

(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2014-152252

(P2014-152252A)

(43) 公開日 平成26年8月25日(2014.8.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/46 (2006.01)	C O 8 F 2/46	2 C O 5 6
C08F 220/40 (2006.01)	C O 8 F 220/40	2 H 1 8 6
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 E	4 J O 1 1
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A	4 J O 3 9
C09D 11/00 (2014.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	4 J 1 O O
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-23310 (P2013-23310)
 (22) 出願日 平成25年2月8日 (2013.2.8)

(71) 出願人 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目７番１号
 (72) 発明者 菅野 真樹
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋
 インキＳＣホールディングス株式会社内
 Fターム(参考) 2C056 EA04 FC01
 2H186 AB11 BA08 DA09 FB04 FB07
 FB11 FB15 FB32 FB36 FB37
 FB38 FB44 FB46 FB54 FB57
 4J011 AA03 AA06 AC04 BB02 CC10
 QA23 QA25 QA33 SA03 SA21
 SA31 SA41 SA51 SA84
 4J039 AD21 BE01 BE02 EA04 EA05
 EA06 EA07 EA44 EA48 GA24
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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

(57) 【要約】

【課題】硬化速度が極めて速く、かつ低臭気、保存安定性に優れた重合性組成物及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。

【解決手段】同一分子中にアクリル基とアリル基とを有することを特徴とする化合物を含んでなる重合性組成物を用いることによって、ラジカル重合開始剤との組み合わせにより発生したラジカルによる重合反応、架橋反応などをより短時間に確実に硬化することが可能となり、さらには低臭気、高い保存安定性を示すことが可能となる。

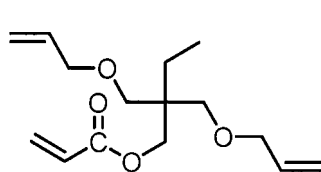
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

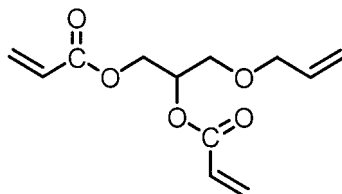
【請求項 1】

下記 M-1 で表される化合物および／または M-2 で表される化合物を含む反応性化合物 (A) と、ラジカル重合開始剤 (B) とからなる重合性組成物。

【化 1】



M-1



M-2

10

【請求項 2】

ラジカル重合開始剤 (B) が、光ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項 1 記載の重合性組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載の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。

20

【請求項 4】

請求項 3 記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを印刷し、活性エネルギー線照射によって硬化させる、印刷物の製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の製造方法で得られる印刷物。

【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重合性組成物に関し、特に硬化性、低臭気、保存安定性、及び吐出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。

30

40

【背景技術】

【0002】

アクリレート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、反応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

50

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材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)。

【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の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。

【0006】

近年、生産性向上のためにより高速での印刷、すなわち短時間で反応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アクリレート化合物等の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反応性の異なる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)。

【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)。

【0009】

さらに、アクリル基とアリルエーテル基とを同一分子中に有する反応性化合物が提案されているが、硬化性およびインクジェットインキとしての特性に関する記載はない(特許文献5)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【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

【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

【特許文献5】特開平10-101613号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、活性エネルギー線照射による反応に伴う硬化速度が極めて速く、かつ低臭気、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】

【0012】

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M-1で表される化合物および／またはM-2で表される化合物を含む反応性化合物(A)と、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。

10

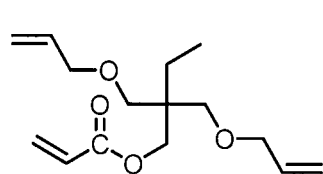
20

30

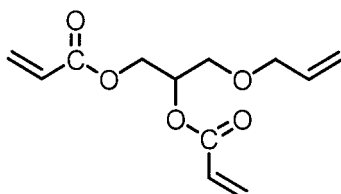
40

50

【化 1】



M - 1



M - 2

10

【0013】

また本発明は、ラジカル重合開始剤(B)が光ラジカル重合開始剤である上記重合性組成物に関する。

【0014】

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。

【0015】

また本発明は、上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを印刷し、活性エネルギー線照射によって硬化させる、印刷物の製造方法に関する。

20

【0016】

また本発明は、上記製造方法で得られる印刷物に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、活性エネルギー線照射による反応に伴う硬化性、低臭気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】

【0018】

30

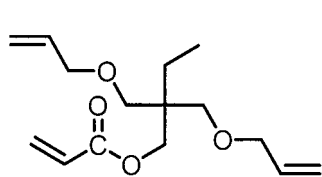
以下、詳細にわたって本発明の実施形態を説明する。

【0019】

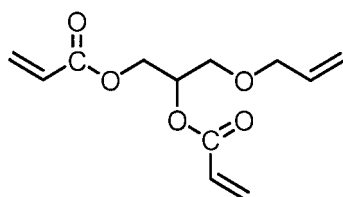
まず初めに、本発明の反応性化合物(A)について説明する。本発明の反応性化合物(A)は、同一分子中にアクリル基とアリル基とを有することを特徴とする化合物である。この基本構造を有することにより、反応性に富みながら保存安定性に優れるという通常相反する機能を有する化合物である。

【0020】

【化 2】



M - 1



M - 2

40

【0021】

さらに、アリル基を有する事で、類似した構造である2つないし3つのアクリル基を有するアクリレート化合物等の反応性化合物と比較して、低粘度であるという点も優れてい

50

る。

【0022】

本発明の反応性化合物(A)は、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、脱水剤を用いたカルボン酸とアルコールとのエステル化反応、酸クロライドを用いた反応、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。

【0023】

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、鉬酸及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

【0024】

鉬酸の具体例としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。

【0025】

ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、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。

【0026】

有機スルホン酸の具体例としては、例えば、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等が挙げられる。

20

【0027】

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

【0028】

ルイス酸の具体例としては、例えば、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。

【0029】

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、例えば、モルデナイト型、X型、Y型、β型、ZSM-5型等が挙げられる。

30

【0030】

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。

【0031】

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誘導加熱する方法が好ましい。マイクロ波照射による誘導加熱法では、所望の反応温度に短時間で達する事が出来るために、昇温時に起こりうる副生成物の生成等を抑制する事が出来る。

【0032】

マイクロ波としては、日本における指定周波数帯である、 $2450 \pm 50 \text{ MHz}$ 、 $5800 \pm 75 \text{ MHz}$ 、 $2412.5 \pm 12.5 \text{ MHz}$ が挙げられ、好ましくは $2450 \pm 50 \text{ MHz}$ が挙げられる。

40

【0033】

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、キャビティ型等の制約はない。例えば、発振周波数 $2450 \pm 30 \text{ MHz}$ 、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。

【0034】

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。

50

【0035】

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: Chemistry 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。

【0036】

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。

【0037】

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。

【0038】

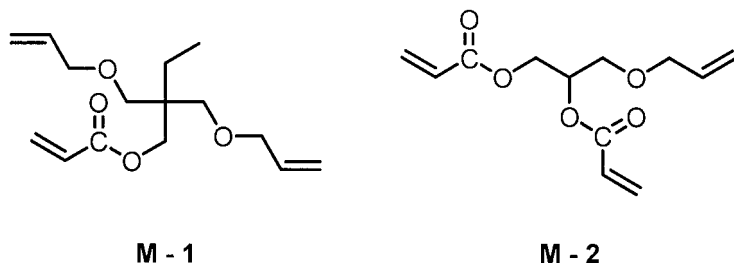
溶剤として好ましくは、溶剤の沸点が80℃～120℃の溶剤である。具体的にはベンゼン、トルエン、シクロヘキサンが挙げられ、さらに好ましくは、トルエン、シクロヘキサンである。

【0039】

下記に示す本発明の反応性化合物(A)が好ましい理由としては、重合反応に伴う硬化速度が極めて速くかつ保存安定性に優れ、低粘度であるだけでなく、原料となるトリメチロールプロパンジアリルエーテルまたはグリセリンモノアリルエーテルが工業的にも容易に入手可能であり、かつ反応性化合物(A)を得るための反応が容易である事も挙げる事ができる。

【0040】

【化3】



【0041】

本発明のラジカル重合開始剤(B)について説明する。

本発明のラジカル重合開始剤(B)とは、紫外線等の活性エネルギー線照射により、活性種であるラジカルを発生する化合物であり、発生したラジカルは、反応性化合物(A)に対して速やかにラジカル重合反応を開始させ、硬化することができる。

【0042】

本発明のラジカル重合開始剤(B)としては、従来公知の重合開始剤を用いることが可能である。具体的には、例えば、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。

【0043】

より具体的には、イルガキュアー651、イルガキュアー184、ダロキュアー1173、イルガキュアー500、イルガキュアー1000、イルガキュアー2959、イルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー379、イルガキュアー1700、イルガキュアー149、イルガキュアー1800、イルガキュアー1850、イルガキュアー819、イルガキュアー784、イルガキュアー261、イルガキュアーOXE-01 (CGI124)、CGI242 (BAS F社製)、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社製)、Esacure1001M (Lambert i社製)、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、特開昭59-1504号公報ならびに特開昭61-243807号公報記載の有機過酸化化合物、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109851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

20

30

40

50

【0044】

これらの中でも、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好ましく用いられる。

【0045】

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)と併用可能な後述の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。

【0046】

ラジカル重合開始剤(B)の使用量が0.01重量部未満の場合は、活性エネルギー線照射により発生する活性種であるラジカルの量が十分ではなく、所望の硬化速度を得る事が出来ない。一方、ラジカル重合開始剤(B)の使用量が200重量部を超える場合は、重合性組成物中の低分子成分が多すぎるため、重合反応後の硬化物の特性が不十分になる可能性がある。

【0047】

本発明の重合性組成物には、重合反応による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。

【0048】

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、スチレン誘導体、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタン等のアクリレート類、メタクリレート類、アリレート類、酸アミド類、スチレン類、他のビニル化合物類、ラジカル重合性環状化合物類、オリゴマー類、及びプレポリマー類等があげられるが、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。

【0049】

ラジカル重合性化合物のうち、アクリレート類としては、以下に示す様な化合物が例示できる。

【0050】

単官能アルキルアクリレート類の例：

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

【0051】

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、アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル、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。

【0052】

単官能含ハロゲンアクリレート類の例：

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

【0053】

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-ブチレンジ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ジグリコールアクリレート、メトキシポリエチレンジグリコール#400アクリレート、メトキシジプロピレンジグリコールアクリレート、メトキシトリプロピレンジグリコールアクリレート、メトキシポリプロピレンジグリコールアクリレート、エトキシジエチレンジ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ジグリコールアクリレート、フェノキシポリエチレンジグリコールアクリレート、クレジルポリエチレンジグリコールアクリレート、アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、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ジグリコールアクリレート、グリシジルアクリレート。

【0054】

単官能含カルボキシルアクリレート類の例：

β -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、 ω -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ヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒ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ヒ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ヒドロゲンフタレート。

【0055】

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。

【0056】

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、エチレンジグリコールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、テトラエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#200ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#300ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#400ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#600ジアクリレート、ジプロピレンジグリコールジアクリレート、トリプロピレンジグリコールジアクリレート、テトラプロピレンジグリコールジアクリレート、ポリプロピレンジグリコール#400ジアクリレート、ポリプロピレンジグリコール#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。

【0057】

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ε-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。

10

【0058】

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。

20

【0059】

ラジカル重合性化合物のうち、メタクリレート類としては、以下に示す様な化合物が例示できる。

【0060】

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。

30

【0061】

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。

【0062】

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

40

【0063】

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

50

クリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400メタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、メタクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、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

【0064】

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

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

【0065】

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

20

【0066】

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

30

40

【0067】

50

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ε-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。

【0068】

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。

【0069】

ラジカル重合性化合物のうち、アリレートとしては、以下に示す様な化合物が例示できる。

【0070】

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。

【0071】

ラジカル重合性化合物のうち、酸アミド類としては、以下に示す様な化合物が例示できる。

【0072】

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。

【0073】

ラジカル重合性化合物のうち、スチレン類としては、以下に示す様な化合物が例示できる。

【0074】

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-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルスチレン、p-tert-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。

【0075】

ラジカル重合性化合物のうち、他のビニル化合物類としては、以下に示す様な化合物が例示できる。

【0076】

酢酸ビニル、モノクロ酢酸ビニル、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。

【0077】

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

10

20

30

40

50

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 紫外線吸収剤」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。

【0078】

また以下に示す、ビニルシクロプロパン類やビニルオキシラン類の三員環化合物類、及び環状ケテンアセタール類等のラジカル重合性環状化合物類もラジカル重合性化合物として挙げられる。

【0079】

三員環化合物類としては、例えば、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。

【0080】

環状ケテンアセタール類としては、例えば、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-ジオキセパン。

【0081】

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。

【0082】

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用いても構わない。

【0083】

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類、プレポリマー類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「Ebecryl 230、244、245、270、280/15IB、284、285、4830、4835、4858、4883、8402、8803、8800、254、264、265、294/35HD、1259、1264、4866、9260、8210、1290、1290K、5129、2000、2001、2002、2100、KRM7222、KRM7735、4842、210、215、4827、4849、6700、6700-20T、204、205、6602、220、4450、770、IRR567、81、84、83、80、657、800、805、808、810、812、1657、1810、IRR302、450、670、830、835、870、1830、1870、2870、IRR267、813、IRR483、811、436、438、446、505、524、525、554W、584、586、745、767、1701、1755、740/40TP、600、601、604、605、607、608、609、600/25TO、616、645、648、860、1606、1608、1629、1940、2958、2959、3200、3201、3404、3411、3412、3415、3500、3502、3600、3603、3604、3605、3608、3700、3700-20H、3700-20T、3700-25R、3701、3701-20T、3703、3702、RDX63182、6040、IRR419」、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。

【0084】

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。

【0085】

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樹脂(ポリアクリル

10

20

30

40

50

酸エステル樹脂とポリメタクリル酸エステル樹脂を合わせてポリ(メタ)アクリル酸エステル樹脂と称す。以下同様。)、ポリエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体樹脂(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樹脂、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樹脂、ポリアミド樹脂、ポリホルムアルデヒド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルエステル樹脂、ポリビニルアミド樹脂、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、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樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、その中の1種または2種以上を用いることができる。

10

【0086】

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、上記のポリ(メタ)アクリル酸エステル樹脂のうち、下記に示すカルボキシル基含有樹脂を添加して用いても良い。カルボキシル基含有樹脂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樹脂とは、(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樹脂が挙げられる。これらの共重合体樹脂は単独であるいは2種以上混合しても差し支えない。

20

【0087】

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。

30

【0088】

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。

40

【0089】

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

【0090】

50

本発明の重合性組成物は、成膜性を高めるため、上記のラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂と混合し、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。

【0091】

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。

【0092】

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類、ベンジルやカンファーキノンなどに代表される1, 2-ジケトン誘導体類、ベンゾイン誘導体類、フルオレン誘導体類、ナフトキノン誘導体類、アントラキノン誘導体類、キサントゲン誘導体類、チオキサントゲン誘導体類、キサントン誘導体類、チオキサントン誘導体類、クマリン誘導体類、ケトクマリン誘導体類、シアニン誘導体類、メロシアニン誘導体類、オキソノール誘導体等のポリメチン色素類、アクリジン誘導体類、アジン誘導体類、チアジン誘導体類、オキサジン誘導体類、インドリン誘導体類、アズレン誘導体類、アズレニウム誘導体類、スクアリリウム誘導体類、ボルフィリン誘導体類、テトラフェニルボルフィリン誘導体類、トリアリールメタン誘導体類、テトラベンゾボルフィリン誘導体類、テトラピラジノボルフィラジン誘導体類、フタロシアニン誘導体類、テトラアザボルフィラジン誘導体類、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体類、ナフタロシアニン誘導体類、サブフタロシアニン誘導体類、ピリリウム誘導体類、チオピリリウム誘導体類、テトラフィリン誘導体類、アヌレン誘導体類、スピロピラン誘導体類、スピロオキサジン誘導体類、チオスピロピラン誘導体類、金属アレーン錯体類、有機ルテニウム錯体類などが挙げられ、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類としては、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。

【0093】

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。

【0094】

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。

【0095】

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とが可能である。

【0096】

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、ラジカル重合性開始剤(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。

【0097】

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剤を添加することが可能である。

【0098】

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剤の具体例としては、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、トリイソプロピルアミン、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、ペペリジン、ペペラジン、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。

【0099】

本発明の重合性組成物には、基材への密着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、ビッケミー社製「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。

【0100】

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。

【0101】

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。

【0102】

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、可視光線、近赤外線等、電子線等の活性エネルギー線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

10

20

30

40

50

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、250 nmから450 nmの波長領域に発光の主波長を有する光源による活性エネルギー線の照射が好ましい。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、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、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-YAG 3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、近赤外線等の活性エネルギー線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。

10

【0103】

故に、本発明の重合性組成物は、様々な部材上に印字や塗布することが可能であり、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。

【0104】

本発明の重合性組成物を印字や塗布する部材は、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。

20

【0105】

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、セルローズ系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリ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。セルローズ系ポリマーとしては、ジアセチルセルローズ、トリアセチルセルローズ(TAC)等が挙げられる。ポリ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。

30

【0106】

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

ポリ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・スチレン共重合体ポリマー等が挙げられる。ポリ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ポリマー、エチレン・プロピレン共重合体ポリマー等が挙げられる。ポリ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ポリマー等が挙げられる。

【0107】

さらに、ポリイミド系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリ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、ポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニリデン系ポリマー、ポリビニルブチラール系ポリマー、ポリアリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、およびポリ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。

40

【0108】

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。

【0109】

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に用いられる顔料と

50

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。

【0110】

具体的な有機顔料としては、例えば、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築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、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、ベンズイミダズロン系有機顔料、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有機顔料が挙げられる。

【0111】

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。

【0112】

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、#520、#50、#47、#45、#45L、#44、#40、#33、#332、#30、#25、#20、#10、#5、CF9、#95、#260」等のカーボン系無機顔料が挙げられる。

【0113】

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「タイピュアR-900、902、960、706、931」等の酸化チタン系無機顔料が挙げられる。

【0114】

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10～150nmの微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が10nm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、150nm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。

10

【0115】

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。

20

【0116】

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20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、20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。

【0117】

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120～250℃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。

30

【0118】

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1～30重量%の範囲で用いられる。

40

【0119】

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מיד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מידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、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、ナフタ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ノニルフェニルエーテル、ステア

50

リルアミンアセテート等を用いることができる。

【0120】

顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U（ポリアミノアמידリン酸塩）」、「Anti-Terra-203/204（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「Disperbyk-101（ポリアミノアמידリン酸塩と酸エステル）」、107（水酸基含有カルボン酸エステル）、110、111（酸基を含む共重合体）、130（ポリアמיד）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）、「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。

10

【0121】

また、Efka CHEMICALS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）」、「フローレンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合体）」、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。

20

【0122】

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ノ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）」、Hexagline 4-0（ヘキサグリセリルテトラオレート）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、822、824」等が挙げられる。

30

【0123】

顔料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。

【0124】

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。

40

【0125】

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、反応性化合物(A)またはラジカル重合性化合物、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反応性化合物(A)またはラジカル重合性化合物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3μm以下さらには、1μm以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

50

【0126】

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℃での粘度が5～50 mPa・sと高めに調整することが好ましい。25℃での粘度が5～50 mPa・sのインキは、特に通常の4～10 KHzの周波数を有するヘッドから、10～50 KHz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。

粘度が5 mPa・s未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められ、50 mPa・sを越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、全く吐出できなくなる。

【0127】

また、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、ピエゾヘッドにおいては、10 μS/cm以下の電導度とし、ヘッド内部での電氣的な腐食のないインキとすることが好ましい。また、コンティニュアスタイプにおいては、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には、0.5 mS/cm以上の伝導度に調整する必要がある。

【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を使用するには、まずこのインクジェットインキをインクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに供給し、このプリンタヘッドから基材上に吐出し、その後紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射する。これにより印刷媒体上の重合性組成物は速やかに硬化する。

【0129】

本発明で用いることのできる基材としては、非コート紙、コート紙、非吸収性支持体等が挙げられる。

【0130】

具体的な非吸収性支持体としては、上述の各種非吸収性のプラスチックの素材及びそのフィルムが挙げられ、特に各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルム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。また、金属類やガラス類も使用することが出来る。

【0131】

本発明で得られた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは、従来同様の手法を用いて、印刷や硬化をすることが出来る。

【実施例】

【0132】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例のみに、なんら限定されるものではない。尚、以下の実施例における表中の配合量の数字は重量部を表す。

【0133】

<合成例1>反応性化合物(A)：化合物M-1の合成

還流冷却管及び水分定量受器を備えた1 Lの反応容器に、トリメチロールプロパンジアリルエーテル(純度86%)100 gとアクリル酸68 gとトルエン250 mLとパラトルエンスルホン酸一水和物3.5 gと重合抑制剤としてメチルヒドロキノン0.05 gからなる混合溶液を仕込んだ。その後、トルエン還流雰囲気下まで加熱し、エステル化反応により複製する水を留去しながらエステル化反応を進行させた。また、アクリル酸の重合を防止するために、反応液中に空気を吹き込みつつ反応を行った。エステル化反応の進行をガスクロマトグラフィー(GC)により追跡し、出発物質であるトリメチロールプロパンジアリルエーテルのピークが消失した時点で反応を終了させた。反応終了後、5%水酸化ナトリウム水溶液とヘキサンをそれぞれ250 mLずつ加えて抽出を行った。有機層を分離後、重合抑制剤として、2,5-ジターシャリーブチルヒドロキノン1 gを加えてトルエン及びヘキサンを減圧留去し、淡黄色液体を112 g得た。1H-NMR、GCによる分析より、化合物M-1の純度は86%であった。なお、E型粘度計測定により、得ら

10

20

30

40

50

れた淡黄色液体の粘度は $6.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25°C) であった。

【0134】

<合成例2> 反応性化合物(A)：化合物M-2の合成

アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル70g、トリエチルアミン57g、酢酸エチル700mLの混合溶液を氷浴下で 10°C まで冷却した。塩化アクリロイル37mLを混合溶液に滴下した。同温度で2時間攪拌した後に、反応混合液に酢酸エチル300mL、飽和食塩水200mLを加えて抽出を行った。有機層を分離後、酢酸エチルを減圧留去し、淡黄色液体を得た。得られた淡黄色液体に重合抑制剤として、2,5-ジターシャリーブチルハイドロキノン1g加えて減圧蒸留を行うことにより、化合物M-2を無色透明液体として54g得た。

化合物の同定は、 1H-NMR 、 GC/MS にて実施した。なお、E型粘度計測定により、得られた無色透明液体の粘度は $7.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25°C) であった。

【0135】

<実施例1> 重合性組成物調整

反応性化合物(A)として化合物M-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及び保存安定性試験を実施した。結果を表1に示す。

【0136】

<実施例2、比較例1～3>

反応性化合物(A)として、表1記載の化合物を用いた以外は、実施例11と同様の方法で重合性組成物を調整し、硬化性試験及び保存安定性試験を実施した。結果を表1に示す。

【0137】

<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 $12 \mu\text{m}$ となるようにPET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 $100\text{W}/\text{cm}^1$ 灯)を用いて、コンベアスピード $50\text{m}/\text{分}$ で活性エネルギー線として紫外線照射を実施した。照射後の反応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

【0138】

<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。

【0139】

判定方法

◎ : 変化なし

× : 増粘した

【0140】

【表 1】

表 1

	反応性化合物(A)	硬化性	保存安定性
実施例 1	M-1	2	◎
実施例 2	M-2	2	◎
比較例 1	DPGDA	6	◎
比較例 2	GDAE	10<	◎
比較例 3	DPGDA : GDAE = 50 : 50	4	×

DPGDA : ジブロピレングリコールジアクリレート

GDAE : グリセロール α , α' -ジアリルエーテル

【0141】

本発明の重合性組成物は、活性エネルギー線による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アリ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。

【0142】

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。

【0143】

<インクジェットインキ実施例>

【0144】

まず、顔料と顔料分散剤とラジカル重合性化合物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。

【0145】

[顔料分散体 a の作製]

顔料分散体 a の配合を表 2 に示す。ラジカル重合性化合物と高分子顔料分散剤とを攪拌し、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 時間分散してシアン顔料分散体を作製した。

【0146】

【表 2】

使用材料	配合
LIONOL BLUE FG-7400G (トーヨーカラー社製 フタロシアン顔料)	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

表 2

10

20

30

40

50

【0147】

[顔料分散体bの作製]

顔料分散体bの配合を表3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ブラック顔料分散体を作製した。

【0148】

【表3】

表3

使用材料	配合
Special Black 350 (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

10

【0149】

[顔料分散体cの作製]

顔料分散体cの配合を表4に示す。ラジカル重合性化合物と高分子顔料分散剤とを攪拌し、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時間分散してマゼンタ顔料分散体を作製した。

20

【0150】

【表4】

表4

使用材料	配合
Hostaperm Red E5B02 (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

30

【0151】

[顔料分散体dの作製]

顔料分散体dの配合を表5に示す。ラジカル重合性化合物と高分子顔料分散剤とを攪拌し、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時間分散してイエロー顔料分散体を作製した。

40

【0152】

【表 5】

表 5

使用材料	配合
YELLOW PIGMENT E 4 GN (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

【0153】

実施例 3～8、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、それぞれ、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクジェットインキを得た。インクジェットインキの配合を表 6 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 フィルムに印字した。この印字物を紫外線照射（高圧水銀灯 120 W/cm² 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（m/分）で判定した。その結果を表 6 に示す。尚、紫外線照射装置のコンベアスピードは数字が大きい程硬化性が良いことを示す。

20

(2) 保存安定性

調整したインクジェットインキ A～I を 70℃で 5 日間保存した後のインクジェットインキ A～I の状態を目視で観察した。その結果を表 6 に示す。

【0154】

判定方法

◎ : 変化なし

× : 増粘した

【0155】

表 6

30

【表 6】

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例4	比較例5	比較例6
インキ組成物	A	B	C	D	E	F	G	H	I
顔料分散体a	11.4	11.4					11.4	11.4	11.4
顔料分散体b			15.0	15.0					
顔料分散体c					18.0				
顔料分散体d						17.0			
反応性化合物(A)	M-1		53.0		50.0				
	M-2	55.5		53.0		51.0			
ラジカル重合性化合物	2-フェノキシエチルアクリレート	25.0	23.9	23.9	23.9	23.9	25.0	25.0	25.0
	ジプロピレングリコールジアクリレート						55.5		27.8
	グリセロール α, α' -ジアリルエーテル							55.5	27.7
表面調整剤	BYK-331(BYK Chemie社製 シリコン樹脂)	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)	Irgacure 369	8.0	8.0	3.0	3.0	3.0	8.0	8.0	8.0
	ルシントPO(BASF社製)								
	Irgacure 819(BASF社製)		3.0	3.0	3.0	3.0			
増感剤	Kayacure BMS(日本化薬社製)		2.0	2.0	2.0	2.0			
評価結果	硬化性(m/sec.)	50	50	45	45	50	20	未硬化	40
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x

【0156】

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3～8)は、活性エネルギー線照射による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

10

20

30

40

50

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アリ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。

【0157】

本発明の重合性組成物は、活性エネルギー線照射による高硬化性、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】

【0158】

本発明の目的は、活性エネルギー線照射による硬化速度が極めて速く、かつ低臭気、保存安定性に優れた重合性組成物及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、同一分子中にアクリル基とア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、低臭気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反応硬化性を向上させ、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。

【0159】

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、印刷用カラーブルーフ、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。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 9 D 11/00

Fターム(参考) 4J100 AL74P AL74Q BA02P BA02Q CA04 FA08 JA38