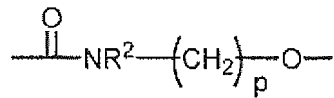


一般式(2)

【化2】

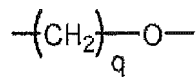


(式中R²は、水素原子または炭素数1から8のアルキル基を表す。pは1から8の整数を表す。)

10

一般式(3)

【化3】

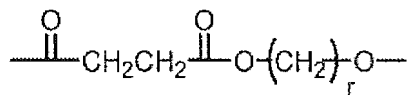


(式中qは、1から8の整数を表す。)

20

一般式(4)

【化4】

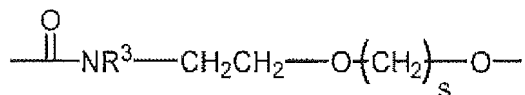


30

(式中rは、1から8の整数を表す。)

一般式(5)

【化5】



40

(式中R³は、水素原子または炭素数1から8のアルキル基を表す。sは1から8の整数を表す。)

【請求項2】

請求項1記載の重合性組成物を用いた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形樹脂、注型樹脂、光造形用樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、印刷インキ、印刷ニス、塗料、印刷版用感光性樹脂、印刷用カラープルーフ、カラーフィルター用レジスト、ブラックマトリクス用レジスト、液晶用フォトスペーサー、リアプロジェクシ

50

ョン用スクリーン材料、光ファイバー、プラズマディスプレイ用リブ材、ドライフィルムレジスト、プリント基板用レジスト、ソルダーレジスト、半導体用フォトレジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、マイクロマシン用部品製造用レジスト、エッチング用レジスト、マイクロレンズアレー、絶縁材、ホログラム材料、光学スイッチ、導波路用材料、オーバーコート剤、粉末コーティング、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、粘接着剤、剥離コート剤、マイクロカプセルを用いた画像記録材料のための組成物、各種デバイスなどの分野において、良好な物性を持った重合物を得るための反応性化合物およびそれを用いた重合性組成物に関し、特に硬化性および保存安定性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

【背景技術】

10

【0002】

アクリレート化合物やビニルエーテル化合物に代表される反応性化合物は、加熱または活性エネルギー線を照射することで重合開始剤から発生した活性種により、容易に重合反応を起こし、硬化物を形成することが知られている。

【0003】

これら反応性化合物を用いた用途は多種多様であるが、その中のひとつとして活性エネルギー線硬化型インキが挙げられる。

【0004】

従来、活性エネルギー線硬化型インキはオフセット印刷やシルクスクリーン印刷などに使用されてきたが、印字時に必要な時に必要な量のインク滴を吐出することで色当たりのコストを抑えることが出来る点や、版を必要とせずオンデマンド印刷に対応できる点から、近年インクジェット印刷用の活性エネルギー線硬化型インキの需要が高まっている。インクジェット印刷用の活性エネルギー線硬化型インキとしては、紫外線で硬化する紫外線硬化型インクジェットインキがあり、従来の水系または溶剤系の非硬化型インキと比較して揮発溶剤低減による、環境対応性、速乾性、臭気低減、インキ吸収性の無い基材への印刷が可能で、基材選択性が高い点で近年注目されつつあり、特許が開示されている(特許文献1、2)。

20

【0005】

また、インクジェットインキは、グラビアやオフセットといった他の印刷方式用インキと比較すると、粘度が印字安定性やその他得られる画質に与える影響が非常に大きいことが特徴である。

30

【0006】

近年、生産性向上のためにより高速での印刷、すなわち短時間で硬化する活性エネルギー線硬化型インクジェットインキが所望されており、その対策のひとつとして反応性置換基であるアクリル基が複数置換した反応性化合物を用いる場合がある。しかし、アクリル基の置換数が多ければ多いほどインキの粘度が上昇し、ヘッドからのインキの吐出性能が著しく低下するという問題が生じた。

【0007】

インキの粘度を上昇させずに、なおかつ硬化性を向上させる方法として、アクリレート化合物とビニルエーテル化合物とを併用した活性エネルギー線硬化型インクジェットインキが提案されているが、保存安定性に課題が残る(特許文献3)。

40

【0008】

保存安定性を改善するために、アクリル基とビニルエーテル基とを同一分子中に有する反応性化合物を用いた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキが提案されているが、硬化性の点ではまだまだ不十分である(特許文献4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平6-200204号公報

【特許文献2】特表2000-504778号公報

50

【特許文献3】特開平9 - 183927号公報

【特許文献4】欧州特許出願公開第0997508号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、硬化速度が極めて速く、かつ保存安定性に優れた重合性組成物およびそれを用いた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することである。

【課題を解決するための手段】

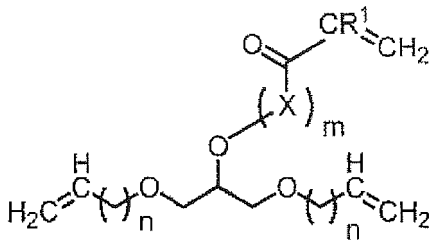
【0011】

本発明者らは、上記の諸問題点を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される反応性化合物(A)と光ラジカル重合開始剤(B)とからなる重合性組成物に関する。

【0012】

一般式(1)

【化1】



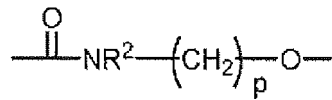
(式中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。

Xは下記一般式(2)～一般式(6)で表される基のいずれかを表す。

m、nはそれぞれ独立に0か1を表す。)

一般式(2)

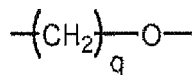
【化7】



(式中R²は、水素原子または炭素数1から8のアルキル基を表す。pは1から8の整数を表す。)

一般式(3)

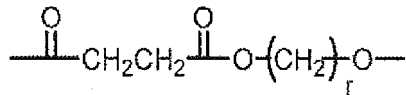
【化8】



(式中qは、1から8の整数を表す。)

一般式(4)

【化 9】

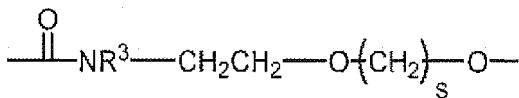


(式中 r は、1 から 8 の整数を表す。)

一般式(5)

【化 10】

10

(式中 R³ は、水素原子または炭素数 1 から 8 のアルキル基を表す。s は 1 から 8 の整数を表す。)

20

【0015】

また本発明は、上記重合性組成物からなる活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、硬化性および保存安定性に優れた重合性組成物を提供することが出来、なおかつ粘度を上昇させること無く吐出性を維持したまま硬化性を向上させ、保存安定性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することが出来た。

【発明を実施するための形態】

【0017】

30

以下、詳細にわたって本発明の実施形態を説明する。

【0018】

まず初めに、本発明の反応性化合物(A)について説明する。本発明の反応性化合物(A)は、同一分子中に1つの(メタ)アクリル基と2つのビニル基またはアリル基を有することを特徴とする化合物である。この基本構造を有することにより、反応性に富みながら保存安定性に優れるという通常相反する機能を有する化合物である。

【0019】

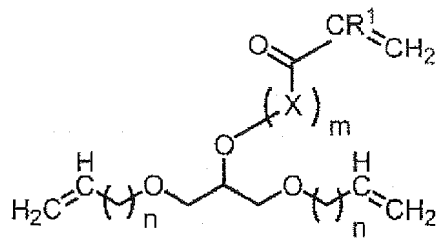
さらに、ビニル基またはアリル基を有する事で、類似した構造である3つの(メタ)アクリル基を有する反応性化合物と比較して、低粘度であることと皮膚刺激性が低いという点も優れている。

40

【0020】

一般式(1)

【化 2】



10

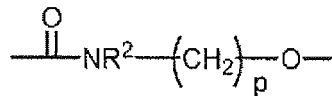
(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す。

X は下記一般式(2)～一般式(6)で表される基のいずれかを表す。

m 、 n はそれぞれ独立に0か1を表す。)

一般式(2)

【化 1 1】

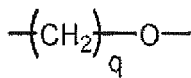


20

(式中 R^2 は、水素原子または炭素数1から8のアルキル基を表す。 p は1から8の整数を表す。)

一般式(3)

【化 1 2】

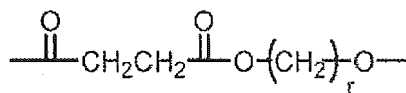


30

(式中 q は、1から8の整数を表す。)

一般式(4)

【化 1 3】

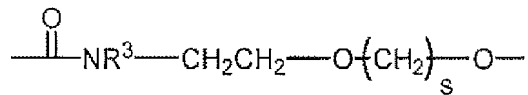


40

(式中 r は、1から8の整数を表す。)

一般式(5)

【化14】



(式中 R³は、水素原子または炭素数1から8のアルキル基を表す。sは1から8の整数を表す。)

【0021】

一般式(1)中の置換基について説明する。

【0022】

一般式(1)における置換基 R¹は、水素原子またはメチル基を表す。

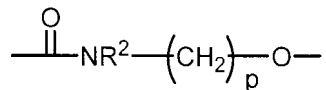
【0023】

一般式(1)における置換基 Xは下記一般式(2)～一般式(6)で表される基のいずれかを表す。

【0025】

一般式(2)

【化3】

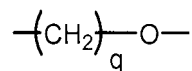


(式中 R²は、水素原子または炭素数1から8のアルキル基を表す。pは1から8の整数を表す。)

【0026】

一般式(3)

【化4】

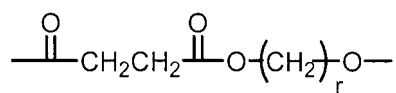


(式中 qは、1から8の整数を表す。)

【0027】

一般式(4)

【化5】

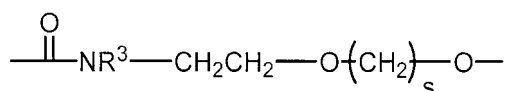


(式中 rは、1から8の整数を表す。)

【0028】

一般式(5)

【化6】



(式中 R³は、水素原子または炭素数1から8のアルキル基を表す。sは1から8の整数を表す。)

10

20

30

40

50

【0029】

本発明の反応性化合物(A)は、アルコールとイソシアネートとの反応、塩基を触媒としたアルコールとハロゲン化アルキルとの反応、酸を触媒としたエステル縮合反応、特開2001-220364号公報記載のパラジウムを含有する化合物を触媒としたエステル交換反応等、一般的な有機合成反応を利用して得ることが出来る。

【0030】

本発明の反応性化合物(A)を合成する際に使用可能な酸触媒は、有機又は無機の強酸であり、特に限定されないが、鉱酸およびそれらの部分中和塩、ヘテロポリ酸、有機スルホン酸、ハロゲン化酢酸、ルイス酸、有機スルホン酸を担持した酸性ゼオライト、有機スルホン酸を担持した活性炭等である。

10

【0031】

鉱酸の具体例としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。

【0032】

ヘテロポリ酸の具体例としては、タングステン酸、モリブデン酸、タングストケイ酸、モリブドケイ酸、タングストリン酸、モリブドリン酸等が挙げられる。

【0033】

有機スルホン酸の具体例としては、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ジメチルアンモニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0034】

ハロゲン化酢酸の具体例としては、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸等が挙げられる。

20

【0035】

ルイス酸の具体例としては、フッ化ホウ素、塩化ホウ素、塩化アルミニウム、二塩化スズ、四塩化スズ等が挙げられる。

【0036】

また、有機スルホン酸を担持した酸性ゼオライトの具体例としては、モルデナイト型、X型、Y型、型、ZSM-5型等が挙げられる。

【0037】

これらの酸触媒のうち、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、有機スルホン酸を担持した活性炭が好ましい。

30

【0038】

本発明の反応性化合物(A)を合成する際、通常外部熱源による伝熱方法が用いられるが、より効率的に合成する加熱手段として、マイクロ波を照射して加熱する方法が好ましい。

【0039】

マイクロ波としては、日本における指定周波数帯である、 2450 ± 50 MHz、 5800 ± 75 MHz、 24125 ± 125 MHzが挙げられ、好ましくは 2450 ± 50 MHzが挙げられる。

【0040】

マイクロ波発生装置は、商業用に利用されている周波数を発生させるものを使用でき、シングルモード、マルチモード、マグネトロン型、キャピティ型等の制約はない。例えば、発振周波数 2450 ± 30 MHz、出力電力760Wのマイクロ波反応装置μリアクター(四国計測工業(株)社製)を用いることができる。

40

【0041】

本発明の反応性化合物(A)を合成する際にマイクロ波加熱を用いる場合、マイクロ波エネルギーを吸収しない、または吸収しにくい非極性溶剤を添加しても良い。

【0042】

ここで、マイクロ波エネルギーを吸収しない、または吸収しにくい溶剤としては、非特許文献(B. L. Hayes, Microwave Synthesis: Chemis

50

try at the Speed of Light, CEM Publishing, Matthews NC, 2002.)より、マイクロ波周波数、2450MHz、25における各種溶剤の誘電損失($\tan \delta$)の値から、各種溶剤に対するマイクロ波のエネルギーを吸収しやすさが規定されている。

【0043】

その中において、一般的に $\tan \delta$ が0.1以下の溶剤がマイクロ波を吸収しない、または吸収しにくい溶剤として、以下の非特許文献(C. Oliver Kappe, Controlled Microwave Heating in Modern organic Synthesis)で記述されおり、具体的にはクロロベンゼン、クロロホルム、アセトニトリル、酢酸エチル、アセトン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。

10

【0044】

これら溶剤が好ましい理由としては、マイクロ波エネルギーを吸収しない、または、吸収しにくい非極性溶剤を用いることによって、反応基質であるアルコールやカルボン酸のマイクロ波の吸収を阻害することがなく、効率的な反応となることが挙げられる。その上、エステル縮合反応では、この反応で生成される水と共沸混合物を形成する溶剤が使用され、水を共沸させて脱水を促進する有機溶剤が使用されることが望ましい。

【0045】

溶剤として好ましくは、溶剤の沸点が80 ~ 120の溶剤である。具体的にはベンゼン、トルエン、シクロヘキサンが挙げられ、さらに好ましくは、トルエン、シクロヘキサンである。

20

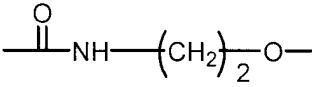
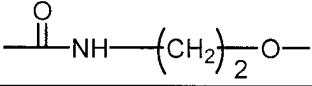
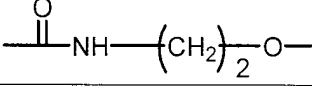
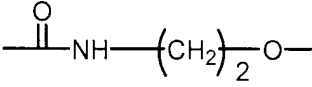
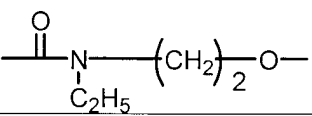
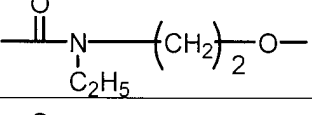
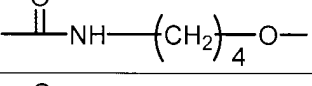
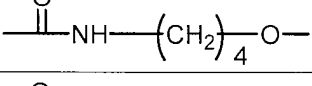
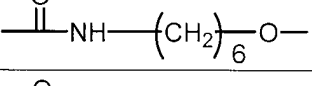
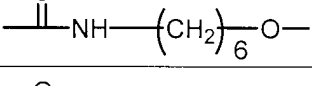
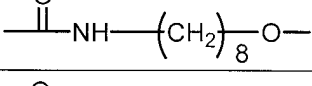
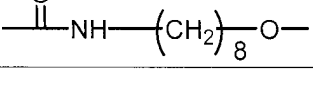
【0046】

以下に具体的な構造を表すが、本発明の反応性化合物(A)の構造は、それらに限定されるものではない。なお、表中Hは水素原子、Meはメチル基を表す。

【0047】

【表 1】

表 1

No.	R ¹	n	X
化合物(1)	H	0	なし(m=0)
化合物(2)	Me	0	なし(m=0)
化合物(3)	H	1	なし(m=0)
化合物(4)	Me	1	なし(m=0)
化合物(5)	Me	1	
化合物(6)	H	1	
化合物(7)	Me	0	
化合物(8)	H	0	
化合物(9)	H	1	
化合物(10)	Me	0	
化合物(11)	Me	1	
化合物(12)	H	1	
化合物(13)	Me	0	
化合物(14)	H	0	
化合物(15)	H	1	
化合物(16)	Me	0	

10

20

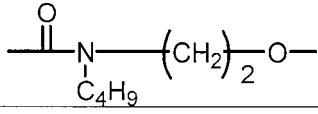
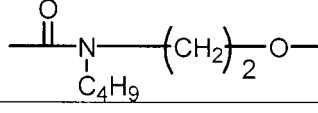
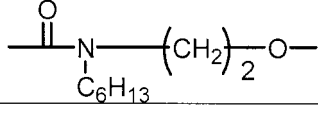
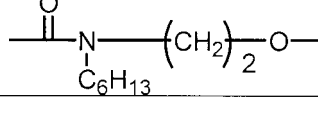
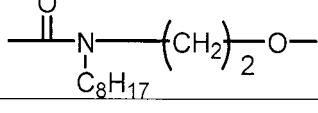
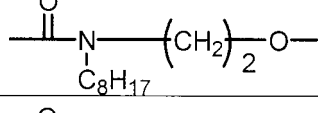
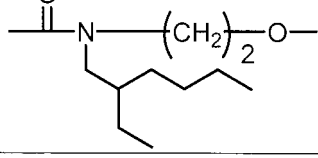
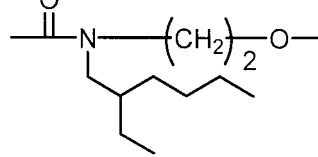
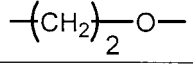
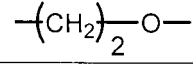
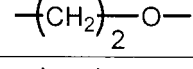
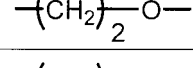
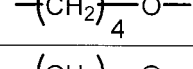
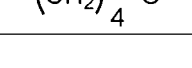
30

40

【 0 0 4 8 】

【表 1】

表 1

No.	R ¹	n	X
化合物(17)	Me	1	
化合物(18)	H	0	
化合物(19)	H	1	
化合物(20)	Me	0	
化合物(21)	Me	1	
化合物(22)	H	0	
化合物(23)	H	1	
化合物(24)	Me	0	
化合物(25)	Me	1	
化合物(26)	Me	0	
化合物(27)	H	1	
化合物(28)	H	0	
化合物(29)	Me	1	
化合物(30)	H	1	

10

20

30

40

【表 1】

表 1

No.	R ¹	n	X
化合物(31)	Me	0	$-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$
化合物(32)	H	0	$-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$
化合物(33)	Me	0	$-(\text{CH}_2)_6\text{O}-$
化合物(34)	Me	1	$-(\text{CH}_2)_6\text{O}-$
化合物(35)	H	0	$-(\text{CH}_2)_6\text{O}-$
化合物(36)	H	1	$-(\text{CH}_2)_6\text{O}-$
化合物(37)	Me	0	$-(\text{CH}_2)_8\text{O}-$
化合物(38)	Me	1	$-(\text{CH}_2)_8\text{O}-$
化合物(39)	H	0	$-(\text{CH}_2)_8\text{O}-$
化合物(40)	H	1	$-(\text{CH}_2)_8\text{O}-$
化合物(41)	Me	0	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$
化合物(42)	Me	1	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$
化合物(43)	H	0	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$
化合物(44)	H	1	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$
化合物(45)	Me	0	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$
化合物(46)	Me	1	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$
化合物(47)	H	0	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$
化合物(48)	H	1	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$

10

20

30

40

【表 1】

表 1

No.	R ¹	n	X
化合物(49)	Me	0	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—O—(CH}_2\text{)}_6\text{—O—}$
化合物(50)	Me	1	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—O—(CH}_2\text{)}_6\text{—O—}$
化合物(51)	H	0	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—O—(CH}_2\text{)}_8\text{—O—}$
化合物(52)	H	1	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—O—(CH}_2\text{)}_8\text{—O—}$
化合物(53)	H	0	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—}$
化合物(54)	H	1	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—}$
化合物(55)	Me	0	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—}$
化合物(56)	Me	1	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—}$
化合物(57)	H	0	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_4\text{—O—}$
化合物(58)	H	1	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_4\text{—O—}$
化合物(59)	Me	0	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_4\text{—O—}$
化合物(60)	Me	1	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_4\text{—O—}$
化合物(61)	H	0	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_6\text{—O—}$
化合物(62)	Me	1	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_6\text{—O—}$

10

20

30

40

【0051】

【表 1】

表 1

No.	R ¹	n	X
化合物(63)	Me	1	
化合物(64)	Me	0	
化合物(65)	H	1	
化合物(66)	H	0	
化合物(67)	Me	1	
化合物(68)	Me	0	
化合物(69)	H	1	
化合物(70)	II	1	
化合物(71)	H	0	

10

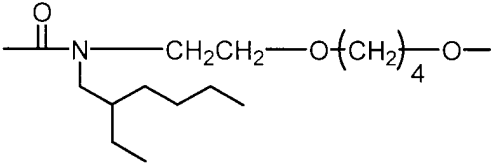
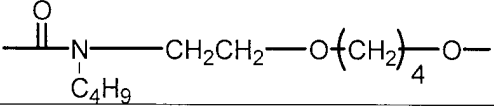
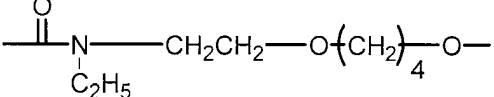
20

30

【0052】

【表 1】

表 1

No.	R ¹	n	X
化合物(72)	H	0	
化合物(73)	Me	1	
化合物(74)	Me	0	

10

【0053】

本発明の光ラジカル重合開始剤(B)について説明する。本発明の光ラジカル重合開始剤(B)としては、従来公知の光重合開始剤を用いることが可能である。具体的には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、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-オン等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；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、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等のホスフィン類；その他フェニルグリオキシリックメチルエステル等が挙げられる。より具体的には、イルガキュア-651、イルガキュア-184、ダロキュア-1173、イルガキュア-500、イルガキュア-1000、イルガキュア-2959、イルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-379、イルガキュア-1700、イルガキュア-149、イルガキュア-1800、イルガキュア-1850、イルガキュア-819、イルガキュア-784、イルガキュア-261、イルガキュア-OXE-01(CGI124)、CGI242(BASF社)、アデカオプトマーN1414、アデカオプトマーN1717、アデカオプトマーN5050(ADEKA社)、Esacure1001M(Lamberti社)、特公昭59-1281号公報、特公昭61-9621号公報ならびに特開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体、特公昭43-23684号公報、特公昭44-6413号公報、特公昭47-1604号公報ならびにUSP第3567453号明細書記載のジアゾニウム化合物公報、USP第2848328号明細書、USP第2852379号明細書ならびにUSP第2940853号明細書記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号公報、特公昭37-13109号公報、特公昭38-18015号公報ならびに特公昭45-9610号公報記載のオルト-キノンジアジド類、特公昭55-39162号公報、特開昭59-140203号公報ならびに「マクロモレキュルス(MACROMOLECULES)」、第10巻、第1307頁(1977年)記載のヨードニウム化合物をはじめとする各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第10985

20

30

40

50

1号明細書、ヨーロッパ特許第126712号明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. IMAG. SCI.)」、第30巻、第174頁(1986年)記載の金属アレン錯体、特開昭61-151197号公報記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(COORDINATION CHEMISTRY REVIEW)」、第84巻、第85～第277頁(1988年)ならびに特開平2-182701号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号公報記載のアルミナート錯体、特開平2-157760号公報記載のホウ酸塩化合物、特開昭55-127550号公報ならびに特開昭60-202437号公報記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物、特開平5-255347号公報記載のスルホニウム錯体またはオキシスルホニウム錯体、特開昭54-99185号公報、特開昭63-264560号公報ならびに特開平10-29977記載のアミノケトン化合物、特開2001-264530号公報、特開2001-261761号公報、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166、特開2008-094770、特開2009-40762、特開2010-15025、特開2010-189279、特開2010-189280公報、特表2010-526846、特表2010-527338、特表2010-527339、USP3558309号明細書(1971年)、USP4202697号明細書(1980年)ならびに特開昭61-24558号公報記載のオキシムエステル化合物等が挙げられる。

10

【0054】

20

これらの中でも、好ましくは、アミノケトンに代表されるアセトフェノン類、ホスフィン類、オキシムエステル化合物が挙げられる。

【0055】

これらは単独または複数の組み合わせで使用することが可能であり、硬化物に求める特性に応じて、任意に混合使用が可能であり、これらの光ラジカル重合開始剤(B)を用いる場合の使用量は、反応性化合物(A)と併用可能なラジカル重合性化合物の総量100重量部に対して0.01から200重量部の範囲で含有され、0.1～100重量部の範囲で含有されるのが好ましい。

30

【0056】

本発明の重合性組成物には、硬化性を向上させるためにラジカル重合性化合物を使用することができる。本発明におけるラジカル重合性化合物とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を少なくとも一つ以上を有する化合物を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体のモノマー、オリゴマーないしポリマーの化学形態を持つものである。

【0057】

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

40

【0058】

アクリレート類の例：

単官能アルキルアクリレート類の例：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアク

50

リレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート。

【 0 0 5 9 】

単官能含ヒドロキシアクリレート類の例：

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

【 0 0 6 0 】

単官能含ハロゲンアクリレート類の例：

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

【 0 0 6 1 】

単官能含エーテル基アクリレート類の例：

2 - メトキシエチルアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール # 4 0 0 アクリレート、メトキシジブropilengリコールアクリレート、メトキシトリブropilengリコールアクリレート、メトキシポリブropilengリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、2 - エチルヘキシルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、クレジルポリエチレングリコールアクリレート、p - ノニルフェノキシエチルアクリレート、p - ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、グリシジルアクリレート。

【 0 0 6 2 】

単官能含カルボキシルアクリレート類の例：

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

【 0 0 6 3 】

その他の単官能アクリレート類の例：

N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリレート、モルホリノエチルアクリレート、トリメチルシロキシエチルアクリレート、ジフェニル - 2 - アクリロイルオキシエチルホスフェート、2 - アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性 - 2 - アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2 - ヒドロキシ - 1 - アクリロキシ - 3 - メタクリロキシプロパン。

【 0 0 6 4 】

二官能アクリレート類の例：

1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール # 2 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 3 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 4 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 6 0 0 ジアクリレート、ジブropilengリコールジアクリレート、トリブropilengリコールジアク

10

20

30

40

50

リレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール# 400ジアクリレート、ポリプロピレングリコール# 700ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1,6-ヘキサジオールビス(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル)エーテル、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノベンゾエート、ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、PO変性ビスフェノールA 10
 ジアクリレート、水素化ビスフェノールAジアクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、PO変性ビスフェノールFジアクリレート、EO変性テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン。

【0065】

三官能アクリレート類の例：

グリセリンPO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性 - 20
 カプロラクトン変性トリアクリレート、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレートトリプロピオネート。

【0066】

四官能以上のアクリレート類の例：

ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルテトラアクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)ホスフェート。 30

【0067】

メタクリレート類の例：

単官能アルキルメタクリレート類の例：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート。 40

【0068】

単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：

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

【0069】

単官能含ハロゲンメタクリレート類の例：

2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1H,1H 50

、5 H - オクタフルオロペンチルメタクリレート、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、2 , 6 - ジブromo - 4 - ブチルフェニルメタクリレート、2 , 4 , 6 - トリブromoフェノキシエチルメタクリレート、2 , 4 , 6 - トリブromoフェノール3 EO付加メタクリレート。

【0070】

単官能含エーテル基メタクリレート類の例：

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

10

【0071】

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

- カルボキシエチルメタクリレート、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、- カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート、2 - メタクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2 - メタクリロイルオキシブropilハイドロゲンフタレート、2 - メタクリロイルオキシブropilヘキサヒドロハイドロゲンフタレート、2 - メタクリロイルオキシブropilテトラヒドロハイドロゲンフタレート。

20

【0072】

その他の単官能メタクリレート類の例：

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

30

【0073】

二官能メタクリレート類の例：

1 , 4 - ブタンジオールジメタクリレート、1 , 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール# 200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール# 300ジメタクリレート、ポリエチレングリコール# 400ジメタクリレート、ポリエチレングリコール# 600ジメタクリレート、ジブropilレングリコールジメタクリレート、トリブropilレングリコールジメタクリレート、テトラブropilレングリコールジメタクリレート、ポリブropilレングリコール# 400ジメタクリレート、ポリブropilレングリコール# 700ジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジメタクリレート、1 , 6 - ヘキサジオールビス(2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシブropil)エーテル、1 , 9 - ノナンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノベンゾエート、2 , 2 - ビス(4 - メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性ビスフェノールAジメタクリレート、水素化ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジメタクリ

40

50

レート、PO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性ビスフェノールFジメタクリレート、PO変性ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン。

【0074】

三官能メタクリレート類の例：

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

10

【0075】

四官能以上のメタクリレート類の例：

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

20

【0076】

アリレート類の例：

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

【0077】

酸アミド類の例：

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

30

【0078】

スチレン類の例：

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

【0079】

他のビニル化合物の例：

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

40

【0080】

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

50

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

【 0 0 8 1 】

また以下に示す環状化合物もラジカル重合性化合物として挙げられる。

三員環化合物の例：

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

10

【 0 0 8 2 】

環状ケテンアセタール類の例：

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

20

30

【 0 0 8 3 】

さらに、ラジカル重合性化合物は、以下に示す文献に記載のものも挙げることができる。例えば、山下晋三ら編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年、大成社)や加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」、(1985年、高分子刊行会)、ラドテック研究会編、赤松清編、「新・感光性樹脂の実際技術」、(1987年、シーエムシー)、遠藤剛編、「熱硬化性高分子の精密化」、(1986年、シーエムシー)、滝山榮一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)、ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、(2002年、シーエムシー)が挙げられる。

40

【 0 0 8 4 】

本発明のラジカル重合性化合物は、ただ一種のみ用いても、所望とする特性を向上するために任意の比率で二種以上混合したものをを用いても構わない。

【 0 0 8 5 】

本発明の重合性組成物には、上記モノマー以外にオリゴマー、プレポリマーと呼ばれるものを使用できる。具体的には、ダイセルUCB社製「E b e c r y 1 2 3 0、2 4 4、2 4 5、2 7 0、2 8 0 / 1 5 I B、2 8 4、2 8 5、4 8 3 0、4 8 3 5、4 8 5 8、4 8 8 3、8 4 0 2、8 8 0 3、8 8 0 0、2 5 4、2 6 4、2 6 5、2 9 4 / 3 5 H D

50

、 1 2 5 9、 1 2 6 4、 4 8 6 6、 9 2 6 0、 8 2 1 0、 1 2 9 0、 1 2 9 0 K、 5 1 2 9、 2 0 0 0、 2 0 0 1、 2 0 0 2、 2 1 0 0、 K R M 7 2 2 2、 K R M 7 7 3 5、 4 8 4 2、 2 1 0、 2 1 5、 4 8 2 7、 4 8 4 9、 6 7 0 0、 6 7 0 0 - 2 0 T、 2 0 4、 2 0 5、 6 6 0 2、 2 2 0、 4 4 5 0、 7 7 0、 I R R 5 6 7、 8 1、 8 4、 8 3、 8 0、 6 5 7、 8 0 0、 8 0 5、 8 0 8、 8 1 0、 8 1 2、 1 6 5 7、 1 8 1 0、 I R R 3 0 2、 4 5 0、 6 7 0、 8 3 0、 8 3 5、 8 7 0、 1 8 3 0、 1 8 7 0、 2 8 7 0、 I R R 2 6 7、 8 1 3、 I R R 4 8 3、 8 1 1、 4 3 6、 4 3 8、 4 4 6、 5 0 5、 5 2 4、 5 2 5、 5 5 4 W、 5 8 4、 5 8 6、 7 4 5、 7 6 7、 1 7 0 1、 1 7 5 5、 7 4 0 / 4 0 T P、 6 0 0、 6 0 1、 6 0 4、 6 0 5、 6 0 7、 6 0 8、 6 0 9、 6 0 0 / 2 5 T O、 6 1 6、 6 4 5、 6 4 8、 8 6 0、 1 6 0 6、 1 6 0 8、 1 6 2 9、 1 9 4 0、 2 9 5 8、 2 9 5 9、 3 2 0 0、 3 2 0 1、 3 4 0 4、 3 4 1 1、 3 4 1 2、 3 4 1 5、 3 5 0 0、 3 5 0 2、 3 6 0 0、 3 6 0 3、 3 6 0 4、 3 6 0 5、 3 6 0 8、 3 7 0 0、 3 7 0 0 - 2 0 H、 3 7 0 0 - 2 0 T、 3 7 0 0 - 2 5 R、 3 7 0 1、 3 7 0 1 - 2 0 T、 3 7 0 3、 3 7 0 2、 R D X 6 3 1 8 2、 6 0 4 0、 I R R 4 1 9」、 サートマー社製「CN104、 CN120、 CN124、 CN136、 CN151、 CN2270、 CN2271E、 CN435、 CN454、 CN970、 CN971、 CN972、 CN9782、 CN981、 CN9893、 CN991」、 BASF社製「Laromer EA81、 LR8713、 LR8765、 LR8986、 PE56F、 PE44F、 LR8800、 PE46T、 LR8907、 PO43F、 PO77F、 PE55F、 LR8967、 LR8981、 LR8982、 LR8992、 LR9004、 LR8956、 LR8985、 LR8987、 UP35D、 UA19T、 LR9005、 PO83F、 PO33F、 PO84F、 PO94F、 LR8863、 LR8869、 LR8889、 LR8997、 LR8996、 LR9013、 LR9019、 PO9026V、 PE9027V」、 コグニス社製「フォトマー3005、 3015、 3016、 3072、 3982、 3215、 5010、 5429、 5430、 5432、 5662、 5806、 5930、 6008、 6010、 6019、 6184、 6210、 6217、 6230、 6891、 6892、 6893 - 20R、 6363、 6572、 3660」、 根上工業社製「アートレジンUN-9000HP、 9000PEP、 9200A、 7600、 5200、 1003、 1255、 3320HA、 3320HB、 3320HC、 3320HS、 901T、 1200TPK、 6060PTM、 6060P」、 日本合成化学社製「紫光 UV-6630B、 7000B、 7510B、 7461TE、 3000B、 3200B、 3210EA、 3310B、 3500BA、 3520TL、 3700B、 6100B、 6640B、 1400B、 1700B、 6300B、 7550B、 7605B、 7610B、 7620EA、 7630B、 7640B、 2000B、 2010B、 2250EA、 2750B」、 日本化薬社製「カヤラッドR-280、 R-146、 R131、 R-205、 EX2320、 R190、 R130、 R-300、 C-0011、 TCR-1234、 ZFR-1122、 UX-2201、 UX-2301、 UX3204、 UX-3301、 UX-4101、 UX-6101、 UX-7101、 MAX-5101、 MAX-5100、 MAX-3510、 UX-4101」等が挙げられる。

【0086】

また本発明の重合性組成物には、樹脂を使用することができる。ここで樹脂とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体の化学形態を持つものである。

【0087】

分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体(例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース)、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ブタジエン-アクリルニトリル共重合体のような合成ゴム等が挙げられる。これらの樹脂は、その中の1種または2種以上

10

20

30

40

50

を用いることができる。

【0088】

さらに本発明の重合性組成物は、いわゆるアルカリ現像型のフォトレジスト材料として画像形成用に用いる等の目的のために、下記に示すカルボキシル基含有ポリマーを添加して用いても良い。カルボキシル基含有ポリマーはアルカリ水溶液に対する溶解性を有するため、本発明の重合性組成物を用いて作成した膜を部分的に硬化すれば、アルカリ水溶液に対する溶解度の違いから、いわゆるネガ型レジストのパターンを形成することが可能である。ここでカルボキシル基含有ポリマーとは、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。これらの共重合体は単独であるいは2種以上混合しても差し支えない。

10

【0089】

ここで、アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 - n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸 - t - ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル等のアクリル酸の炭素数 1 ~ 18 のアルキルエステル類、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル等の水酸基含有アクリル酸エステル類、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等の窒素含有アクリル酸エステル類、アクリル酸グリシジル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸モルホルル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル等のその他アクリル酸エステル類を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

20

【0090】

メタアクリル酸エステルとしては、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 - n - プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 - n - ブチル、メタアクリル酸 - t - ブチル、メタアクリル酸 - 2 - エチルヘキシル等のメタアクリル酸の炭素数 1 ~ 18 のアルキルエステル類、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル等の水酸基含有メタアクリル酸エステル類、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル等の窒素含有メタアクリル酸エステル類、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸モルホルル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸シクロヘキシル等のその他メタアクリル酸エステル類を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

30

【0091】

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

【0092】

本発明の重合性組成物は、成膜性を高めるため有機高分子重合体等のバインダーと混合し、ガラス板やアルミニウム板、その他の金属板、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン等のポリマーフィルムに塗布して使用することが可能である。

40

【0093】

さらに本発明の重合性組成物と混合して使用可能なバインダーとしては、ポリアクリレート類、ポリ - アルキルアクリレート類、ポリアミド類、ポリビニルアセタール類、ポリホルムアルデヒド類、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリビニルエステル類等の重合体、共重合体が挙げられ、さらに具体的には、ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ノボラック樹

50

脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂その他、赤松清監修、「新・感光性樹脂の実際技術」、(シーエムシー、1987年)や「10188の化学商品」、657～767頁(化学工業日報社、1988年)記載の業界公知の有機高分子重合体が挙げられる。

【0094】

また、本発明の重合性組成物は増感剤を用いなくとも十分な感度を有しているが、さらなる感度向上や、硬化後の膜特性を向上させる目的で、増感剤を併用することが可能である。

【0095】

本発明の重合性組成物と混合して併用可能な増感剤としては、ベンゾフェノン誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン誘導体、ベンジルやカンファーキノンなどに代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体などが挙げられ、その他さらに具体例には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の色素および増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。上記、増感剤の中でチオキサントン誘導体としては、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-ジクロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等を挙げることができ、ベンゾフェノン類としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができ、クマリン類としては、クマリン1、クマリン338、クマリン102等を挙げることができ、ケトクマリン類としては、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0096】

本発明の増感剤の使用量は、ラジカル重合開始剤(B)100重量部に対して、0.01～100重量部の範囲が好ましく、さらに0.1～50重量部の範囲がより好ましい。

【0097】

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

【0098】

また、本発明の重合性組成物は保存時の重合を防止する目的で重合防止剤を添加するこ

10

20

30

40

50

とが可能である。

【0099】

本発明の重合性組成物に添加可能な重合防止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等を挙げることができ、これらの重合防止剤は、ラジカル重合性化合物(B)100重量部に対して0.001から5重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0100】

また、本発明の重合性組成物はさらに重合を促進する目的で、アミンやチオール、ジスルフィドなどに代表される重合促進剤や連鎖移動触媒を添加することが可能である。

10

【0101】

本発明の重合性組成物に添加可能な重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノアセトフェノン、N-フェニルグリシン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチルプロピルアミン、オクチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン、フェニルジエタノールアミン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、アニリンアクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル等のアミン類、USP第4414312号明細書や特開昭64-13144号公報記載のチオール類、特開平2-291561号公報記載のジスルフィド類、USP第3558322号明細書や特開昭64-17048号公報記載のチオン類、特開平2-291560号公報記載のO-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類が挙げられる。

20

【0102】

本発明の重合性組成物には、基材への濡れ性を向上させる目的で、表面調整剤を加えることができる。表面調整剤の具体例としては、ビュケミー社製「BYK-300、302、306、307、310、315、320、322、323、325、330、331、333、337、340、344、370、375、377、350、352、354、355、356、358N、361N、357、390、392、UV3500、UV3510、UV3570」テゴケミー社製「Tegorad-2100、2200、2250、2500、2700」等が挙げられる。これら表面調整剤は、一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

30

【0103】

本発明における併用してもよい表面調整剤は、重合性組成物中に0~5.0重量%の範囲で用いられる。

【0104】

本発明の重合性組成物はさらに目的に応じて、染料、有機および無機顔料、顔料分散剤、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、着色剤、増量剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、色素前駆体、紫外線吸収剤、発砲剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体、樹脂型分散剤等の分散剤シランカップリング剤や4級アンモニウムクロライド等の貯蔵安定剤、可塑剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、赤外吸収剤、界面活性剤、チキソトロピー剤、抗菌剤、シリカ等の微粒子やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用しても良い。

40

【0105】

本発明の重合性組成物は重合反応に際して、熱または紫外線や可視光線、近赤外線等、電子線等によるエネルギーの付与により重合し、目的とする重合物を得ることが可能であるが、エネルギーの付与をする光源として、250nmから450nmの波長領域に発光

50

の主波長を有する光源が好ましい。250 nmから450 nmの波長領域に発光の主波長を有する光源の例としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハイドランプ、ハイパワーメタルハイドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、Nd-YAG3倍波レーザー、He-Cdレーザー、窒素レーザー、Xe-Clエキシマレーザー、Xe-Fエキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、365 nm、375 nm、385 nmに発行波長を有するLEDランプ光源などの各種光源が挙げられる。なお本明細書でいう、紫外線や可視光、近赤外線等の定義は久保亮五ら編「岩波理化学辞典第4版」(1987年、岩波)によった。

【0106】

故に、バインダーその他とともに基板上に塗布して各種インキ、インクジェットインキ、オーバーコートニス、各種刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、光ファイバー、ホログラム材料等の感光材料やマイクロカプセル等の各種記録媒体、さらには接着剤、粘着剤、粘接着剤、剥離コート剤、封止剤および各種塗料に応用することが可能である。

【0107】

本発明の重合性組成物を塗布する部材は、ガラス、プラスチック、金属および紙からなる群から適宜選択することができる。さらに、複数の部材から構成される複合部材も選択することができる。これらの部材は、板、フィルム、紙のように平坦な形状のものでもよいし、立体的な形状のものでもよい。プラスチック製のフィルムとしては、透明であるものが好ましい。

【0108】

プラスチックの素材としては、たとえば、ポリエステル系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、アクリル系ポリマー等の透明ポリマーが挙げられる。

ポリエステル系ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。セルロース系ポリマーとしては、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)等が挙げられる。アクリル系ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【0109】

プラスチックの素材として、スチレン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、およびアミド系ポリマー等の透明ポリマーも挙げられる。

スチレン系ポリマーとしては、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等が挙げられる。オレフィン系ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等が挙げられる。アミド系ポリマーとしては、ナイロンや芳香族ポリアミド等が挙げられる。

【0110】

さらに、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニルスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、およびエポキシ系ポリマー、ならびに前記ポリマーのブレンド物等の透明ポリマー等も挙げられる。特に複屈折率の少ないものが好適に用いられる。

【0111】

本発明の重合性組成物を用いた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに用いる顔料について説明する。

【0112】

本発明で使用される活性エネルギー線硬化型インクジェットインキの顔料としては、従来インクジェットインキに使用されている顔料、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色の顔料または有彩色の有機顔料が挙げられる。これらはただ

10

20

30

40

50

一種のみ用いても、または色相および濃度の調整等を目的とする特性を向上するために任意の比率で二種以上混合した系でもかまわない。

【0113】

具体的な有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系有機顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンエローなどのキノフタロン系有機顔料、イソインドリノンエローなどのイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等の公知公用の各種顔料が挙げられる。

10

【0114】

有機顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーで例示すると、C.I.ピグメントエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、120、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185、C.I.ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、C.I.ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C.I.ピグメントグリーン7、36、C.I.ピグメントブラウン23、25、26等が挙げられる。

20

【0115】

カーボンブラックの具体例としては、デグサ社製「Special Black 350、250、100、550、5、4、4A、6」「Printex U、V、140U、140V、95、90、85、80、75、55、45、40、P、60、L6、L、300、30、3、35、25、A、G」、キャボット社製「REGAL 400R、660R、330R、250R」「MOGUL E、L」、三菱化学社製「MA7、8、11、77、100、100R、100S、220、230」「#2700、#2650、#2600、#200、#2350、#2300、#2200、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#900、#850、#750、#650、#52、#50、#47、#45、#45L、#44、#40、#33、#332、#30、#25、#20、#10、#5、CF9、#95、#260」等が挙げられる。

30

40

【0116】

酸化チタンの具体例としては、石原産業社製「タイペークCR-50、50-2、57、80、90、93、95、953、97、60、60-2、63、67、58、58-2、85」「タイペークR-820、830、930、550、630、680、670、580、780、780-2、850、855」「タイペークA-100、220」「タイペークW-10」「タイペークPF-740、744」「TTO-55(A)、55(B)、55(C)、55(D)、55(S)、55(N)、51(A)、51(C)」「TTO-S-1、2」「TTO-M-1、2」、テイカ社製「チタニックスJR-301、403、405、600A、605、600E、603、805、806、701、800、808」「チタニックスJA-1、C、3、4、5」、デュボン社製「タイピユ

50

ア R - 9 0 0、9 0 2、9 6 0、7 0 6、9 3 1」等が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。有機顔料は、レーザー散乱による測定値で平均粒径 1 0 ~ 1 5 0 n m の微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が 1 0 n m 未満の場合は、粒径が小さくなることによる耐光性の低下が生じ、1 5 0 n m を越える場合は、分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じやすくなる。

【 0 1 1 8 】

有機顔料の微細化は下記の方法で行うことができる。すなわち、有機顔料、有機顔料の 3 重量倍以上の水溶性の無機塩および水溶性の溶剤の少なくとも 3 つの成分からなる混合物を粘土状の混合物とし、ニーダー等で強く練りこんで微細化したのち水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの濾過と水洗を繰り返して、水溶性の無機塩および水溶性の溶剤を除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。

【 0 1 1 9 】

水溶性の無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの無機塩は、有機顔料の 3 重量倍以上、好ましくは 2 0 重量倍以下の範囲で用いる。無機塩の量が 3 重量倍よりも少ないと、所望の大きさの処理顔料が得られない。また、2 0 重量倍よりも多いと、後の工程における洗浄処理が多量であり、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

【 0 1 2 0 】

水溶性の溶剤は、有機顔料と破砕助剤として用いられる水溶性の無機塩との適度な粘土状態をつくり、十分な破砕を効率よく行うために用いられ、水に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、混練時に温度が上昇して溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から沸点 1 2 0 ~ 2 5 0 の高沸点の溶剤が好ましい。水溶性溶剤としては、2 - (メトキシメトキシ)エタノール、2 - ブトキシエタノール、2 - (イソペンチルオキシ)エタノール、2 - (ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子量ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

本発明において顔料は、十分な濃度および十分な耐光性を得るため、活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ中に 1 ~ 3 0 重量 % の範囲で用いられる。

【 0 1 2 2 】

本発明では、顔料の分散性およびインキの保存安定性を向上させるために顔料分散剤を添加するのが好ましい。顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ステアリンアミンアセテート等を用いることができる。

【 0 1 2 3 】

分散剤の具体例としては、B Y K C h e m i e 社製「A n t i - T e r r a - U (ポリアミノアミド燐酸塩)」、「A n t i - T e r r a - 2 0 3 / 2 0 4 (高分子量ポリ

10

20

30

40

50

カルボン酸塩)」、「Disperbyk-101(ポリアミノアミド燐酸塩と酸エステル)、107(水酸基含有カルボン酸エステル)、110、111(酸基を含む共重合物)、130(ポリアミド)、161、162、163、164、165、166、170(高分子共重合物)」、「400」、「Bykumen」(高分子量不飽和酸エステル)、「BYK-P104、P105(高分子量不飽和酸ポリカルボン酸)」、「P104S、240S(高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系)」、「Lactimon(長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン)」が挙げられる。

【0124】

また、EfkacHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100(変性ポリアクリレート)、150(脂肪族系変性ポリマー)、400、401、402、403、450、451、452、453(変性ポリアクリレート)、745(銅フタロシアニン系)」、共栄社化学社製「フローレンTG-710(ウレタンオリゴマー)」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo.50E、No.300(アクリル系共重合物)」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874(高分子分散剤)、#2150(脂肪族多価カルボン酸)、#7004(ポリエーテルエステル型)」が挙げられる。

【0125】

さらに、花王社製「デモールRN、N(ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、MS、C、SN-B(芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、EP」、「ホモゲノールL-18(ポリカルボン酸型高分子)」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985(ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)」、「アセタミン24(ココナッツアミンアセテート)、86(ステアリルアミンアセテート)」、アビシア社製「ソルスパーズ5000(フタロシアニンアンモニウム塩系)、13940(ポリエステルアミン系)、17000(脂肪酸アミン系)、24000GR、32000、33000、39000、41000、53000」、日光ケミカル社製「ニコールT106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX(ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline4-0(ヘキサグリセリルテトラオレート)」、味の素ファインテック社製「アジスパーPB821、822、824」等が挙げられる。

【0126】

分散剤の添加量はとくに限定されるものではないが、好ましくは活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ中に0.1~10重量%の範囲で用いられる。

【0127】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキには、顔料の分散性およびインキの保存安定性をより向上させるために、有機顔料の酸性誘導体を顔料の分散時に配合することが好ましい。

【0128】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは、モノマー、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を作成しておいてモノマーで希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがからず、多大な分散時間を必要としないため、インキ成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインキが調製される。インキは、孔径3 μ m以下さらには、1 μ m以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

【0129】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは、25 μ mでの粘度が5~50mPa \cdot sと高めに調整することが好ましい。25 μ mでの粘度が5~50mPa \cdot sのインキは、特に通常の4~10KHzの周波数を有するヘッドから、10~50KHzの高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。

産業株式会社製) 4.2 gを加えて60℃にて10時間攪拌した。その後ヨウ化エチル 32.6 gを加えて60℃にて10時間攪拌した。反応終了後、水洗した有機層を減圧下に蒸留することにより、目的の化合物(10)を収率49%で得た。

【0139】

<実施例4>化合物(30)の合成

テトラヒドロフラン150 ml中に、'-グリセロールジアリルエーテル15.0 gとt-ブトキシナトリウム8.4 gとヒドロキノン0.03 gとを加えて、50℃にて3時間攪拌した後に、ヨウ化ナトリウム13.1 gと4-クロロブチルアクリレート17.0 gとを加えて60℃にて6時間攪拌した。反応終了後、減圧下に蒸留することにより、目的の化合物(30)を収率55%で得た。

10

【0140】

<実施例5>化合物(48)の合成

トルエン180 ml中に、'-グリセロールジアリルエーテル30.0 gと無水コハク酸17.4 gとパラトルエンスルホン酸一水和物0.2 gとヒドロキノン0.06 gとを加えて、加熱還流条件で8時間攪拌した。反応終了後、減圧下に蒸留することにより、カルボン酸化合物を得た。次にこのカルボン酸化合物15.5 gと4-ヒドロキシブチルアクリレート8.2 gとヘプタン90 mlとジメシチルアンモニウムペンタフルオロベンゼンスルホナート0.3 gとヒドロキノン0.03 gとを混合し、80℃にて24時間攪拌した。反応終了後、減圧下に蒸留することにより、目的の化合物(48)を収率50%で得た。

20

【0141】

<実施例6>化合物(53)の合成

反応容器中に、酢酸エチル120 mlと、'-グリセロールジビニルエーテル30.0 gとを加えて0℃にて攪拌しているところへ、2-(2'-イソシアナトエトキシ)エチルアクリレート38.5 gと酢酸エチル60 mlとを滴下した。さらにニッカオクチックス錫(日本化学産業株式会社製)4.2 gを加えて60℃にて10時間攪拌した。反応終了後、減圧下に蒸留することにより、目的の化合物(53)を収率42%で得た。

【0142】

<実施例7>化合物(68)の合成

反応容器中に、酢酸エチル60 mlと、'-グリセロールジビニルエーテル15.0 gとを加えて0℃にて攪拌しているところへ、6-(2'-イソシアナトエトキシ)ヘキシルメタクリレート26.5 gと酢酸エチル30 mlとを滴下した。さらにニッカオクチックス錫(日本化学産業株式会社製)1.8 gを加えて60℃にて10時間攪拌した。反応終了後、減圧下に蒸留することにより、ウレタン化合物を得た。次にこのウレタン化合物10.0 gと1-ヨードブタン4.5 gとアセトン50 mlとの混合物を60℃にて24時間攪拌した。反応終了後、減圧下に蒸留することにより、目的の化合物(68)を収率24%で得た。

30

【0143】

得られた化合物は、EI-MS(Thermo社製 Polariss Q)による質量分析より構造確認を行った。質量分析結果を表2に示す。

40

【0144】

【表 2】

表 2 合成した化合物の質量分析結果

化合物	分析結果		化合物	分析結果	
化合物(1)	理論値	196.24	化合物(48)	理論値	398.45
	実測値	196.25		実測値	398.46
化合物(6)	理論値	313.35	化合物(53)	理論値	329.35
	実測値	313.34		実測値	329.34
化合物(10)	理論値	299.32	化合物(68)	理論値	455.58
	実測値	299.33		実測値	455.57
化合物(30)	理論値	298.37			
	実測値	298.36			

10

【0145】

<実施例 8> 重合性組成物調整

反応性化合物(A)として化合物(1)を95重量部とラジカル重合開始剤(B)としてIrgacure 369(BASF社製 光重合開始剤)5重量部とを配合して、重合性組成物を得た。得られた重合性化合物を用いて、以下の方法で硬化性試験および保存安定性試験を実施した。結果を表3に示す。

20

【0146】

<実施例 9 ~ 22、比較例 1 ~ 3>

反応性化合物(A)として、表3記載の化合物を用いた以外は、実施例8と同様の方法で重合性組成物を調整し、硬化性試験および保存安定性試験を実施した。結果を表3に示す。

【0147】

<硬化性試験>

調整した重合性組成物を、KコントロールコーターのNo. 2バーを用いて、ウェット膜厚が12 μ mとなるようにペットフィルム上に塗工した後、塗工物をベルトコンベア式の紫外線照射装置(高圧水銀灯100W/cm¹灯)を用いて、コンベアスピード50m/分で紫外線照射を実施した。照射後の硬化物の表面を綿布で擦って、皮膜に傷がつかなくなるまで照射を繰り返し、硬化性の判定を実施した。照射回数が少ないほど硬化性が良いと判定した。

30

【0148】

<保存安定性試験>

調整した重合性組成物を70 ° Cで5日間保存した後の、重合組成物の状態を目視で観察した。

【0149】

判定方法

- : 変化なし
- × : 増粘した
- ×× : ゲル化した

40

【0150】

【表 3】

表 3

	反応性化合物(A)	硬化性	保存安定性
実施例 8	化合物(1)	1	○
実施例 9	化合物(6)	2	○
実施例 10	化合物(10)	2	○
実施例 11	化合物(30)	2	○
実施例 12	化合物(48)	2	○
実施例 13	化合物(53)	1	○
実施例 14	化合物(68)	3	○
実施例 15	化合物(2)	2	○
実施例 16	化合物(7)	2	○
実施例 17	化合物(9)	1	○
実施例 18	化合物(18)	2	○
実施例 19	化合物(26)	2	○
実施例 20	化合物(47)	1	○
実施例 21	化合物(69)	2	○
実施例 22	化合物(20)	2	○
比較例 1	DPGDA	6	○
比較例 2	DVE-2	10<	○
比較例 3	DPGDA : DVE -2 = 50 : 50	4	××

DPGDA : ジブロピレングリコールジアクリレート

DVE-2 : ジエチレングリコールジビニルエーテル

【0151】

本発明の反応性化合物(A)を用いた場合は、高い硬化性を有しなおかつ、保存安定性に優れた硬化物が得られることが明らかとなった。また、本発明の反応性化合物(A)が有する反応性置換基であるアクリル基とビニルエーテル基とを単独で有する化合物を用いた場合(比較例1、2)は硬化性が不十分であり、これらの化合物を併用した場合(比較例3)は、硬化性は改善されるものの保存安定性が不十分であることが判明した。

【0152】

上記の硬化性試験と保存安定性試験の結果に示されるように、本発明の重合性組成物は、高い硬化性と優れた保存安定性を示すことが明らかとなった。したがって本発明の重合性組成物は、非常に幅広い選択性を有しており、種々の用途に使用可能な重合性組成物であることが示された。

【0153】

<インクジェットインキ実施例>

【0154】

まず、顔料と顔料分散剤とモノマーとからなるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック顔料分散体を作成した。

【0155】

[顔料分散体 a の作製]

顔料分散体 a の配合を表 4 に示す。重合性モノマーと高分子分散剤とを攪拌し、高分子

分散剤が完全に溶解したことを確認した後、顔料を投入し、ハイスピードミキサー等で均一になるまで攪拌後、得られたミルベースを横型サンドミルで約1時間分散して作製した。

【0156】

【表4】

表4

使用材料	配合
L I O N O L B L U E F G - 7 4 0 0 G (東洋インキ製造社製 フタロシアニン顔料)	30.0
ソルスパーズ32000 (アビシア社製 顔料分散剤)	9.0
2-フェノキシエチルアクリレート	61.0

10

【0157】

[顔料分散体bの作製]

顔料分散体bの配合を表5に示す。顔料分散体bは顔料分散体aと同様の製造方法で作製した。

【0158】

【表5】

表5

使用材料	配合
S p e c i a l B l a c k 3 5 0 (エボニックデグサ社製 ブラック顔料)	30.0
ソルスパーズ32000 (アビシア社製 顔料分散剤)	6.0
2-フェノキシエチルアクリレート	64.0

30

【0159】

[顔料分散体cの作製]

顔料分散体cの配合を表6に示す。重合性モノマーと高分子分散剤とを攪拌し、高分子分散剤が完全に溶解したことを確認した後、顔料を投入し、ハイスピードミキサー等で均一になるまで攪拌後、得られたミルベースを横型サンドミルで約2時間分散して作製した。

【0160】

【表6】

表6

使用材料	配合
H o s t a p e r m R e d E 5 B 0 2 (クラリアント社製 キナクリドン顔料)	20.0
ソルスパーズ24000 (アビシア社製 顔料分散剤)	6.0
2-フェノキシエチルアクリレート	74.0

40

【0161】

[顔料分散体dの作製]

50

顔料分散体 d の配合を表 7 に示す。重合性モノマーと高分子分散剤とを攪拌し、高分子分散剤が完全に溶解したことを確認した後、顔料を投入し、ハイスピードミキサー等で均一になるまで攪拌後、得られたミルベースを横型サンドミルで約 1.5 時間分散して作製した。

【 0 1 6 2 】

【表 7】

表 7

使用材料	配合
YELLOW PIGMENT E4GN(ランクセス社製 ニッケル錯体アゾ顔料)	20.0
ソルスパーズ33000(アビシア社製 顔料分散剤)	15.0
2-フェノキシエチルアクリレート	65.0

10

【 0 1 6 3 】

実施例 23 ~ 37、比較例 4 ~ 6

(1) 硬化性

顔料分散体、反応性化合物(A)、ラジカル重合性化合物、ラジカル重合開始剤(B)、増感剤、表面改質剤とを混合してイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックインキを得た。インクジェットインキの配合を表 8 に示す。このインクジェットインキを UV - IJ プリンターにて PET に印字した。この塗工物を紫外線照射(高圧水銀灯 120W/cm¹ 灯)した後、綿布で擦って皮膜に傷がつかないコンベアスピードで判定した。その結果を表 8 に示す。尚、紫外線照射装置のコンベアスピード(m/分)で数字が大きい程硬化性が良い。

20

(2) 保存安定性

調整したインクジェットインキ A ~ R を 70 で 5 日間保存した後のインクジェットインキ A ~ R の状態を目視で観察した。その結果を表 8 に示す。

【 0 1 6 4 】

判定方法

○ : 変化なし

× : 増粘した

×× : ゲル化した

【 0 1 6 5 】

30

【 表 8 】

	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
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
インキ組成物	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
顔料分散体a									
顔料分散体b									
顔料分散体c									
顔料分散体d									
化合物(1)	55.5								
化合物(6)		55.5							
化合物(10)			55.5						
化合物(30)				55.5					
化合物(48)					55.5				
化合物(53)						55.5			
化合物(68)							55.5		
化合物(2)								55.5	
化合物(9)									55.5
化合物(47)									
ラジカル重合性化合物	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
表面調整剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ラジカル重合開始剤(B)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
増感剤									
評価結果	50	50	50	50	50	50	45	50	50
硬化性(m/sec.)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性									

【 0 1 6 6 】

10

20

30

40

【 表 8 】

	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	比較例4	比較例5	比較例6
	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
インキ組成物	11.4				11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
顔料分散体a									
顔料分散体b	15.0								
顔料分散体c		18.0							
顔料分散体d				17.0					
化合物(1)									
化合物(6)									
化合物(10)									
化合物(30)									
化合物(48)									
化合物(53)		53.0	50.0	51.0					
化合物(68)									
化合物(2)									
化合物(9)									
化合物(47)	55.5				55.5	55.5			
ラジカル重合性化合物	25.0	23.9	23.9	23.9	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
2-フェニルエチルアクリレート									
ジプロピレングリコールジアクリレート							55.5		27.8
ジエチレングリコールジビニルエーテル								55.5	27.7
表面調整剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BYK-331(BYK Chemie社製 シリコン樹脂)									
ラジカル重合開始剤(B)	8.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	8.0	8.0	8.0
Irgacure 369									
ルソリンTPO(BASF社製)					3.0				
Irgacure 819(BASF社製)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0			
増感剤		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0			
Kayacure BMS(日本化薬社製)									
硬化性(m/sec.)	50	50	50	45	45	50	20	未硬化	45
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	××	××

【 0 1 6 7 】

本発明の重合性組成物を用いたインクジェットインキ(実施例23~37)は、高い硬化性かつ保存安定性に優れていることが判明した。一方、本発明の反応性化合物(A)が有する反応性置換基であるアクリル基とビニルエーテル基とを単独で有する化合物を用いた場合(比較例4、5)は硬化性が不十分であり、これらの化合物を併用した場合(比較例6)は、硬化性は改善されるものの保存安定性が不十分であることが判明した。

10

20

30

40

50

【0168】

本発明の光重合性組成物は、高硬化性、高い保存安定性を両立したインクジェットインキに利用できることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0169】

本発明の目的は、反応性に富み、かつ保存安定性に優れた反応性化合物を提供し、さらに、硬化速度が極めて速く、かつ保存安定性に優れた重合性組成物およびそれを用いた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することである。本発明の反応性化合物は、同一分子中に2つのビニル基またはアリル基と1つの(メタ)アクリル基を有することを特徴とする化合物であり、この化合物を用いる事で硬化性および保存安定性に優れた重合性組成物を提供することが出来た。そのため特に、粘度を上昇させること無く吐出性を維持したまま硬化性を向上させ、保存安定性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキとしての使用が期待できる。

10

【0170】

さらに、本発明重合性組成物を使用することで、種々の用途において、使用制限されることがない。本発明により、高感度化や特性向上が期待できる用途の例としては、重合あるいは架橋反応を利用した成形樹脂、注型樹脂、光造形用樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、印刷インキ、印刷ニス、塗料、印刷版用感光性樹脂、印刷用カラープルーフ、カラーフィルター用レジスト、ブラックマトリクス用レジスト、液晶用フォトスペーサー、リアプロジェクション用スクリーン材料、光ファイバー、プラズマディスプレイ用リブ材、ドライフィルムレジスト、プリント基板用レジスト、ソルダーレジスト、半導体用フォトレジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、マイクロマシン用部品製造用レジスト、エッチング用レジスト、マイクロレンズアレー、絶縁材、ホログラム材料、光学スイッチ、導波路用材料、オーバーコート剤、粉末コーティング、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、粘接着剤、剥離コート剤、マイクロカプセルを用いた画像記録材料のための組成物、各種デバイスなどが挙げられる。

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
C08F301/00
C09D 11/00 - 13/00
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
CA, REGISTRY (STN)