCR:Optically Clear Resin(光学透明樹脂)}で充填する事が提案されている(例えば特許文献1)。

【0004】

該特許文献1では、OCR向けの樹脂として、ポリイソブレン無水マレイン酸付加物の

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシエチルメタクリレートハーフエステル化物（UC - 203：クラレ製）等が使用されているが、速硬化性と貯蔵安定性の両立に課題がある。具体的には、反応速度の観点でメタクリレート基よりもアクリレート基の方が好ましいが、このハーフエステル化物中に存在するCOOH基とアクリレート基がマイケル付加を起こしゲル化してしまうため、メタクリレート基を使用せざるを得ない。しかし、メタクリレート基を使用しているためにしばしば硬化不良が発生し、画像表示ディスプレイの作製工程における歩留まり低下が問題となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【特許文献1】特開2009 - 186957号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、優れた速硬化性と貯蔵安定性の両立が可能なOCR向けの活性エネルギー線硬化性樹脂及びそれを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。即ち本発明は、下記3発明である。

20

(I) 数平均分子量が200～100000であるポリオレフィン骨格を有するジオール(A)、有機ジイソシアネート及び/又はその変性物(B)並びに炭素数が4～100である活性水素含有基を有する(メタ)アクリレート(C)が反応されてなり、数平均分子量が3000～100000である画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層用活性エネルギー線硬化性樹脂(D)。

(II) 上記(I)の活性エネルギー線硬化性樹脂(D)及び重合開始剤(E)を含有する画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層用活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

(III) 上記(I)の活性エネルギー線硬化性樹脂、又は上記(II)の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が活性エネルギー線により硬化されてなる画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、以下の効果を奏する。

(1) 活性エネルギー線の照射による硬化時に、速硬化性を発現する。

(2) 貯蔵安定性が良好である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

40

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂は、数平均分子量が200～100000であるポリオレフィン骨格を有するジオール(A)と有機ジイソシアネート及び/又はその変性物(B)並びに炭素数が4～100である活性水素含有基を有する(メタ)アクリレート(C)が反応されてなる、数平均分子量が3000～100000である活性エネルギー線硬化性樹脂(D)である。

尚、上記及び以下において、「アクリレート」、「メタクリレート」の双方又はいずれかを指す場合「(メタ)アクリレート」と、「アクリル」、「メタクリル」の双方又はいずれかを指す場合「(メタ)アクリル」と、それぞれ記載することがある。

【0010】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂に用いるポリオレフィン骨格を有するジオール(

50

A) としては、無水マレイン酸変性されたポリオレフィン (a 1 1) と活性水素含有基を 2 個有し、活性水素含有基の少なくとも 1 個がヒドロキシル基である化合物 (a 1 2) との反応物 (A 1) 及び両末端水酸基変性ポリオレフィン (A 2) 等が挙げられる。

【0011】

ジオール (A) の数平均分子量は 200 ~ 100000 であり、好ましくは、400 ~ 85000 である。

本発明における数平均分子量とは、下記条件にて測定されるものである。

装置 : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

溶媒 : テトラヒドロフラン

基準物質 : ポリスチレン

サンプル濃度 : 3 mg / ml

カラム固定相 : PL gel MIXED - B

カラム温度 : 40

10

【0012】

ポリオレフィン骨格を有するジオール (A) のポリオレフィン骨格としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、水素添加ポリイソブレン、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、炭素数 5 ~ 30 の - オレフィンの重合体及びこれらの共重合体等が挙げられる。これらの中で、破断伸び及び貯蔵弾性率の観点から更に好ましいものは、炭素数が 30 ~ 2500 の (A 2) であり、更に好ましくはポリイソブレンジオール、水素添加ポリイソブレンジオール、ポリブタジエンジオール及び水素添加ポリブタジエンジオールである。(A) はそれぞれ 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

20

【0013】

本発明の (A 1) に用いる活性水素含有基を 2 個有し、活性水素含有基の少なくとも 1 個がヒドロキシル基である化合物 (a 1 2) としては、例えば 2 - アミノエタノール、3 - アミノプロピルエタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。貯蔵安定性の観点から好ましいものは、2 - アミノエタノール、3 - アミノプロピルエタノールである。(a 1 1) 及び (a 1 2) はそれぞれ 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

30

【0014】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂に用いる有機ジイソシアネート (B) としては、炭素数が 4 ~ 50 である化合物が好ましく、脂肪族ジイソシアネート (B 1)、炭素数 4 ~ 50 の脂環式ジイソシアネート (B 2) 及びこれらの変性物 (ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビウレット基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基含有変性物) (B 3) 等が挙げられる。脂肪族ジイソシアネート (B 1) としては、例えば 1, 4 - テトラメチレ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, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びリジンジイソシアネート等が挙げられ、脂環式ジイソシアネート (B 2) としては、例えばイソホロンジイソシアネート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネート等が挙げられ、(B 1) または (B 2) の変性物 (ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビウレット基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基含有変性物) (B 3) としては、例えばビウレット変性 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。これらの中で、破断伸び及び貯蔵弾性率の観点からより好ましいものは、炭素数 4 ~ 30 の脂環式ジイソシアネート (B 2) であり、更に好ましくはイソホロンジイソシアネートである。(B) はそれぞれ 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂に用いる、活性水素含有基を有する（メタ）アクリレート（C）としては、炭素数が5～100である化合物が好ましく、活性水素基を有する（メタ）アクリレート（C）の活性水素含有基としては、ヒドロキシ基、アミノ基等が挙げられる。

ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C1）としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、炭素数1～24のアルキルアルコールのグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸が反応したエポキシアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、2-アクリロキシ-2-ヒドロキシエチルテレフタレート、2-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルテレフタレート、並びにこれらの（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリル酸に炭素数2～100のアルキレンオキサイドを付加した（メタ）アクリレート等が挙げられる。

アミノ基を有する（メタ）アクリレート（C2）としては、例えばテトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート等が挙げらる。

これらの中で、破断伸び及び貯蔵弾性率の観点からより好ましいものは、炭素数5～50のヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C1）であり、更に好ましくは2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである。（C）はそれぞれ1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂（D）は、例えば上記ポリオレフィン骨格を有するジオール（A）と上記有機ジイソシアネート（B）を反応させたプレポリマーを作製した後、更に活性水素含有基を有する（メタ）アクリレート（C）を反応させることで製造でき、製造方法は限定されない。必要により、ウレタン化触媒等の触媒を用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

上記活性エネルギー線硬化性樹脂（D）の数平均分子量としては3000～10万である事が好ましく、より好ましくは5000～5万である。

【 0 0 1 8 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上記活性エネルギー線硬化性樹脂（D）と重合開始剤（E）を含有する。（E）を含有すると、活性エネルギー線による硬化性が、より良好となる。

【 0 0 1 9 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂（D）は、破断伸び及び貯蔵弾性率の観点から、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として、好ましくは1～90重量%、更に好ましくは2～80重量%である。

また、活性エネルギー線硬化性樹脂（D）と重合開始剤（E）の合計重量に対する（D）の含有量は、好ましくは70～99.9重量%、好ましくは80～99.5重量%である。

【 0 0 2 0 】

（D）のウレタン基濃度としては0.05mmol/g～3.00mmol/gが好ましく、より好ましくは0.10mmol/g～2.00mmol/gであり、更に好ましくは0.40mmol/g～1.50mmol/gである。更に、保存安定性の観点から（D）の含水率は、0.10重量%以下が好ましく、より好ましくは0.05重量%以下である。

尚、本発明におけるウレタン基濃度は、（D）の元素分析値から下記算出式にて算出した値である。

[活性水素基を有する（メタ）アクリレート（C）がヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C1）の場合]

10

20

30

40

50

ウレタン基濃度 $[mmol/g] = (\text{試料 } 1g \text{ に水酸化ナトリウムを加え加熱したときに発生したアンモニア分子の } mmol \text{ 数})$

[活性水素基を有する (メタ) アクリレート (C) がアミノ基を有する (メタ) アクリレート (C2) の場合]

ウレタン基濃度 $[mmol/g] = (\text{試料 } 1g \text{ に水酸化ナトリウムを加え加熱したときに発生したアンモニア分子の } mmol \text{ 数}) * \{ IR \text{ 測定によるウレタン基の } C=O \text{ 伸縮 } (1690\text{ cm}^{-1}) \text{ ピーク面積} / (IR \text{ 測定によるウレタン基の } C=O \text{ 伸縮 } (1690\text{ cm}^{-1}) \text{ ピーク面積} + IR \text{ 測定によるアミド基の } C=O \text{ 伸縮 } (1650\text{ cm}^{-1}) \text{ ピーク面積}) \}$

【0021】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に用いる、重合開始剤 (E) としては、例えばアシルホスフィンオキサイド骨格を有する重合開始剤 (E1)、 - アミノアセトフェノン骨格を有する重合開始剤 (E2)、ベンジルケタール骨格を有する重合開始剤 (E3)、 - ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する重合開始剤 (E4)、ベンゾイン骨格を有する重合開始剤 (E5)、オキシムエステル骨格を有する重合開始剤 (E6)、チタノセン骨格を有する重合開始剤 (E7) 及びその他のラジカル開始剤 (E8) が挙げられる。(E) は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0022】

アシルホスフィンオキサイド骨格を有する重合開始剤 (E1) としては、例えば2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキサイド [BASF社製 (ルシリン TPO)] 及びビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド [BASF社製 (イルガキュア 819)] が挙げられる。

【0023】

- アミノアセトフェノン骨格を有する重合開始剤 (E2) としては、例えば2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン [BASF社製 (イルガキュア 907)]、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタノン [BASF社製 (イルガキュア 369)] 及び1, 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン [BASF社製 (イルガキュア 379)] が挙げられる。

【0024】

ベンジルケタール骨格を有する重合開始剤 (E3) としては、例えば2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン [BASF社製 (イルガキュア 651)] が挙げられる。

【0025】

- ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する重合開始剤 (E4) としては、例えば1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン [BASF社製 (イルガキュア 184)]、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン [BASF社製 (ダロキュア 1173)]、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン [BASF社製 (イルガキュア 2959)] 及び2 - ヒドロキシ - 1 - { 4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) - ベンジル] フェニル } - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン [BASF社製 (イルガキュア 127)] が挙げられる。

【0026】

ベンゾイン骨格を有する重合開始剤 (E5) としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルが挙げられる。

【0027】

オキシムエステル骨格を有する重合開始剤 (E6) としては、例えば1, 2 - オクタンジオン - 1 - (4 - [フェニルチオ] - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)) [BASF社製 (イルガキュア OXE 01)] 及びエタノン - 1 - (9 - エチル - 6 - (2 - メチ

10

20

30

40

50

ルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) [BASF社製(イルガキュア OXE 02)] が挙げられる。

【0028】

チタノセン骨格を有する重合開始剤(E7)としては、例えばビス(5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム[BASF社製(イルガキュア 784)] が挙げられる。

【0029】

その他の重合開始剤(E8)としては、例えば2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンが挙げられる。

10

【0030】

上記重合開始剤(E)の中で、速硬化性の観点から好ましいのは、アシルホスフィンオキサイド骨格を有する重合開始剤(E1)及び-ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する重合開始剤(E4)である。

【0031】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中の重合開始剤(E)の含有量は、速硬化性の観点から、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として、好ましくは0.05~30重量%、更に好ましくは0.1~10重量%である。

【0032】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要により酸発生剤(F)を含有することができる。酸発生剤(F)としては、例えば活性エネルギー線により酸を発生させる活性エネルギー線酸発生剤(F1)及び熱により酸を発生させる熱酸発生剤(F2)が挙げられる。(F)は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0033】

活性エネルギー線により酸を発生する活性エネルギー線酸発生剤(F1)としては、例えばスルホニウム塩(F11)及びヨードニウム塩(F12)が挙げられる。

【0034】

スルホニウム塩(F11)としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ-p-トリルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート[和光純薬工業(株)製「WPA G-281H」、トリ-p-トリルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、[p-(フェニルメルカプト)フェニル]ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート[サンアプロ(株)製「CPI-100P」]及び[p-(フェニルメルカプト)フェニル]ジフェニルスルホニウム[トリ(パーフルオロエチル)]トリフルオロホスフェート等が挙げられる。

30

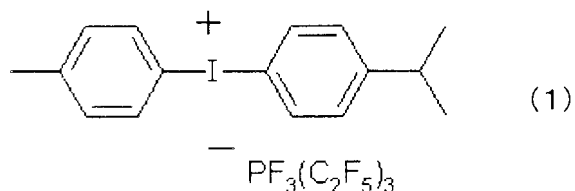
【0035】

ヨードニウム塩(F12)としては、ヨードニウム(4-メチルフェニル){4-(2-メチルプロピル)フェニル}-ヘキサフルオロホスフェート[BASF社製(IRGACURE 250)]、ヨードニウム[ビス(4-t-ブチルフェニル)]ヘキサフルオロホスフェート、ヨードニウム[ビス(4-t-ブチルフェニル)]トリフルオロ[トリス(パーフルオロエチル)]ホスフェート、ヨードニウム[ビス(4-メトキシフェニル)]トリフルオロ[トリス(パーフルオロエチル)]ホスフェート、ヨードニウム[ビス(4-メトキシフェニル)][テトラキス(パーフルフェニル)]ボレート及び下記化学式(1)で表される化合物等が挙げられる。

40

【0036】

【化 1】



【 0 0 3 7 】

これらの内、速硬化性の観点からヨードニウム塩 (F 1 2) が好ましく、化学式 (1) で表される化合物がより好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

熱により酸を発生させる熱酸発生剤 (F 2) としては、例えば、スルホニウム塩 (F 2 1)、ヨードニウム塩 (F 2 2)、ベンゾチアゾニウム塩 (G 2 3)、アンモニウム塩 (v 2 4)、ホスホニウム塩 (F 2 5) 等のオニウム塩等が挙げられる。ただし、(F 1) で挙げられた化合物は除外する。

【 0 0 3 9 】

スルホニウム塩 (F 2 1) としては、例えば、(4 - ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、(4 - ヒドロキシフェニル)(2 - メチルベンジル)メチルスルホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、(4 - ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、(4 - ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、(4 - ヒドロキシフェニル)(2 - メチルベンジル)メチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、(4 - ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、(4 - ヒドロキシフェニル)(4 - メチルベンジル)メチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、(4 - ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、(4 - ヒドロキシフェニル)(2 - メチルベンジル)メチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、(4 - ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、(4 - ヒドロキシフェニル)(4 - メチルベンジル)メチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、(4 - アセトフェニル)ジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、(4 - ベンジルオキシカルボニルオキシフェニル)ジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、(4 - ベンゾイルオキシフェニル)ジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、(4 - アセトキシフェニル)ジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート及び(4 - ベンゾイルオキシフェニル)ジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート等が挙げられる。

20

30

【 0 0 4 0 】

ヨードニウム塩 (F 2 2) としては、例えば、ジフェニルヨードニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド及び(p - ニトロフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

40

【 0 0 4 1 】

ベンゾチアゾニウム塩 (F 2 3) としては、例えば、3 - ベンジルベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、3 - (4 - メトキシベンジル)ベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、2 - メチルスルファニル - 3 - ベンジルベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、5 - クロロ - 3 - ベンジルベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート；3 - ベンジルベンゾチアゾニウムヘキサフルオロホスフェート；3 - ベンジルベンゾチアゾニウム テトラフルオロボレート等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

アンモニウム塩 (F 2 4) としては、例えば、テトラメチルアンモニウムブチルトリス(2, 6 - ジフルオロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(

50

p - クロロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(3 - トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムブチルトリス(2, 6 - ジフルオロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(p - クロロフェニル)ボレート及びベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(3 - トリフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0043】

ホスホニウム塩(F25)としては、例えば、(4 - メチルフェニル)ジフェニルホスホニウムトリフレート等が挙げられる。

【0044】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中の酸発生剤(F)の含有量は、速硬化性の観点から、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として、好ましくは0 ~ 30重量%、更に好ましくは0.05 ~ 25重量%、特に好ましくは0.1 ~ 20重量%である。

10

【0045】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要により熱ラジカル開始剤(G)を含有することができる。熱ラジカル開始剤(G)としては、例えば有機過氧化物重合開始剤(G1)及びアゾ化合物重合開始剤(G2)が挙げられる。(G)は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0046】

有機過氧化物重合開始剤(G1)としては、例えばベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシアセテート、2, 2 - ジ - (t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルパーオキシベンゾエート、n - ブチル4, 4 - ジ - (t - ブチルパーオキシ)バレレート、ジ - (2 - t - ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ - t - ヘキシルパーオキシド、2, 5, - ジメチル - 2, 5, - ジ(t - ブチルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルクミルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p - メンタンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t - ブチルヒドロパーオキシド及びt - ブチルトリメチルシリルパーオキシドが挙げられる。

20

【0047】

アゾ化合物重合開始剤(G2)としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、1 - [(1 - シアノ - 1 - メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2, 2' - アゾビス(N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス(N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド)及び2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)が挙げられる。

30

【0048】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中の重合開始剤(G)の含有量は、熱硬化性の観点から、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として、好ましくは0 ~ 20重量%、更に好ましくは0.05 ~ 10重量%である。

【0049】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要によりラジカル重合性化合物(H)を含有することができ、ラジカル重合性化合物(H)として例えば、炭素数3 ~ 35の(メタ)アクリルアミド化合物(H1)、炭素数4 ~ 35の(メタ)アクリレート化合物(H2)、炭素数6 ~ 35の芳香族ビニル化合物(H3)、炭素数3 ~ 35のビニルエーテル化合物(H4)及びその他のラジカル重合性化合物(H5)が挙げられる。(H)は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0050】

炭素数3 ~ 35の(メタ)アクリルアミド化合物(H1)としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N - プロピル(メタ)アクリルアミド、N - n - ブチル(メタ)アクリルアミド、N

50

- t - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N , N - ジメチル (メタ) アクリルアミド及び N , N - ジエチル (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリロイルモルフォリン以外のものなどが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

炭素数 4 ~ 3 5 の (メタ) アクリレート化合物 (H 2) としては、例えば以下の単官能 ~ 六官能の (メタ) アクリレートが挙げられる。

尚、上記「単官能 ~ 六官能の (メタ) アクリレート」とは、(メタ) アクリロイル基の数が 1 ~ 6 個の (メタ) アクリレートを意味し、以下同様の記載法を用いる。

単官能 (メタ) アクリレートとしては、エチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、tert - オクチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、4 - n - ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシルジグリコール (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2 - クロロエチル (メタ) アクリレート、4 - プロモブチル (メタ) アクリレート、シアノエチル (メタ) アクリレート、ブトキシメチル (メタ) アクリレート、メトキシプロピレンモノ (メタ) アクリレート、3 - メトキシブチル (メタ) アクリレート、アルコキシメチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシルカルビトール (メタ) アクリレート、アルコキシエチル (メタ) アクリレート、2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2 - (2 - ブトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル (メタ) アクリレート、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - パーフルオロデシル (メタ) アクリレート、4 - ブチルフェニル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、2 , 4 , 5 - テトラメチルフェニル (メタ) アクリレート、4 - クロロフェニル (メタ) アクリレート、フェノキシメチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、グリシジロキシブチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシプロピル (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、ヒドロキシアシル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、トリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、トリメチルシリルプロピル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキサイド (メタ) アクリレート、オリゴエチレンオキサイド (メタ) アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート、オリゴプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート、2 - メタクリロイロキシエチルコハク酸、2 - メタクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸、ブトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、トリフロロエチル (メタ) アクリレート、パーフロロオクチルエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド (以下、E O と記載) 変性フェノール (メタ) アクリレート、E O 変性クレゾール (メタ) アクリレート、E O 変性ノニルフェノール (メタ) アクリレート、プロピレンオキサイド (以下、P O と記載) 変性ノニルフェノール (メ

10

20

30

40

50

タ) アクリレート及び E O 変性 - 2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート等のビニルエーテル基及び / 又はアリルエーテル基を有しないものなどが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

二官能 (メタ) アクリレートとしては、1, 4 - ブタンジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレンジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルジ (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、2, 4 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、ブチルエチルプロパンジオールジ (メタ) アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンメタノールジ (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、オリゴエチレングリコールジ (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、2 - エチル - 2 - ブチル - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、E O 変性ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F ポリエトキシジ (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、オリゴプロピレングリコールジ (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、2 - エチル - 2 - ブチル - プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9 - ノナンジ (メタ) アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート及びトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

10

【 0 0 5 3 】

三官能の (メタ) アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ (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、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリロイルオキシプロピル) エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリ (メタ) アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ヒドロキシピバールアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ソルビトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールの炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイド 1 ~ 30 モル付加物のトリ (メタ) アクリレート、エトキシ化グリセリントリ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

20

30

【 0 0 5 4 】

四官能の (メタ) アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ソルビトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート及びペンタエリスリトールの炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイド 1 ~ 30 モル付加物のテトラ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

五官能の (メタ) アクリレートとしては、ソルビトールペンタ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートが挙げられる。

40

【 0 0 5 6 】

六官能の (メタ) アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ソルビトールヘキサ (メタ) アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ (メタ) アクリレート及び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) アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

炭素数 6 ~ 35 の芳香族ビニル化合物 (H 3) としては、ビニルチオフェン、ビニルフラン、ビニルピリジン、スチレン、メチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチ

50

レン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、3 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、3 - エチルスチレン、4 - エチルスチレン、3 - プロピルスチレン、4 - プロピルスチレン、3 - ブチルスチレン、4 - ブチルスチレン、3 - ヘキシルスチレン、4 - ヘキシルスチレン、3 - オクチルスチレン、4 - オクチルスチレン、3 - (2 - エチルヘキシル) スチレン、4 - (2 - エチルヘキシル) スチレン、アリルスチレン、イソプロペニルスチレン、ブテニルスチレン、オクテニルスチレン、4 - t - ブトキシカルボニルスチレン、4 - メトキシスチレン及び4 - t - ブトキシスチレン等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

炭素数 3 ~ 3 5 のビニルエーテル化合物 (H 4) としては、例えば以下の単官能又は多官能ビニルエーテルが挙げられる。

尚、上記「単官能ビニルエーテル」とはビニル基の数が 1 個の、「多官能ビニルエーテル」とはビニル基の数が 2 個以上の、それぞれビニルエーテル化合物を意味する。

単官能ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、t - ブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、n - ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4 - メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2 - ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、2 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル及びフェノキシポリエチレングリコールビニルエーテルが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ビスフェノール A アルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノール F アルキレンオキサイドジビニルエーテル等のジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、EO 付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、PO 付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、EO 付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、PO 付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、EO 付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、PO 付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、EO 付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル及びPO 付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

その他のラジカル重合性化合物 (H 5) としては、アクリロニトリル、脂肪族ビニルエステル化合物 (酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びパーサチック酸ビニル等)、脂肪族アリルエステル化合物 (酢酸アリル等)、ハロゲン含有単量体 (塩化ビニリデン及び塩化ビニル等) 及びオレフィン化合物 (エチレン及びプロピレン等) 等の芳香族エステル化合物以外のものなどが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

これらの内、速硬化性の観点から好ましいのは、炭素数 3 ~ 35 の (メタ) アクリルアミド化合物 (H 1)、炭素数 4 ~ 35 の (メタ) アクリレート化合物 (I 2)、炭素数 6 ~ 35 の芳香族ビニル化合物 (H 3) 及び炭素数 3 ~ 35 のビニルエーテル化合物 (H 4) であり、更に好ましいのは炭素数 3 ~ 35 の (メタ) アクリルアミド化合物 (I 1) 及び炭素数 4 ~ 35 の (メタ) アクリレート化合物 (H 2) である。

【0062】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中の重合開始剤 (H) の含有量は、速硬化性の観点から、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として、好ましくは 0 ~ 80 重量%、更に好ましくは 1 ~ 50 重量%である。

【0063】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要により溶剤、増感剤、密着性付与剤 (シランカップリング剤等)、レベリング剤及び重合禁止剤等を含有することができる。

【0064】

溶剤としては、グリコールエーテル (エチレングリコールモノアルキルエーテル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル等)、ケトン (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等)、エステル (エチルアセテート、ブチルアセテート、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート及びプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート等)、芳香族炭化水素 (トルエン、キシレン、メシチレン及びリモネン等)、アルコール (メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ゲラニオール、リナロール及びシトロネロール等) 及びエーテル (テトラヒドロフラン及び 1, 8 - シネオール等) 等が挙げられる。これらは、1 種を単独で使用しても 2 種以上を併用してもよい。

溶剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として 0 ~ 96 重量%であることが好ましく、更に好ましくは 3 ~ 95 重量%、特に好ましくは 5 ~ 90 重量%である。

【0065】

増感剤としては、ケトクマリン、フルオレン、チオキサントン、アントラキノン、ナフチアゾリン、ピアセチル、ベンジル及びこれらの誘導体、ペリレン並びに置換アントラセン等が挙げられる。増感剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として 0 ~ 20 重量%が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 15 重量%、特に好ましくは 5 ~ 10 重量%である。

【0066】

密着性付与剤としては、- アミノプロピルトリメトキシシラン、- アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、- メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、トリス (アセチルアセトネート) アルミニウム及びアセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、テルペン系樹脂、水素添加テルペン樹脂等が挙げられる。密着性付与剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として 0 ~ 50 重量%が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 40 重量%、特に好ましくは 5 ~ 25 重量%である。

【0067】

レベリング剤としては、フッ素系のレベリング剤 (パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物等)、シリコン系のレベリング剤 (アミノポリエーテル変性シリコン、メトキシ変性シリコン及びポリエーテル変性シリコン等) が挙げられる。レベリング剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として、添加効果及び透明性の観点から好ましくは 2 重量%以下、更に好ましくは 0.05 ~ 1 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 0.5 重量%である。

【0068】

重合禁止剤としては、ハイドロキノン及びメチルエーテルハイドロキノン類等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。重合禁止剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の重量を基準として 0 ~ 1 重量 % が好ましく、更に好ましくは 0 ~ 0 . 1 重量 % である。

【 0 0 6 9 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、更に、使用目的に合わせて、無機微粒子、分散剤、消泡剤、チクソトロピー性付与剤、スリッブ剤、難燃剤、帯電防止剤、酸化防止剤、可塑剤（ポリブタジエン等）及び紫外線吸収剤等を含むことができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、数平均分子量が 3 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の活性エネルギー線硬化性樹脂（D）、及び重合開始剤（E）、並びに必要により酸発生剤（F）、熱ラジカル開始剤（G）、他のラジカル重合性化合物（H）、及び溶剤その他の成分等とをディスパーサー等で混合攪拌することで得られる。混合攪拌温度は、通常 1 0 ~ 4 0 、好ましくは 2 0 ~ 3 0 である。

10

【 0 0 7 1 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の基材への塗布方法としては、スピンコート、ロールコート及びスプレーコート等の公知のコーティング法並びに平版印刷、カルトン印刷、金属印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷及びグラビア印刷といった公知の印刷法を適用できる。また、微細液滴を連続して吐出するインクジェット方式の塗布も適用できる。

塗工膜厚は、硬化乾燥後の膜厚として、通常 0 . 5 ~ 3 0 0 μm である。乾燥性、硬化性の観点から好ましい上限は 2 5 0 μm であり、耐摩耗性、耐溶剤性、耐汚染性の観点から好ましい下限は 1 μm である。

20

【 0 0 7 2 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を溶剤で希釈して使用する場合は、塗工後に乾燥するのが好ましい。乾燥方法としては、例えば熱風乾燥（ドライヤー等）が挙げられる。乾燥温度は、通常 1 0 ~ 2 0 0 、塗膜の平滑性及び外観の観点から好ましい上限は 1 5 0 、乾燥速度の観点から好ましい下限は 3 0 である。

【 0 0 7 3 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を活性光線照射で硬化させる際のエネルギー源としては、一般的に使用されている高圧水銀灯の他、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ及びハイパワーメタルハライドランプ等（UV・EB 硬化技術の最新動向、ラドテック研究会編、シーエムシー出版、1 3 8 頁、2 0 0 6）が使用できる。また、LED 光源を使用した照射装置も好適に使用できる。活性光線の照射時及び / 又は照射後に光塩基発生剤から発生した塩基を拡散させる目的で、加熱を行ってもよい。加熱温度は、通常、3 0 ~ 2 0 0 であり、好ましくは 3 5 ~ 1 5 0 、更に好ましくは 4 0 ~ 1 2 0 である。

30

【 0 0 7 4 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を電子線照射で硬化させる際のエネルギー源としては、一般的に使用されている電子線照射装置を使用することができる。

40

電子線の照射量（Mrad）は、通常 0 . 5 ~ 2 0 、活性エネルギー線硬化性樹脂及び樹脂組成物の硬化性及び硬化物の可撓性、硬化膜及び基材の損傷を避けるとの観点から好ましくは 1 ~ 1 5 である。

【 実施例 】

【 0 0 7 5 】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に規定しない限り、部は重量部を示す。

【 0 0 7 6 】

製造例 1

[ポリエチレン無水マレイン酸付加物と 2 - アミノエタノールの反応物（A 1 - 1）の合

50

成]

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えたフラスコに、ポリエチレン無水マレイン酸付加物 (a 1 1 - 1) (アルケマ製「OREVAC - G LLDPE 1 8 3 8 0 (数平均分子量 2 0 , 0 0 0)」) 1 0 部及び 2 - アミノエタノール (a 1 2 - 1) (和光純薬製) 1 0 部、ベンジルジメチルアミン (和光純薬製) 1 部をキシレン 1 0 0 部に加え、温度を $1 0 0 \pm 5$ に保ちながら、6 時間反応した。2 5 まで冷却した後、反応溶液をアセトン 5 0 0 部に加え、沈殿物を濾取し、6 0 で 1 時間減圧乾燥し、目的とする (A 1 - 1) (無色粘調液体) 1 0 . 1 部を得た。数平均分子量は 2 0 , 2 0 0 であった。

【0 0 7 7】

製造例 2

[ポリプロピレン無水マレイン酸付加物とエチレングリコールの反応物 (A 1 - 2) の合成]

(a 1 1 - 1) をポリプロピレン無水マレイン酸付加物 (a 1 1 - 2) (三洋化成工業製「ユーメックス 1 0 0 1 (数平均分子量 3 , 0 0 0)」) に、(a 1 2 - 1) をエチレングリコール (a 1 2 - 2) に変更する以外は、製造例 1 と同様にして目的とする (A 1 - 2) (無色粘調液体) 1 0 . 1 部を得た。数平均分子量は 3 , 2 0 0 であった。

【0 0 7 8】

製造例 3

[ポリブテン無水マレイン酸付加物とエチレングリコールの反応物 (A 1 - 3) の合成]

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ポンプを備えたフラスコに、ポリブテン (J X 日鉱日石エネルギー製「日石ポリブテン L V - 7 (数平均分子量 3 0 0)」) 1 0 部、及び無水マレイン酸 (和光純薬製) 1 部をキシレン 1 0 0 部に加え、温度を $8 0 \pm 5$ に保ちながら、熱ラジカル開始剤 (日油製「パーブチル O」) 1 部とキシレン 1 0 部の混合溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下後、温度を $8 0 \pm 5$ に保ちながら 3 時間攪拌した後、2 5 まで冷却した後、反応溶液をアセトン 5 0 0 部に加え、沈殿物 (a 1 1 - 3) 1 0 . 2 部を濾取し、6 0 で 1 時間減圧乾燥した。その後は、(a 1 1 - 1) を (a 1 1 - 3) に、(a 1 2 - 1) をエチレングリコール (a 1 2 - 2) に変更する以外は、製造例 1 と同様にして目的とする (A 1 - 3) (無色粘調液体) 1 0 . 3 部を得た。数平均分子量は 5 0 0 であった。

【0 0 7 9】

製造例 4

[ポリブテン無水マレイン酸付加物の 3 - アミノプロパノール反応物 (A 1 - 4) の合成]

ポリブテン (J X 日鉱日石エネルギー製「日石ポリブテン L V - 7」) をポリブテン (J X 日鉱日石エネルギー製「日石ポリブテン H V - 1 9 0 0 (数平均分子量 2 , 9 0 0)」) に、(a 1 2 - 2) を 3 - アミノプロパノール (a 1 2 - 3) (和光純薬製) に変更する以外は、製造例 3 と同様にして目的とする (A 1 - 4) (無色粘調液体) 1 0 . 3 部を得た。数平均分子量は 3 , 1 0 0 であった。

【0 0 8 0】

製造例 5

[ポリイソブレン無水マレイン酸付加物と 2 - アミノエタノールの反応物 (A 1 - 5) の合成]

(a 1 1 - 1) をポリイソブレン無水マレイン酸付加物 (a 1 1 - 2) (クラレ製「クラブレン L I R 4 0 3 (数平均分子量 3 5 , 0 0 0)」) に変更する以外は、製造例 1 と同様にして目的とする (A 1 - 5) (無色粘調液体) 1 0 . 1 部を得た。数平均分子量は 3 5 , 2 0 0 であった。

【0 0 8 1】

製造例 6

[ポリシクロオレフィン無水マレイン酸付加物と 2 - アミノエタノールの反応物 (A 1 - 6) の合成]

10

20

30

40

50

ポリブテン（JX日鉱日石エネルギー製「日石ポリブテンLV-7」）をポリシクロオレフィン（日本ゼオン製「ゼオノア1020R（数平均分子量80,000）」）に、（a12-2）を2-アミノエタノール（a12-1）（和光純薬製）に変更する以外は、製造例3と同様にして目的とする（A1-6）（無色粘張液体）10.1部を得た。数平均分子量は80,200であった。

【0082】

製造例7

〔水素添加ポリイソブレンジオール（A2-2）の合成〕

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えたフラスコに、ポリイソブレンジオール（出光興産製「Poly ip（数平均分子量2,500）」）10部をメタノール200部に分散させた後、ラネーニッケル（和光純薬製）1部を加え、フラスコ内を水素置換した。25 ± 5 に保ちながら、3時間攪拌した後、濾取し、60 で1時間減圧乾燥する事で目的とする（A2-2）（無色粘調液体）13部を得た。数平均分子量は3,000であった。

10

【0083】

製造例8

〔エチレン/オレフィン重合体のジオール（A2-9）の合成〕

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ポンプを備えたフラスコに、エチレン/オレフィン重合体（三井化学製「タフマーDF-605（数平均分子量32,000）」）10部、塩化メチレン100部を加え、10 まで冷却し、10 ± 2 に保ちながら、30 %過酸化水素水3部を1時間かけて滴下した。10 ± 2 に保ちながら、2時間攪拌した後、反応溶液をアセトン200部に加え、沈殿物を濾取し、60 で1時間減圧乾燥した。30 wt % NaOH水溶液中に分散させ、25 ± 5 で、3時間攪拌した後、濾取し、60 で1時間減圧乾燥する事で目的とする（A2-9）（白色粘調液体）10.1部を得た。数平均分子量は32,100であった。

20

【0084】

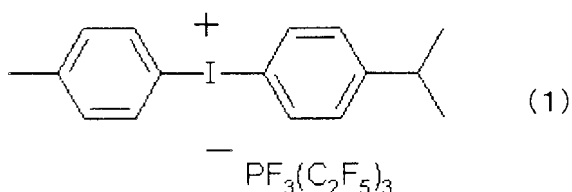
製造例9

〔酸発生剤（F2-1）{化学式（1）で表される化合物}の合成〕

【0085】

【化2】

30



【0086】

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ポンプを備えたフラスコに、トルエン6.5部、イソプロピルベンゼン8.1部、ヨウ化カリウム5.35部及び無水酢酸20部を酢酸70部に溶解させ、10 まで冷却し、温度を10 ± 2 に保ちながら、濃硫酸12部と酢酸15部の混合溶液を1時間かけて滴下した。25 まで昇温し、24時間攪拌した。その後、反応溶液にジエチルエーテル50部を加え、水で3回洗浄し、ジエチルエーテルを減圧留去した。残渣にカリウム{トリフルオロ[トリス（パーフルオロエチル）]ホスフェート}118部を水100部に溶解させた水溶液を加え、25 で20時間攪拌した。その後、反応溶液に酢酸エチル500部を加え、水で3回洗浄し、有機溶剤を減圧留去することで目的とする酸発生剤（F2-1）（淡黄色固体）5.0部を得た。

40

【0087】

比較製造例1：（A）の数平均分子量が200未満の例

〔エタン無水マレイン酸付加物と2-アミノエタノールの反応物（A'1-2）の合成〕

50

ポリブテン（ＪＸ日鉱日石エネルギー製「日石ポリブテンＬＶ－７」）をノナン（和光純薬製）に、変更する以外は、製造例１と同様にして比較用の（Ａ’１－２）（無色粘調液体）１１部を得た。数平均分子量は１９０であった。

【００８８】

比較製造例２：（Ａ）の数平均分子量が１０００００よりも大きい例

[ポリエチレン無水マレイン酸付加物と２－アミノエタノールの反応物（Ａ’１－２）の合成]

ポリブテン（ＪＸ日鉱日石エネルギー製「日石ポリブテンＬＶ－７」）をポリエチレン（三井化学製「ハイゼックスミリオン０３０Ｓ」：数平均分子量１０６，０００）に、（ａ１２－２）を２－アミノエタノール（ａ１２－１）（和光純薬製）に変更する以外は、製造例３と同様にして比較用の（Ａ’１－３）（白色固体）１０．１部を得た。数平均分子量は１０６，３００であった。

【００８９】

比較製造例３：（Ａ）の数平均分子量が１０００００よりも大きい例

[ポリイソブレンジオール（Ａ’２－２）の合成]

エチレン／オレフィン重合体をポリイソブレン（ＪＳＲ製「ＩＲ２２００」（数平均分子量１１万））に変更する以外は、製造例７と同様にして比較用の（Ａ’２－２）（白色固体）１０．１部を得た。数平均分子量は１１０，３００であった。

【００９０】

比較製造例４：（Ｃ）の炭素数が１００よりも大きい例

攪拌機、コンデンサー、温度計、脱水用ディーンスターク管を備えたフラスコに、アクリル酸１０部、両末端水酸基のポリエチレングリコール（三洋化成製「ＰＥＧ４０００Ｎ」重量平均分子量４０００）２３０部、トルエン３００部及び硫酸５部及びハイドロキノン１部を仕込み、１１０に昇温して、１２時間反応させた。

トリエチルアミン１０部を投入して、反応触媒を中和した後、反応溶剤及び過剰のトリエチルアミンを留去し、比較用の（Ｃ’－１）（白色固体）２４０部を得た。数平均分子量は４１００であった。

【００９１】

実施例１～２１、比較例２～１２

[活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｄ）の合成、基礎物性評価]

攪拌機、コンデンサー、温度計、エアーコンプレッサーを備えたフラスコに、トルエン１００部、（日東化成製「ネオスタンＵ－６００」）０．０３部、表１及び表２に記載の配合部数の（Ａ）、（Ｂ）を一括で投入し、温度を１００±５に保ちながら、２４時間攪拌した。７０まで降温させ、エアーコンプレッサーを始動させ、フラスコ内の溶液中へのエアレーションを開始した後、表１に記載の配合部数の（Ｃ）を一括で投入し、温度を７０±５に保ちながら、１０時間攪拌した。有機溶剤を４０で減圧留去することで目的とする活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｄ－１）～（Ｄ－２１）１００部、及び比較用の活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｄ’－２）～（Ｄ’－１２）１００部を得た。

【００９２】

実施例２２～４２、比較例１３～２４：（Ｄ）及び（Ｄ’）の硬化前の物性評価

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｄ－１）～（Ｄ－２１）及び比較用の活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｄ’－１）～（Ｄ’－１２）について、以下の方法で性能評価を行った結果を表３に示す。

【００９３】

[硬化前樹脂の性能評価法]

（１）数平均分子量

装置：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

溶媒：テトラヒドロフラン

基準物質：ポリスチレン

サンプル濃度：３ｍｇ／ｍｌ

カラム固定相 : PL gel MIXED - B

カラム温度 : 40

【0094】

(2) ウレタン基濃度

各(D) 1 g に水酸化ナトリウム 1 g を加え、元素分析装置 [LECO 製「TruSpec Micro CHNS」] を用いて、測定し、下記算出式にて、ウレタン基濃度を算出した。

$[(D-1) \sim (D-20)]$ 及び $(D'-1) \sim (D'-12)$

ウレタン基濃度 $[mmol/g] = (\text{試料 } 1 \text{ g に水酸化ナトリウムを加え加熱したときに発生したアンモニア分子の } mmol \text{ 数})$

10

$[(D-21)]$

ウレタン基濃度 $[mmol/g] = (\text{試料 } 1 \text{ g に水酸化ナトリウムを加え加熱したときに発生したアンモニア分子の } mmol \text{ 数}) * \{ IR \text{ 測定によるウレタン基の } C=O \text{ 伸縮 } (1690 \text{ cm}^{-1}) \text{ ピーク面積} / (IR \text{ 測定によるウレタン基の } C=O \text{ 伸縮 } (1690 \text{ cm}^{-1}) \text{ ピーク面積} + IR \text{ 測定によるアミド基の } C=O \text{ 伸縮 } (1650 \text{ cm}^{-1}) \text{ ピーク面積}) \}$

尚、IR 測定には [日立ハイテック製「フーリエ変換赤外分光装置 Nicolet iS 50 FT-IR」] を用いた。

【0095】

(3) 粘度

20

JIS - K 7117 に準拠し、B 型粘度計を用いて 38 での粘度を測定した。塗工適正の観点から好ましい領域は $100 \sim 3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、より好ましくは $150 \sim 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

【0096】

(4) 全光線透過率

JIS - K 7136 に準拠し、全光線透過率測定装置 [BYK gardner 製「haze-gard dual」] を用いて測定した。透明性の観点から好ましい領域は 91 % 以上であり、より好ましくは 92 % 以上である。

【0097】

(5) 貯蔵安定性

30

窒素雰囲気置換した密閉容器中で 100 にて保管し、粘度が $8000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (38) となった時点ゲル化したと判断した。

【0098】

【表 2】

	比較例 1 (D'-1)	比較例 2 (D'-2)	比較例 3 (D'-3)	比較例 4 (D'-4)	比較例 5 (D'-5)	比較例 6 (D'-6)	比較例 7 (D'-7)	比較例 8 (D'-8)	比較例 9 (D'-9)	比較例 10 (D'-10)	比較例 11 (D'-11)	比較例 12 (D'-12)
ポリプロピレン無水マレイン酸付加物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応物 (D'-1)	100											
(A')	ナフテン無水マレイン酸付加物と2-アミノエタノールの反応物(A'1-2)	100										
	ポリエチレン無水マレイン酸付加物と2-アミノエタノールの反応物(A'1-3)		100									
	ノナンジオール(A'2-1)				100							
	分子量1,000以上のオレフィンジオール(A'2-2)					100						
ポリプロピレン骨格を有するジオール (A)	ポリブタジエンポリオール(A'2-3)						100					
	ポリプロピレン無水マレイン酸付加物と2-アミノエタノールの反応物(A1-6)			100								
(B')	ポリブタジエンジオール(A2-5)							100	100	100	100	100
	4,4'-メチレンジビス(イソシアネートヘンセン)(B'-1)							6.8				
有機ジイソシアネート 及び/又はその 変性物(B)	脂環式ジイソシアネート(B2-1)	135.7	0.4	0.5	140.5	0.4	10.0		10.7	5.5	10.7	5.5
	水酸基末端ポリエチレングリ コールアクリレート(C'-1)			0.4					236.8			
(C')	ベンタエリスリトールジ/トリアクリ レート(C'-2)									0.7		
活性水素含有基 を有する(メタ)アクリレー ト(C)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート(C 1-2)	26.3	0.2		2.5	0.3	1.1	1.1			7.5	0.3
	ト(C1)											

表 1 及び表 2 に記載の (A)、(B)、(C)、(A')、(C') 及び (D') は以下を使用した。

ポリエチレン無水マレイン酸付加物と 2 - アミノエタノールの反応物 (A 1 - 1) : 製造例 1 の化合物

ポリプロピレン無水マレイン酸付加物とエチレングリコールの反応物 (A 1 - 2) : 製造例 2 の化合物

ポリブテン無水マレイン酸付加物とエチレングリコールの反応物 (A 1 - 3) : 製造例 3 の化合物

ポリブテン無水マレイン酸付加物の 3 - アミノプロパノール反応物 (A 1 - 4) : 製造例 4 の化合物

ポリイソブレン無水マレイン酸付加物と 2 - アミノエタノールの反応物 (A 1 - 5) : 製造例 5 の化合物

ポリシクロオレフィン無水マレイン酸付加物と 2 - アミノエタノールの反応物 (A 1 - 6) : 製造例 6 の化合物

ポリイソブレンジオール (A 2 - 1) : 出光興産製「Poly i p (数平均分子量 2, 500)」

水素添加ポリイソブレンジオール (A 2 - 2) : 製造例 7 の化合物

ポリブタジエンジオール (A 2 - 3) : 日本曹達製「NISSO - PB G - 1000 (数平均分子量 1, 400)」

ポリブタジエンジオール (A 2 - 4) : 日本曹達製「NISSO - PB G - 2000 (数平均分子量 2, 000)」

ポリブタジエンジオール (A 2 - 5) : 日本曹達製「NISSO - PB G - 3000 (数平均分子量 3, 000)」

水素添加ポリブタジエンジオール (A 2 - 6) : 日本曹達製「NISSO - PB GI - 1000 (数平均分子量 1, 500)」

水素添加ポリブタジエンジオール (A 2 - 7) : 日本曹達製「NISSO - PB GI - 2000 (数平均分子量 2, 100)」

水素添加ポリブタジエンジオール (A 2 - 8) : 日本曹達製「NISSO - PB GI - 3000 (数平均分子量 3, 000)」

エチレン / オレフィン重合体のジオール (A 2 - 9) : 製造例 8 の化合物

【0101】

1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (B 1 - 1) : 住友バイエルウレタン製「デスモジュール H」

リジンジイソシアネート (B 1 - 2) : 製「L - リジンジイソシアネート」

イソホロンジイソシアネート (B 2 - 1) : 住友バイエルウレタン製「デスモジュール I」

1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート (B 2 - 2) : 三井化学製「タケネート 600」

4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (B 2 - 3) : 住友バイエルウレタン製「デスモジュール W」

ノルボルナンジイソシアネート (B 2 - 4) : 三井化学ファイン製「NB DI」

ビウレット変性 - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (B 3 - 1) : 旭化成製「デュラネート 24A - 100」

イソシアヌレート変性 - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (B 3 - 2) : 旭化成製「デュラネート TPA - 100」

イソシアヌレート変性イソホロンジイソシアネート (B 3 - 3) : エボニック・デグサ・ジャパン製「VESTANAT 1890 / 100」

【0102】

2 - ヒドロキシエチルアクリレート (C 1 - 1) : 日本触媒製「BHEA」

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (C 1 - 2) : 日本触媒製「HEMA」

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシプロピルアクリレート (C 1 - 3) : 日本触媒製「HPA」

4 - ヒドロキシブチルアクリレート (C 1 - 4) : 大阪有機化学工業製「4HBA」

グリセリンジメタクリレート (C 1 - 5) : 日油製「ブレンマーGMR-H」(炭素数 11)

2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド (C 1 - 6) : 興人製「HEAA」

2 - アクリロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシエチル - フタル酸 (C 1 - 7) : 共栄社化学製「ライトアクリレートHOA-MPE」

水酸基末端デカエチレングリコールアクリレート (C 1 - 8) : 日油製「ブレンマーAE-400」(炭素数 10)

水酸基末端トリデカプロピレングリコールメタクリレート (C 1 - 9) : 日油製「ブレンマーPP-800」(炭素数 43)

水酸基末端(デカエチレングリコール/ペンタプロピレングリコール)メタクリレート (C 1 - 10) : 日油製「ブレンマー55PET-800」(炭素数 44)

テトラメチルピペリジニルメタクリレート (C 2 - 1) : 日立化成製「ファンクリルFA-712HM」

【0103】

ポリプロピレン無水マレイン酸付加物と2 - ヒドロキシエチルメタクリレートの反応物 (D' - 1) : クラレ製「UC-203 (数平均分子量 35,000)」

エタン無水マレイン酸付加物と2 - アミノエタノールの反応物 (A' 1 - 2) : 比較製造例 1 の化合物

ポリエチレン無水マレイン酸付加物と2 - アミノエタノールの反応物 (A' 1 - 3) : 比較製造例 2 の化合物

ノナンジオール (A' 2 - 1) : 和光純薬製

ポリイソブレンジオール (A' 2 - 2) : 比較製造例 3 の化合物

ポリブタジエンポリオール (A' 2 - 3) : 出光興産製「Poly bd (数平均分子量 3,000)」

4, 4', 4'' - メチリジントリス (イソシアネートベンゼン) (B' - 1) : B C O S c i e n c e s 社製

水酸基末端ポリエチレングリコールメタクリレート (C' - 1) : 比較製造例 4 の化合物

ペンタエリスリトールテトラアクリレート (C' - 2) : 三洋化成製「ネオマーEA-300」

【0104】

10

20

30

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
(D)	(D-1)	(D-2)	(D-3)	(D-4)	(D-5)	(D-6)	(D-7)	(D-8)	(D-9)	(D-10)
ウレタン濃度 [mmol/g]	0.90	0.73	0.67	0.56	0.68	0.63	0.54	0.52	0.47	0.80
数平均分子量	4,000	7,500	10,000	30,000	7,500	10,000	20,000	30,000	100,000	30,000
粘度 [Pa・s]	150	500	1,000	2,500	200	500	1,300	2,000	3,000	1,800
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92	92	92	91	92
貯蔵安定性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42
(D)	(D-11)	(D-12)	(D-13)	(D-14)	(D-15)	(D-16)	(D-17)	(D-18)	(D-19)	(D-20)	(D-21)
ウレタン濃度 [mmol/g]	0.81	0.79	1.14	1.18	0.72	0.12	0.08	0.48	0.12	0.66	2.48
数平均分子量	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	60,000	80,000	30,000	60,000	30,000	3,500
粘度 [Pa・s]	2,500	2,200	2,800	2,500	2,000	3,000	2,500	2,600	2,700	2,900	120
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92	91	91	91	91	91
貯蔵安定性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24
(D)	(D'-1)	(D'-2)	(D'-3)	(D'-4)	(D'-5)	(D'-6)	(D'-7)	(D'-8)	(D'-9)	(D'-10)	(D'-11)	(D'-12)
ウレタン濃度 [mmol/g]	0.00	4.66	0.03	0.05	5.20	0.04	0.81	0.00	0.28	0.47	0.81	0.47
数平均分子量	35,000	2,800	130,000	83,000	30,000	110,000	30,000	30,000	5,000	120,000	5,000	120,000
粘度 [Pa・s]	190	70	固体	7,900	固体	ゲル化	固体	8,000	4000	4500	90	固体
全光線透過率 [%]	90	89	72	80	75	70	72	80	84	87	89	71
貯蔵安定性	ゲル化	変化なし	初期から 固体	ゲル化	初期から 固体	初期からゲル化	初期から 固体	初期から 8,000Pa・s	変化なし	変化なし	変化なし	初期から 固体

実施例 22 ~ 25 と実施例 27 ~ 30 の比較から、水素添加していない樹脂の方がより低粘度化でき、実施例 29 と 31 の比較から、ポリイソブレン骨格の方がポリブタジエン骨格よりもより低粘度化でき、また、実施例 22 ~ 37 と実施例 38 ~ 41 の比較から、(A1) よりも (A2) の方が高透明性であると分かる。

比較例 1 は、(D' - 1) の残存カルボン酸とアクリルエステル基が隣接するために貯蔵安定性に課題があるが、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂 (D) は残存カルボン酸が無い組成又は残存カルボン酸とアクリルエステル基の距離を離す事で、貯蔵安定性が向上している事が分かる。

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂以外は高粘度、不透明、貯蔵安定性に課題があることが比較例から分かる。

【0106】

実施例 43 ~ 63、比較例 25 ~ 36 : (D) 及び (D') の硬化後の物性評価

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂 (D - 1) ~ (D - 21) 及び比較用の活性エネルギー線硬化性樹脂 (D' - 1) ~ (D' - 12) 各 95 部とイルガキュア 184 (E4 - 1) (BASF 製) 5 部を一括で配合し、ディスパーサーで均一に混合攪拌し、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (Q - 1) ~ (Q - 21)、比較用の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (Q' - 1) ~ (Q' - 12) を得た。尚、性状が固体の (D) については、60 まで加温し、溶融させた状態で配合した。

【0107】

[硬化速度の評価]

(Q - 1) ~ (Q - 21) 及び (Q' - 1) ~ (Q' - 12) を、表面処理を施した厚さ 100 μm の PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム [東洋紡 (株) 製コスモシャイン A4300] に、アプリケーターを用いて膜厚 20 μm となるように塗布して、ベルトコンベア式 UV 照射装置 (アイグラフィックス株式会社「ECS - 151U」) を使用して露光を行った。露光量を 365 nm として 100、300、500 及び 1000 mJ/cm^2 と振り、透過 IR (日本文高株式会社製「FT/IR - 460 Plus」) にて、露光前後での、1600 cm^{-1} における不飽和結合の消失度合いから、下記計算式にて反応率 (%) を計算した。

反応率 (%) の算出式 = $100 \times (\text{露光前の吸光度} - \text{露光後の吸光度}) / \text{露光前の吸光度}$

【0108】

[硬化後樹脂の性能評価]

実施例 43 ~ 63 及び比較例 25 ~ 36 で得た各活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、表面に離型性処理を施した厚さ 100 μm の PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム [リンテック製「PET - 38C」] に、アプリケーターを用いて膜厚 200 μm となるように塗布して、ベルトコンベア式 UV 照射装置 (アイグラフィックス株式会社「ECS - 151U」) を使用して露光を行った。露光量は 365 nm として 1000 mJ/cm^2 であった。尚、性状が固体の (D) については、60 まで加温し、溶融させた状態で塗工した。露光後、硬化塗膜を離型性処理 PET フィルムから剥がし、評価用試験片とした。

硬化後の塗膜について以下の方法で性能評価を行った結果を表 4 に示す。

【0109】

[硬化後塗膜の性能評価方法]

(1) 破断伸び

各試験片について、引っ張り試験機 (オリエンテック社「テンシロン」) で、温度 25、加重 5 kgf、引っ張り速度 5 mm/分にて測定した。基材追従性の観点から好ましくは、500% 以上である。

(2) 貯蔵弾性率

各試験片について、粘弾性測定装置 (セイコーインスツルメンツ製「DMS 6100」) を用い、測定周波数 1 Hz で貯蔵弾性率 (Pa) (25) を測定した。耐衝撃性の観点から好ましくは 104 ~ 107 Pa である。

10

20

30

40

50

(3) 全光線透過率

J I S - K 7 1 3 6 に準拠し、全光線透過率測定装置 [B Y K g a r d n e r 製「h a z e - g a r d d u a l」] で測定した。透明性の観点から好ましい領域は 9 1 % 以上であり、より好ましくは 9 2 % 以上である。

(4) 硬化収縮率

硬化前の樹脂液と硬化後の固体の比重を電子比重計 (M I R A G E 社製 S D - 1 2 0 L) で測定した。

【 0 1 1 0 】

【表 4】

使用した(D)	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52
	(Q-1)	(Q-2)	(Q-3)	(Q-4)	(Q-5)	(Q-6)	(Q-7)	(Q-8)	(Q-9)	(Q-10)
硬化速度 (反応率)	38%	41%	45%	42%	40%	44%	43%	42%	39%	37%
破断伸び [%]	59%	62%	66%	63%	61%	65%	64%	64%	60%	58%
貯蔵弾性率 [Pa]	72%	75%	78%	76%	74%	77%	76%	76%	73%	71%
全光線透過率 [%]	89%	90%	93%	91%	90%	92%	91%	91%	90%	88%
硬化収縮率 [%]	620	650	700	660	640	680	670	660	630	610
貯蔵弾性率 [Pa]	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁷
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
硬化収縮率 [%]	1.8	1.5	1.0	1.3	1.6	1.1	1.2	1.3	1.7	1.9

使用した(D)	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63
	(Q-11)	(Q-12)	(Q-13)	(Q-14)	(Q-15)	(Q-16)	(Q-17)	(Q-18)	(Q-19)	(Q-20)	(Q-21)
硬化速度 (反応率)	36%	36%	35%	35%	34%	34%	33%	32%	32%	31%	31%
破断伸び [%]	57%	58%	58%	55%	55%	54%	54%	54%	53%	52%	50%
貯蔵弾性率 [Pa]	70%	69%	68%	67%	66%	65%	64%	64%	63%	61%	60%
全光線透過率 [%]	88%	87%	87%	87%	87%	86%	86%	86%	85%	85%	84%
硬化収縮率 [%]	600	590	580	570	560	550	540	530	520	500	500
貯蔵弾性率 [Pa]	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92	91	91	91	91	91
硬化収縮率 [%]	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1

使用した(D')	比較例25	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34	比較例35	比較例36
	(Q'-1)	(Q'-2)	(Q'-3)	(Q'-4)	(Q'-5)	(Q'-6)	(Q'-7)	(Q'-8)	(Q'-9)	(Q'-10)	(Q'-11)	(Q'-12)
硬化速度 (反応率)	30%	25%	22%	23%	24%	30%	24%	22%	30%	29%	20%	25%
破断伸び [%]	35%	35%	33%	34%	33%	38%	29%	30%	38%	37%	31%	37%
貯蔵弾性率 [Pa]	40%	40%	37%	38%	35%	40%	31%	38%	46%	45%	41%	45%
全光線透過率 [%]	45%	42%	40%	41%	37%	42%	31%	43%	50%	49%	43%	46%
硬化収縮率 [%]	400	120	130	110	120	110	130	150	350	300	250	110
貯蔵弾性率 [Pa]	10 ⁵	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁸	10 ⁸	10 ³	10 ¹⁰
全光線透過率 [%]	90	85	70	78	70	68	68	76	81	84	87	70
硬化収縮率 [%]	2.0	3.0	3.4	3.4	3.4	3.7	3.4	3.3	3.7	3.8	4.0	3.7

【0111】

実施例43～47の比較から、破断伸び、硬化収縮率は分子量1万前後の時に最良値となり、実施例43～58と実施例59～63の比較から、破断伸び、透明性、硬化収縮率について、(A1)よりも(A2)の方がより優れている事が分かる。

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物以外は、破断伸び、貯蔵弾性率、透明性、硬化収縮率に課題があることが比較例から分かる。

【 0 1 1 2 】

実施例 6 4 : O C R としての評価

(D - 3) 3 0 部、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート [日立化成製「 F A - 5 1 2 M 」] (H 2 - 1) 1 5 部、 2 - ヒドロキシブチルメタクリレート [共栄社化学製「 ライトエステル H O B 」] (H 2 - 2) 5 部、水素添加テルペン系樹脂 [ヤスハラケミカル「 クリアロン P 8 5 」] 1 0 部、ポリブタジエン [E v o n i k 製「 P o l y O i l 1 1 0 」] 3 3 部、重合開始剤としてルシリン T P O (E 1 - 1) [B A S F 製「 」] 2 部、イルガキュア 1 8 4 (E 4 - 1) (B A S F 製) 5 部、酸化防止剤としてイルガノックス 1 0 1 0 [B A S F 製] 0 . 1 部及びイルガノックス 1 5 2 0 L (B A F S 製) 0 . 1 部を一括で配合し、ディスパーサーで均一に混合攪拌し、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (Q - 2 2) を得た。

10

【 0 1 1 3 】

実施例 6 5 : O C R としての評価

酸発生剤 (F 2 - 1) 0 . 5 部を新たに追加する以外は、実施例 6 4 と同様にして本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (Q - 2 3) を得た。

【 0 1 1 4 】

比較例 3 7 : O C R としての評価

(D - 3) を (D ' - 1) に変更する以外は、実施例 6 4 と同様にして比較用の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (Q ' - 1 3) を得た。

【 0 1 1 5 】

[硬化速度の評価]

実施例 6 4、6 5 及び比較例 3 7 で得た各活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、表面処理を施した厚さ 1 0 0 μm の P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム [東洋紡 (株) 製コスモシャイン A 4 3 0 0] に、アプリケーションャーを用いて膜厚 2 0 μm となるように塗布して、ベルトコンベア式 U V 照射装置 (アイグラフィックス株式会社「 E C S - 1 5 1 U 」) を使用して露光を行った。露光量を 3 6 5 n m として 1 0 0、3 0 0、5 0 0 及び 1 0 0 0 m J / c m² と振り、透過 I R (日本文高株式会社製「 F T / I R - 4 6 0 P l u s 」) にて、露光前後での、1 6 0 0 c m⁻¹ における不飽和結合の消失度合いから、下記計算式にて反応率 (%) を計算した。

反応率 (%) の算出式 = 1 0 0 × (露光前の吸光度 - 露光後の吸光度) / 露光前の吸光度

30

【 0 1 1 6 】

[硬化後樹脂の性能評価]

実施例 4 3 ~ 6 3 及び比較例 2 5 ~ 3 6 と同様にして、実施例 6 4、6 5 及び比較例 3 7 の硬化後樹脂の性能評価、及び下記の遮蔽部硬化性の評価を行った結果を表 5 に示す。

【 0 1 1 7 】

[遮蔽部硬化性の評価]

実施例 6 4、6 5 及び比較例 3 7 で得た各活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、表面処理を施した厚さ 1 0 0 μm の P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム [東洋紡 (株) 製コスモシャイン A 4 3 0 0] に、アプリケーションャーを用いて膜厚 2 0 μm となるように塗布して、黒色のポリカーボネート板を塗工した塗膜上に載置し、ベルトコンベア式 U V 照射装置 (アイグラフィックス株式会社「 E C S - 1 5 1 U 」) を使用して露光を行った。露光量は 3 6 5 n m として 1 0 0 0 m J / c m² であった。

40

露光後、黒色のポリカーボネート板を外し、透過 I R (日本文高株式会社製「 F T / I R - 4 6 0 P l u s 」) にて、露光部・露光部から遮蔽部へ 2 c m 奥の地点それぞれにおいて、1 6 0 0 c m⁻¹ における不飽和結合の消失度合いから、下記計算式にて反応率 (%) を計算した。

反応率 (%) の算出式 = 1 0 0 × (露光前の吸光度 - 露光後の吸光度) / 露光前の吸光度

【 0 1 1 8 】

【表 5】

		実施例64 (Q-22)	実施例65 (Q-23)	比較例37 (Q'-13)
使用した(D)、(D')		(D-3)	(D-3)	(D'-1)
硬化速度 (反応率)	100mJ/cm ²	40%	45%	25%
	300mJ/cm ²	60%	70%	38%
	500mJ/cm ²	72%	80%	46%
	1,000mJ/cm ²	90%	92%	50%
破断伸び [%]		520	520	350
貯蔵弾性率[Pa]		10 ⁵	10 ⁵	10 ⁶
全光線透過率[%]		92	92	90
硬化収縮率[%]		1.3	1.3	1.7
反応率[%]	露光部	90	92	50
	露光部から遮蔽部 へ2cm奥の地点	65	80	30

10

【0119】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及びそれを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、OCR用の組成とした場合でも、速硬化性、破断伸び、貯蔵弾性率透明性、低硬化収縮性及び遮蔽部硬化性の全てを満足することが可能である。

20

【産業上の利用可能性】

【0120】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及びそれを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化後の硬化膜が塗工適正（粘度）、高透明性、貯蔵安定性、基材追従性（破断伸び）、低硬化収縮性及び遮蔽部硬化性に優れている為、画像表示ディスプレイの画像表示ユニットと前面板との間の緩衝層用として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 磯部 真吾

京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

F ターム(参考) 4J034 AA03 AA04 AA05 CA02 CA04 CA34 CB03 CC02 CD01 CD06
DA01 DB04 DG03 DP12 DP19 FA02 FB01 FC01 FE01 FE03
GA06 GA23 HA01 HA07 HB11 HC03 HC17 HC22 HC46 HC52
HC61 HC71 HC73 JA02 JA14 JA32 KA01 KB01 KB02 KC23
KD02 KD12 QB11 RA05 RA14
4J127 AA03 BB031 BB041 BB051 BB111 BB221 BC021 BC041 BD441 BD461
BE011 BE01X BE021 BE02X BE031 BE03X BE151 BE15X BE161 BE16X
BE241 BE24Y BE391 BE39X BF011 BF01X BF151 BF15X BF501 BF50X
BF621 BF62X BG031 BG03X BG03Y BG041 BG04X BG141 BG14Y BG161
BG16X BG171 BG17X BG17Y BG251 BG25X BG271 BG27Y BG281 BG28X
FA01