

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4093557号
(P4093557)

(45) 発行日 平成20年6月4日 (2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日 (2008.3.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 299/00 (2006.01)

C O 8 F 299/00

C O 8 F 8/14 (2006.01)

C O 8 F 8/14

A 6 1 K 9/70 (2006.01)

A 6 1 K 9/70 4 O 5

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-331269 (P2002-331269)
 (22) 出願日 平成14年11月14日 (2002.11.14)
 (65) 公開番号 特開2004-161942 (P2004-161942A)
 (43) 公開日 平成16年6月10日 (2004.6.10)
 審査請求日 平成17年4月21日 (2005.4.21)

(73) 特許権者 000222691
 東洋合成工業株式会社
 千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (72) 発明者 宇都宮 伸
 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋
 合成工業株式会社 感光材研究所内
 (72) 発明者 山田 聖悟
 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋
 合成工業株式会社 感光材研究所内
 (72) 発明者 高野 和浩
 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋
 合成工業株式会社 感光材研究所内

最終頁に続く

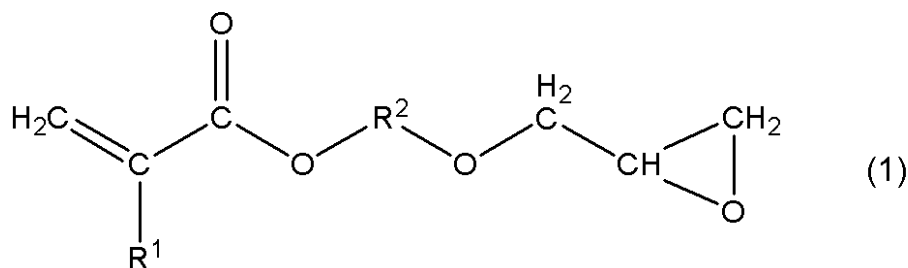
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物および含水ゲルの形成方法並びに含水ゲル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式 (1) に示される化合物を付加させた、固形分酸価が $170 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以上であるポリ (メタ) アクリル酸系水溶性感光性樹脂 (A) と、光重合開始剤 (B) と、水 (C) とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 1】

 $R^1 = \text{H}, \text{Me}$ $R^2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

【請求項 2】

請求項 1 において、前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの前記一般式（１）で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

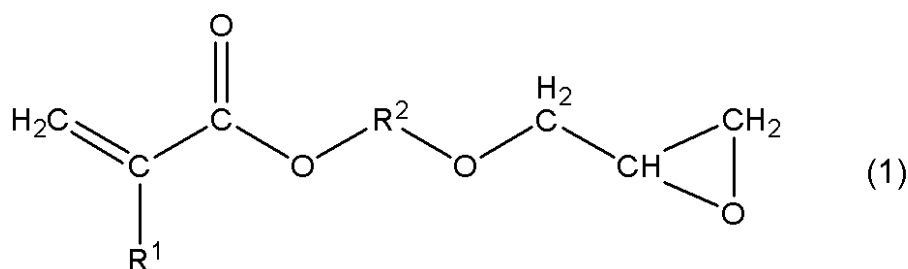
請求項 1 または 2 の感光性樹脂組成物を用い、光重合反応させることにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法。

【請求項 4】

（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式（１）に示される化合物を付加させた、固形分酸価が 170 mg KOH / g 以上であるポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂（Ａ）と、光重合開始剤（Ｂ）と、水（Ｃ）とを含有する感光性樹脂組成物を用い、光重合反応させることにより得たことを特徴とする含水ゲル。

10

【化 2】



20

$R^1 = \text{H, Me}$

$R^2 = \text{炭素数}2 \sim 10 \text{の直鎖状または分岐状のアルキレン基}$

【請求項 5】

請求項 4 において、前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの前記一般式（１）で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする含水ゲル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、光重合型の感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲルの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリ（メタ）アクリル酸およびそのアルカリ中和物は、種々の薬効成分、酵素類等、親水性の生理活性物質と混合性が良好なため、それら物質の保持、固定の目的で、廃水処理や診断薬、ハップ剤の基材等に適用されている。これらの多くは、基材が水を含んだ状態のまま架橋反応により硬化し、目的物質の保持、固定を行う、いわゆる含水ゲルとして用いられている。この含水ゲルにおける水の作用は、膜中における物質の溶解のみならず、外部への放出速度制御、または外部からの物質拡散速度制御などの重要な役目を持っている。

40

【0003】

従来、ポリ（メタ）アクリル酸およびそのアルカリ中和物の含水ゲル形成においては、熱硬化反応が用いられてきた。しかしながら、熱に不安定な物質や揮発性物質をゲル中に固定化する場合、低温にて反応を進める必要があり、数日間という非常に長時間をかけなければ、ゲル形成・固定化が十分に進行しないという問題があった（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

近年、これらの分野において、熱に不安定な酵素等の生理活性物質、あるいは菌体を非加

50

熱で固定化するという優れた方法として、光硬化性樹脂を用いた方法が認知されつつある（例えば、特許文献 2、3 および 4 参照）。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらの文献に例示された感光性樹脂のうち、いわゆる P V A - S b Q 樹脂では、化合物の構造上カチオン性の部位を持っているため、生理活性物質、酵素、菌体の固定において混合溶解可能な化合物の範囲が限定される欠点があることに加え、水を多く含んだ状態では、感度が極端に低下するため、乾燥工程を入れられない化合物を含水状態のまま固定化したい場合には十分な硬化性が得られず、ゲルの強度が不足する問題があった。

【 0 0 0 6 】

セルロース系ポリマーを用いた重合型組成物の場合、感度が十分とはいえず、事実上、必要な硬化性を得るためには重合性モノマーの添加が不可欠となっている。この重合性モノマーを光硬化反応において完全にポリマー化させることは、実質的に不可能であり、残留した未反応モノマーが酵素活性阻害や皮膚刺激といった問題を引き起こすため、実際に酵素固定やハップ剤の目的に適用することは困難である。

【 0 0 0 7 】

エポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸エステルを用いて、ポリ（メタ）アクリル酸に重合性の架橋部位を持たせる試みは、以前から知られている（例えば、特許文献 5 参照）。しかしながら、これらの文献において、光硬化性および水を含有する組成物に関する記載は無く、発明者らが目的とする含水ゲル形成用途に適用できるものではない。

【 0 0 0 8 】

同様にエポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸エステルを用い、ポリ（メタ）アクリル酸系共重合体に架橋基を導入する試みは幾つか報告されているが（特許文献 6、7 参照）、これらは光硬化性を持つが、いずれもフォトレジストへの適用を目的としており、水溶性が pH に依存し、弱酸性から中性の範囲において十分な水溶性を有するものでなく、発明者らが目的とする含水ゲル形成に際し、種々の化合物との相溶性、ゲルの含水率において十分な物性を持つものではない。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】

特開平 0 5 - 3 2 0 6 1 2 号公報（段落 [0 0 1 3] ~ [0 0 1 7] 等）

【特許文献 2】

特公平 8 - 2 3 5 4 5 号公報（第 2 頁等）

【特許文献 3】

特開平 2 - 2 4 0 5 5 5 号公報（第 2 頁）

【特許文献 4】

特開平 2 - 3 0 8 8 0 5 号公報（第 3 頁等）

【特許文献 5】

特開昭 4 9 - 9 8 8 7 8 号公報（第 3 頁等）

【特許文献 6】

特開平 1 0 - 3 1 6 7 号公報（段落 [0 0 0 5] ~ [0 0 1 0] 等）

【特許文献 7】

特開平 4 - 3 3 7 0 8 7 号公報（段落 [0 0 0 7] ~ [0 0 1 0] 等）

【特許文献 8】

特開平 1 1 - 3 2 7 1 3 9 号公報（段落 [0 0 0 5] ~ [0 0 1 6] 等）

【特許文献 9】

特開 2 0 0 1 - 5 8 9 7 2 号公報（段落 [0 0 0 5] ~ [0 0 2 5] 等）

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

これまで述べてきたように、ポリ（メタ）アクリル酸は、ハップ剤、診断薬、廃水処理などにおいて、含水ゲルを形成するために重要な化合物であり、かつこれらの用途において

10

20

30

40

50

光硬化法は有効であるにもかかわらず、これを組合せた手法で実用的なものは、全く見られない。

【 0 0 1 1 】

本発明は、このような事情に鑑み、ポリ（メタ）アクリル酸を用い、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても光固定化可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲルの形成方法を提供することを課題とする。

【 0 0 1 2 】

なお、近年、エポキシ基を持つアクリル酸エステルを用いて合成した、架橋性ポリマー、オリゴマーとして、エポキシ基とアクリル基の間にスペーサーとしてアルキレン基を導入したものが報告されている（例えば、特許文献 8、9 参照）。これらは、アルキレン基のスペーサー効果により（メタ）アクリル基の自由度が増し、反応速度の向上、硬化物への靱性付与などの物理物性向上に加え、毒性、刺激性の低下など、安全性にも有利な優れたものである。しかしながら、これらの文献においても水溶性または水を含有する組成物に関する記述は無く、記載例においても水溶性は認められないものであり、発明者らの目的とする含水ゲル形成は不可能であった。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

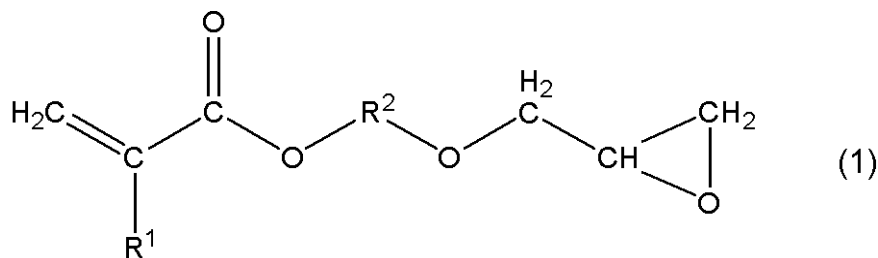
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部と、下記一般式（1）に示される化合物との付加反応によって得られるポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂を用いることにより、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても光固定化可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲル形成方法並びに含水ゲルを完成するに至った。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味する。

【 0 0 1 4 】

かかる本発明の第 1 の態様は、（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式（1）に示される化合物を付加させた、固形分酸価が $170 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以上であるポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂（A）と、光重合開始剤（B）と、水（C）とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

【 0 0 1 5 】

【化 3】



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$

$\text{R}^2 = \text{炭素数}2 \sim 10 \text{の直鎖状または分岐状のアルキレン基}$

【 0 0 1 6 】

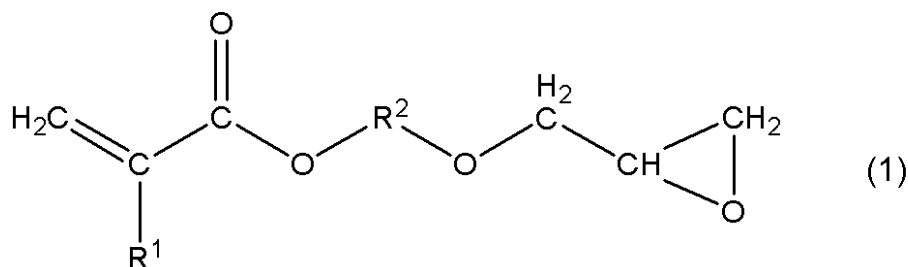
本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの前記一般式（1）で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 3 の態様は、第 1 または 2 の態様の感光性樹脂組成物を用い、光重合反応させることにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法にある。

本発明の第４の態様は、（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式（１）に示される化合物を付加させた、固形分酸価が１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であるポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂（Ａ）と、光重合開始剤（Ｂ）と、水（Ｃ）とを含有する感光性樹脂組成物を用い、光重合反応させることにより得たことを特徴とする含水ゲルにある。

【化４】



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$

$\text{R}^2 =$ 炭素数２～１０の直鎖状または分岐状のアルキレン基

本発明の第５の態様は、第４の態様において、前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの前記一般式（１）で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする含水ゲルにある。

【００１８】

本発明の感光性樹脂組成物は、ポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂（Ａ）と、光重合開始剤（Ｂ）と、水（Ｃ）とを含有する。

【００１９】

感光性樹脂（Ａ）は、（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に、上記一般式（１）に示される化合物をエポキシ開環付加させることによって得られる。

【００２０】

この一般式（１）に示される化合物としては、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレートグリシジルエーテル、２－ヒドロキシエチルメタクリレートグリシジルエーテル、２－ヒドロキシプロピルアクリレートグリシジルエーテル、２－ヒドロキシプロピルメタクリレートグリシジルエーテル、４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、４－ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【００２１】

また、（メタ）アクリル酸系ポリマーは、（メタ）アクリル酸ホモポリマーでも、（メタ）アクリル酸モノマー、その他のビニルモノマー及び（メタ）アクリレートモノマーから選択される２種以上を共重合したものでもよく、さらにそれらを一般式（１）の化合物以外の側鎖変性を行ったものでもよい。何れにしても、一般式（１）に示される化合物との付加反応後に固形分酸価１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、好ましくは１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上となるよう選択されなければならない。

【００２２】

感光性樹脂（Ａ）の分子量は特に制限はないが、重量平均分子量が５０００～２００００の範囲が好ましい。５０００未満では、十分な硬化性が得られない場合があり、また、２００００を超えると非常に高粘度となり、合成および組成物の塗布に際して取扱いが困難になるからである。

【００２３】

一般式（１）の化合物の付加率は、目的とする硬化物の架橋密度、機械的強度によって決定されるべきものであり、特に限定はないが、付加後の感光性樹脂（Ａ）の固形分酸価は、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、好ましくは１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上でなければならない。固形分酸価が１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合、十分な水溶性が得られないからである

。

【 0 0 2 4 】

(メタ)アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に、一般式(1)に示される化合物を付加させて感光性樹脂(A)を得る反応は、通常、溶液中で熱、または触媒もしくはその併用で行われる。溶液を構成する溶媒は特に制限はないが、用いる(メタ)アクリル酸系ポリマーが溶解する組成が好ましい。一例として、水、メタノール、エタノール、IPA、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類、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メチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

反応に使用する触媒に制限はないが、一例として、酸触媒では、硫酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸、BF₃等のルイス酸、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、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸が挙げられる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ピリジン等の3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等のリン化合物が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

反応温度に特別な制限はないが、通常、室温から120 の範囲が好適に用いられる。

【 0 0 2 7 】

水以外の溶剤を用いて合成された感光性樹脂から、本発明の感光性樹脂組成物を構成する場合、単に水で希釈するのみでも良いが、溜去による溶剤置換、または乾燥固化後に水溶解、あるいは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルといった非極性溶剤に投入し固形分を析出分離後、水に再溶解させてもかまわない。

【 0 0 2 8 】

なお、感光性樹脂(A)に残存するカルボキシル基は、酸型のままでも、アルカリ化合物で中和されていても良い。このアルカリ化合物に特に制限はないが、一例を挙げるなら、リチウム、ナトリウム、カリウム等の無機アルカリ、アンモニア、1~3級のアルキルアミン、4級アンモニウム化合物等が適用できる。また、中和度に制限はなく、使用目的に応じたpHになるよう、適宜調整すれば良い。

【 0 0 2 9 】

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤が必須である。また、光重合開始剤に加えて光増感剤を添加してもかまわない。光重合開始剤は、組成物中に溶解、もしくは分散させるか、感光性樹脂に対し化学的に結合させてもかまわない。適用される光重合開始剤、光

10

20

30

40

50

増感剤に特に制限はないが、一例として、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス - N , N - ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス - N , N - ジエチルアミノベンゾフェノン、4 - メトキシ - 4 - ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロボキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類、アセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、2 , 4 , 6 - トリハロメチルトリアジン類、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - (o - クロロフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (o - クロロフェニル) - 4 , 5 - ジ (m - メトキシフェニル) イミダゾール二量体、2 - (o - フルオロフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (o - メトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (p - メトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 , 4 - ジ (p - メトキシフェニル) - 5 - フェニルイミダゾール二量体、2 - (2 , 4 - ジメトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体等、2 , 4 , 5 - トリアリールイミダゾール二量体類、ベンジルジメチルケタール、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 - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、フェナントレンキノン、9 , 10 - フェナンスレンキノン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類、9 - フェニルアクリジン、1 , 7 - ビス (9 , 9 - アクリジニル) ヘプタン等、アクリジン誘導体、ビスアシルフォスフィンオキサイド、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

これらの開始剤に加え、促進剤等を添加することも出来る。これらの例として、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、感度、硬化物物性調整の目的で、重合性モノマーを添加することも可能である。一例として、ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレン基の数が 2 ~ 14 のもの)、ポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレン基の数が 2 ~ 14 のもの)、トリメチロールプロパングジアクリレート、トリメチロールプロパングジメタクリレート、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トリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロボキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロボキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート (プロピレン基の数が 2 ~ 14 のもの)、ポリプロピレングリコールジメタクリレート (プロピレン基の数が 2 ~ 14 のもの)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ビスフェノール A ポリオキシエチレングジアクリレート、ビスフェノール A ポリオキシエチレングジメタクリレート、ビスフェノール A ジオキシエチレングジアクリレート、ビスフェノール A ジオキシエチレングジメタクリレート、ビスフェノール A トリオキシエチレングジアクリレート、ビスフェノール A トリオキシエチレングジメタクリレート、ビスフェノール A デカオキシエチレングジアクリレート、ビスフェノール A デカオキシエチレングジメタクリレート、多価カルボン酸 (無水フタル酸等) と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物 (- ヒドロキシエチルアクリレート、 - ヒドロキシエチルメタクリレート等) とのエ

ステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル（アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等）などが挙げられる。

【0032】

さらにその他の成分として、重合禁止剤、可塑剤、顔料、染料、界面活性剤、消泡剤、カップリング剤等、従来公知のものを必要に応じて配合できる。

【0033】

上記本発明の感光性樹脂組成物は、低濃度状態でも高感度であるため、例えば、固形分濃度3%以下の低濃度水溶液としても光重合反応することにより、含水ゲルを形成することができる。

10

【0034】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等を混合することができる。この場合は、各種の薬効成分、酵素、菌体等を含有する感光性樹脂組成物を光硬化させることにより、各種の薬効成分、酵素、菌体等を包含した含水ゲルを形成することができる。勿論、本発明の感光性樹脂組成物から含水ゲルを形成した後に、各種の薬効成分、酵素、菌体等を含浸させてもよい。

【0035】

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、通常のレジスト組成物と同様にパターンニングすることができるため、機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等をフォトリソグラフィーによりパターンニングすることも可能である。

20

【0036】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、この感光性樹脂を用いて構成される感光性樹脂組成物の種類、使用目的によって異なるため、あくまで例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

【0037】

（実施例1）

ポリアクリル酸（日本触媒社製：アクアリックAS-58 重量平均分子量80万）10gを75gのメタノールに加熱溶解させた後、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（日本化成社製：4HBAGE）1.6gと反応促進のための触媒としてピリジン1.1gを加え、55の湯浴中で24時間攪拌した。更に湯浴温度を90に上げ、水を滴下しながらメタノールを溜去したのち、イオン交換樹脂（三菱化学社製：PK-216H）処理を行ない、ピリジンを除去し、不揮発分濃度13%の感光性樹脂（A）の水溶液を得た。この感光性樹脂（A）の固形分酸価をNaOHの0.1M水溶液で滴定したところ、630mg KOH/gであった。この感光性樹脂（A）の13%水溶液100gに対し、光重合開始剤として1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（チバスペシャルティケミカルズ社製：IRGACURE-2959）0.1gを加え、目的の感光性樹脂組成物水溶液を得た。

30

40

【0038】

この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表1の濃度に希釈し、それぞれを試験管に入れ、密栓した状態で、照度250mW/cm²のメタルハライドランプUV照射機にて、4秒間UV照射を行った後、試験管を直立させて栓を空け、重さ5.5gの鉄球を液面に置いて、鉄球の沈降・保持により硬化性を比較評価した。

【0039】

【表1】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	保持	保持	保持	保持	保持

【0040】

(実施例2)

実施例1で合成した感光性樹脂(A)の水溶液を水酸化ナトリウムで中和し、 $pH = 6.0$ 、不揮発分濃度10.4%の水溶液を得た。この溶液100gに対し、光重合開始剤として1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(チバスペシャルティケミカルズ社製:IRGACURE-2959)0.08gを加え、感光性樹脂組成物水溶液を得た。

10

【0041】

この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表2の濃度に希釈し、実施例1と同様の条件にて、鉄球の沈降・保持により硬化性を比較評価した。

【0042】

【表2】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	保持	保持	保持	保持	保持

20

【0043】

(比較例1)

PVA-SbQ樹脂(東洋合成工業社製:SPP-H-13 重合度1700)を水にて表3の濃度に希釈し、実施例1と同様の方法により、硬化性を評価した。

【0044】

【表3】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	沈降	沈降	沈降	保持	保持

30

【0045】

表1~3に示すように、実施例1及び2では固形分濃度が3%と低濃度水溶液であっても強固で均一な含水ゲルであり、鉄球を保持することができた。一方、比較例1では固形分濃度8%と、実施例と比べて高濃度の水溶液としないと鉄球を保持することができなかった。

40

【0046】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の感光性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、また、非常に高速に、かつ低濃度でも強固で均一な含水ゲルを形成できるため、たいへん有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 光晴

千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内

審査官 小野寺 務

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 7 1 3 9 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 2 3 3 1 7 9 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 7 9 7 3 2 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 1 3 8 9 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 299/00

A61K 9/70

C08F 8/14