(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3677372号

(P3677372)

(45)発行日　平成17年7月27日(2005.7.27)　(24)登録日　平成17年5月13日(2005.5.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08F 220/26	C08F 220/26	
C08F 2/48	C08F 2/48	
C09D 4/02	C09D 4/02	
H01J 9/14	H01J 9/14	G
// G03F 7/027	G03F 7/027	501

請求項の数 3　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-134413
(22)出願日　平成9年5月8日(1997.5.8)
(65)公開番号　特開平10-306124
(43)公開日　平成10年11月17日(1998.11.17)
審査請求日　平成15年3月5日(2003.3.5)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(73)特許権者　591021305
太陽インキ製造株式会社
東京都練馬区羽沢二丁目７番１号
(74)代理人　100097135
弁理士　▲吉▼田　繁喜
(72)発明者　大竹　康久
埼玉県深谷市幡羅町１－９－２　株式会社　東芝　深谷工場映像管事業部内
(72)発明者　二階堂　勝
埼玉県深谷市幡羅町１－９－２　株式会社　東芝　深谷工場映像管事業部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紫外線硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）分子中に１個のカルボキシル基及び１個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、（ｂ）分子中に１個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、（ｃ）レベリング剤、及び（ｄ）光開始剤を含有し、上記レベリング剤（ｃ）がブタジエン共重合物系レベリング剤であってその配合割合が上記（ａ）成分と（ｂ）成分の合計量１００部に対して０．０５～５部であり、２５℃における表面張力が３０～５０ｍＮ／ｍであることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項２】

前記（ｂ）成分が、（ｂ－１）分子中に１個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物と、（ｂ－２）分子中に２個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物とを含むことを特徴とする請求項１に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項３】

前記請求項１又は２に記載の紫外線硬化性樹脂組成物からなるシャドウマスク製造におけるバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線硬化性樹脂組成物に関する。本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、微細な凹凸を有する材料表面に、気泡を生じることなく塗布され、紫外線の照射により容易に

短時間で硬化させることができ、硬化後の樹脂膜が、酸処理に対して耐食性を示し、アルカリ処理に対しては溶解・剥離性を示すという特性を有するために、エッチング保護材、特にシャドウマスクのバックコート剤として有用であり、その他にも各種産業において、注型材料、塗料、成形材料等として利用することができる。

【０００２】

【従来の技術】

シャドウマスクは、カラーテレビ用ブラウン管内の電子銃から照射された電子を、決められた発色体に衝突させる機能を有し、エッチングにより微小な孔が多数設けられた金属板である。この微小孔の形成は、金属板の表裏両面の対応する位置に、直径が異なる半球状又は角状の多数の微小凹部をそれぞれ設け、対応する凹部の底部同士を連通させることにより行われる。

シャドウマスクの製造工程の概略を説明すると、まず鉄などからなる薄い金属板の表裏両面に感光性樹脂膜を塗布し、その後所定の露光パターンを有するネガフィルムを金属板に密着させ、露光して感光性樹脂膜の露光部を硬化させ、現像処理により感光性樹脂膜の未露光部分を除去した後、焼き付ける。次いで、塩化第二鉄等の腐食液により一次エッチングを行い、片面又は表裏両面より互いに貫通しない微小凹部を形成後、片面のみにバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、金属板片面上の微小凹部を埋める膜を形成し、加熱及び／又は紫外線等の光を照射する事により樹脂組成物を硬化させる。このようにして片面を保護した後、再び腐食液により他面上の凹部を対象とする二次エッチングを行い、一次エッチングによる片面上の凹部と他面上の凹部とをその底部において連通させてから、パターン形成用感光性樹脂及びバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物の各硬化塗膜をアルカリ処理することにより除去し、シャドウマスクを得る。

シャドウマスクのバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物に要求される性能を満足する組成物として、現在は、アルカリ性溶液に可溶性の膜を形成する紫外線硬化性樹脂を水又は有機溶剤に溶解させた組成物が用いられており、一次エッチングを行った基板にロール法、スプレー法その他の方式により塗布した後、熱風乾燥炉等により溶媒を蒸発させ、その後、紫外線照射により硬化させて樹脂塗膜を形成している。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、膜を形成する樹脂を溶媒により溶解したバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物は、樹脂膜形成のために多量の溶媒を加熱蒸発させる必要があり、そのための加熱装置や溶剤の回収装置が必要であるとともに、有機溶剤の取り扱いに伴うその毒性及び引火爆発の危険性がある。乾燥工程における引火、爆発及び火災等の危険性を減少させるため、難燃性を有する塩素系溶剤の使用も検討されているが、近年、これらは大気汚染等の問題から規制されている。さらに、有機溶剤の蒸発に伴って塗膜が体積収縮を起こし、微小凹部の肩部（エッジ部）の塗膜が薄くなり易いという問題がある。

これらの問題を解決するため、本質的に無溶剤である紫外線硬化性樹脂を用いる方法が考えられる。しかしながら、現在知られている、硬化塗膜が耐酸性でアルカリ溶解性を有する紫外線硬化性樹脂を、シャドウマスクのバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物として用いた場合、微小な凹部に気泡を生ずることなく均一に充填することが困難であり、また凹底部での硬化不良及びアルカリ溶解・剥離性の不足に起因した塗膜残存等の欠点が見られ、要求特性を全て満足する物は未だ知られていない。

【０００４】

従来、前記したような問題は使用する紫外線硬化性樹脂組成物の粘度が高いことに起因していると考えられており、例えば特開昭６１－２６１４１０号には樹脂組成物の２５℃における粘度を１００ｃｐｓ以下にすることが提案されている。しかしながら、従来用いられている紫外線硬化性樹脂組成物を微細な凹凸を有する材料表面に、例えばロールを用いて塗布した場合、樹脂組成物の粘度が低くて流れ易いため、微小な凹部にロール表層部の一部が食い込んで圧力が加わったときに、樹脂組成物が微小凹部から流れ出て、微小凹部内へ充分に充填されなくなり、また微小凹部の肩部（エッジ部）の塗膜が薄くなり易いと

いう問題がある。さらに、金属材料表面でのはじき（表面張力により塗膜が被着していない斑点状部分が生ずる現象、クレーターともいう）が発生したりする。また一般に、粘度が低過ぎる場合、硬化塗膜の耐エッチング性や剥離性が悪くなり易いという問題がある。このような問題は、シャドウマスクへのバックコート剤塗布の場合に限らず、各種分野において微細な凹凸を有する材料表面への紫外線硬化性樹脂組成物の塗布の場合についても同様である。

【０００５】

従って、本発明の基本的な目的は、前記したような問題がなく、微細な凹凸を有する材料表面に、微小凹部内部にまで充分に充填されるように、かつ気泡を生じることなく均一に塗布でき、また紫外線の照射により容易に短時間で硬化させることができる紫外線硬化性樹脂組成物を提供することにある。

さらに本発明の目的は、塗工性に優れると共に、硬化後の塗膜が高い耐エッチング性を示し、またエッチング後のアルカリ処理による溶解・剥離性を示すという特性を有し、エッチング保護材、特にシャドウマスク製造におけるバックコート剤用として有利に用いることができる、無溶剤型の紫外線硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明によれば、カルボキシル基を有する光重合性化合物を含み、２５℃における表面張力が３０～５０ｍＮ／ｍであることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物が提供され、その基本的な構成は、（ａ）分子中に１個のカルボキシル基及び１個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、（ｂ）分子中に１個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、（ｃ）レベリング剤、及び（ｄ）光開始剤を含有し、上記レベリング剤（ｃ）がブタジエン共重合物系レベリング剤であってその配合割合が上記（ａ）成分と（ｂ）成分の合計量１００部に対して０．０５～５部であることを特徴としている。さらに好適な態様においては、上記（ｂ）成分として、（ｂ－１）分子中に１個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、（ｂ－２）分子中に２個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物を併せ含有する。

上記のような紫外線硬化性樹脂組成物は、塗工性に優れると共に、硬化後の塗膜が高い耐エッチング性を示し、またエッチング後のアルカリ処理による優れた溶解・剥離性を示すという特性を有するため、シャドウマスク製造におけるバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物として特に好適に用いることができる。

【０００７】

【発明の実施の形態】

前記したように、従来、シャドウマスクのバックコート剤に用いられている紫外線硬化性樹脂組成物は、粘度が高い場合、微小な凹部に気泡を生ずることなく均一に充填することが困難であり、また凹底部での硬化不良及びアルカリ溶解・剥離性の不足に起因した塗膜残存等の欠点が見られる。

従来、このような問題は使用する紫外線硬化性樹脂組成物の粘度が高いことに起因していると考えられており、前記したように粘度をかなり低くすることが提案されている。しかしながら、樹脂組成物の粘度が低くても、逆に流れ易くなるため、前記したようにロールによる塗工時に微小凹部内から押し出されることによる充填不良や、材料表面でのはじきなどの問題がある。

本発明者らは、このような現象について鋭意研究の結果、上記のような問題は紫外線硬化性樹脂組成物の粘度を規制することによって解決されるものではなく、粘度の高低に拘らず、樹脂組成物の表面張力を規制することによって始めて解決できることを見い出し、本発明を完成するに至ったものである。

【０００８】

すなわち、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、２５℃における表面張力が３０～５０ｍＮ／ｍの範囲内にあるため、金属材料表面に対して良好な濡れ性を示し、前記のような問題を生ずることなく、微細な凹凸を有する材料表面に、気泡を生じることなく微小凹部内

にも良好に充填されるように均一に塗布できる。
また、前記（ａ）～（ｄ）の各成分を含有する本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基を有する光重合性化合物（前記（ａ）成分）を含み、さらに２種以上の光重合性化合物（前記（ａ）成分及び（ｂ）又は（ｂ－１）、（ｂ－２）成分）を含む。そのため、紫外線硬化性に優れ、凹底部での硬化不良を生ずることなく、紫外線の照射により容易に短時間で硬化させることができると共に、硬化後の塗膜は、酸処理に対して耐食性を示し、アルカリ処理に対しては溶解・剥離性を示すという特性を有する。従って、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、各種エッチング保護材、特にシャドウマスクのバックコート剤として有利に用いることができる。

【０００９】

以下、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。
まず、前記（ａ）成分は、分子中に１個のカルボキシル基及び１個のアクリロイル基又はメタクリロイル基（以下（メタ）アクリロイル基と総称する）を持つ化合物であり、例えば二塩基酸無水物と分子中に少なくとも１個のヒドロキシル基及び１個の（メタ）アクリロイル基を有する単量体とのモノエステル化合物がある。
二塩基酸無水物としては、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、エチルテトラヒドロフタル酸無水物、プロピルテトラヒドロフタル酸無水物、ブチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、エチルヘキサヒドロフタル酸無水物、プロピルヘキサヒドロフタル酸無水物、イソプロピルヘキサヒドロフタル酸無水物、ブチルヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物等が挙げられ、また、分子中に少なくとも１個のヒドロキシル基及び１個の（メタ）アクリロイル基を有する単量体としては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリカプロラクタムモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。なお、本明細書中において（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートを総称する用語として用いられている。

【００１０】

上記モノエステル化合物の合成は、酸無水物と単量体との開環付加反応により行われるのが好ましいが、通常のエステル化反応により合成することもできる。これらモノエステル化合物を合成する場合、酸無水物1 モルに対して単量体１モルを使用するのが好ましいが、一方を過剰に使用しても構わない。上記開環付加反応における反応温度は、通常５０～１５０℃、好ましくは８０～１１０℃の範囲である。上記開環付加反応を行う場合、促進剤としてトリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの第３級アミン類、又はその第４級アンモニウム塩などを使用することができる。また、反応中に重合が生起するのを防ぐために、ヒドロキノン、ブチルヒドロキノン、ブチルカテコール、フェノチアジンなどの重合禁止剤を使用することもできる。上記開環付加反応の反応の進行は酸無水物の赤外吸収スペクトルにより容易に知る事ができ、酸無水物の赤外吸収スペクトルピークの消失により反応が完了したとみなせる。

【００１１】

上記モノエステル化合物の具体例としては、例えば（メタ）アクリロイルオキシエチルモノフタレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルモノフタレート、（メタ）アクリロイルオキシブチルモノフタレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノテトラヒドロフタレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルモノテトラヒドロフタレート、（メタ）アクリロイルオキシブチルモノテトラヒドロフタレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノヘキサヒドロフタレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルモノヘキサヒドロフタレート、（メタ）アクリロイルオキシブチルモノヘキサヒドロフタレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノサクシネート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルモノサクシネート、（メタ）アクリロイルオキシブチルサクシネート、（メタ）アクリロ

イルオキシエチルマレート等が挙げられ、上記化合物の１種又は２種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

【００１２】

前記（ａ）成分の好ましい配合量は、（ａ）成分及び（ｂ）成分の合計量を１００重量部（以下、部とあるものは重量部とする）として、５０～９０部、より好ましくは６０～８５部である。（ａ）成分の配合量が５０部より少ない場合、硬化塗膜のアルカリ溶解性、剥離性が充分ではなく、一方、配合量が９０部より多い場合、樹脂組成物の高粘度化に起因して微小凹部への充填性、表面平滑性が低下し易く、また、硬化塗膜が脆くなり易いという問題がある。

【００１３】

前記（ｂ）成分は、分子中に１個以上の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物であって、硬化塗膜の硬化特性を調整するものであり、例えば多価アルコールと（メタ）アクリル酸との反応物（ここで、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物を意味する。）、多塩基酸又はその無水物と（メタ）アクリル酸との反応物、分子中に１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応物、分子中に１個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリレートとの反応物等が挙げられる。このような（ｂ）成分の具体例としては、以下に例示するような（ｂ－１）分子中に１個の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物と、（ｂ－２）分子中に２個以上の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物が挙げられ、これらのいずれかを用いることができるが、好ましくは（ｂ－２）の化合物、特に好ましくは、（ｂ－１）の化合物と（ｂ－２）の化合物を併用することが、樹脂組成物の紫外線硬化性や粘度調整のし易さ、硬化塗膜の特性等の点から好ましい。

【００１４】

上記（ｂ）成分のうち、分子中に１個の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物（ｂ－１）は組成物の粘度や硬化塗膜の特性の調整に有効であり、その具体例としては、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ベンゾイルオキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェノキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル（メタ）アクリレート等の環状（メタ）アクリレート類、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類、エトキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロキシエチルフォスフェート、フロロアルキル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート類、ウレタン（メタ）アクリレート類、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ジメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリグリシジルイソシアヌレートモノ（メタ）アクリレート、テトラフェニルメタン型エポキシ－モノ（メタ）アクリレート、トリスフェニルメタン型エポキシ－モノ（メタ）アクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルモノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸モノ（メタ）アクリレート、メラミンモノ（メタ）アクリレート、及び上記化合物のエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物等の単官能化合物が挙げられ、上記化合物の１種又は２種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

【００１５】

また、上記分子中に２個以上の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物（ｂ－２）は硬化塗

膜の硬化特性の調整に有効であり、その具体例としては、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレートなどのアルキルジオールのジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール－ジ、－トリ又は－テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール－ジ、－トリ、－テトラ、－ペンタ又は－ヘキサ（メタ）アクリレート、ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン－ジ又は－トリ（メタ）アクリレート、昭和高分子（株）製：リポキシＳＰ－４０１０等のフェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、共栄社化学（株）製：エポキシエステル３０００Ａ等のビスフェノールＡ型エポキシ－ジ（メタ）アクリレート、トリグリシジルイソシアヌレート－ジ又は－トリ（メタ）アクリレート、テトラフェニルメタン型エポキシ－ジ、－トリ又は－テトラ（メタ）アクリレート、トリスフェニルメタン型エポキシ－ジ又は－トリ（メタ）アクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸－ジ又は－トリ（メタ）アクリレート、メラミン－ジ又は－トリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート類、アミノアルキル（メタ）アクリレート類、及び上記化合物のエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物等の多官能化合物が挙げられ、上記化合物の１種又は２種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

【００１６】

前記（ｂ）成分の好ましい配合量は、前記（ａ）成分及び（ｂ）成分の合計量を１００部として、１０～５０部、より好ましくは１５～４０部である。（ｂ）成分の配合量が１０部より少ない場合、樹脂組成物の高粘度化に起因して微小凹部への充填性、表面平滑性が悪くなり、また硬化塗膜が脆くなり易く、さらにエッチング耐性も低下し易くなる。一方、配合量が５０部より多い場合、硬化塗膜のアルカリ溶解性、剥離性が不充分である。

なお、上記（ｂ－１）成分と（ｂ－２）成分を併用する場合、（ｂ－１）成分の配合量は１～２０部、より好ましくは３～１５部であり、一方、（ｂ－２）成分の配合量は５～４５部、より好ましくは１５～３５部である。これら（ｂ－１）成分の配合量及び（ｂ－２）成分の配合量が上記範囲よりも低い場合、あるいは高い場合の不利益も上記と同様である。

【００１７】

前記（ｃ）成分のレベリング剤は、組成物の微小凹部への充填性、硬化塗膜の表面平滑性、組成物の消泡性及び表面張力を調整する成分であり、一般的な消泡剤、表面平滑剤、湿潤分散剤等を用いることにより、充分に目的を達成できるが、表面張力を下げすぎない化合物が望ましく、そのような化合物としてはブタジエン共重合物系レベリング剤が挙げられる。

【００１８】

（ｃ）成分の好ましい配合量は、前記（ａ）成分及び（ｂ）成分の合計量を１００部として、０．０５～５部、より好ましくは０．１～２部である。（ｃ）成分の配合量が０．０５部より少ない場合、微小凹部への充填性、表面平滑性、また組成物の消泡性に問題を生じ易くなり、一方、配合量が５部より多い場合、表面張力低下に起因して組成物塗布時のクレーター、フローティング、オレンジピール、フィッシュアイを生じ易くなり、また、組成物の消泡性等の問題も生じ易くなる。

【００１９】

前記（ｄ）成分の光開始剤としては、紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化性を充分に発揮させるため、一般的な光重合開始剤を使用することができる。本発明に使用される光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用できるが、配合後の組成物の熱安定性、貯蔵安定性に優れた化合物が望ましい。このような光重合開始剤としては、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、ジエチルアセトフェノン等のアセトフェノン類、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン

等のプロピオフェノン類、２－エチルアントラキノン等のアントラキノン類、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、及びベンジルジメチルケタール等のケタール類などが挙げられ、上記化合物の１種又は２種以上を任意の割合で混合して使用することができる。その好ましい配合量は、前記（ａ）成分及び（ｂ）成分の合計量を１００部として、１～１０部、より好ましくは２～８部である。光開始剤の配合量が１部より少ない場合、組成物の硬化不良を招いたり、耐酸性が低下し易くなり、一方、配合量が１０部より多い場合、重合度が上がらず、やはり耐酸性が低下し易くなる。（ｄ）成分としては、光重合開始剤に加えて光増感剤を添加してもよい。

【００２０】

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、前記したように２５℃における表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上、５０ｍＮ／ｍ以下の範囲内にあり、より好ましい表面張力は３５ｍＮ／ｍ以上、４５ｍＮ／ｍ以下である。紫外線硬化性樹脂組成物の表面張力は、前記（ａ）～（ｄ）の各成分を選択して使用することにより、容易に調整することができる。また、組成物の粘度は、従来、微小凹部への充填性の観点から低い程良いと言われ、より好ましいのは１００ｃｐｓ以下であると考えられてきた。しかし、このような従来の考えと異なり、本発明者らの研究によれば、組成物の表面張力を調整することにより、従来塗工が困難とされていた粘度１００ｃｐｓより高い粘度の紫外線硬化性樹脂組成物でも容易に塗工する事ができ、また、１，０００ｃｐｓ以上の組成物であっても塗工が可能であることが分かった。２５℃における表面張力が３０ｍＮ／ｍ以下の場合、表面張力低下に起因する塗膜のクレーター、フローティング、オレンジピール、フィッシュアイなどが生じ、また、組成物の発泡を生じて消泡性等の問題があり、直径が異なる半球状又は角状の多数の微小凹部に気泡を生ずることなく均一に充填して塗膜表面の平滑性を保つことは困難である。また、２５℃における表面張力が５０ｍＮ／ｍ以上の場合、表面張力が高いために、塗布する材料に対する濡れ性が劣り、やはり均一に微小凹部へ充填し、塗膜表面の平滑性を保つことが困難である。同様の理由から、高粘度の紫外線硬化性樹脂組成物を塗工し易くする目的で温度を上げた場合（例えば、５０℃）でも、表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上、５０ｍＮ／ｍ以下の範囲にあることが望ましい。

【００２１】

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を塗布する方法としては、ロールコート法、スプレーコート法、フローコート法、ディップコート法等の通常の塗布方法を用いることができる。なお、樹脂組成物を室温以上の温度に加温することは、組成物の粘度低下により微小凹部内への充填性が向上するので、装置等の制限がない場合、好ましい操作である。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、常法により、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等で紫外線を照射する事により、硬化させることができる。

【００２２】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明について更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものでないことはもとよりである。

【００２３】

実施例１

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分として２－ヒドロキシエチルメタクリレートを５部、（ｂ－２）成分としてジエチレングリコールジメタクリレートを２０部、（ｃ）成分としてブタジエン共重合物（ビックケミー・ジャパン社製：ＢＹＫ－０５５）を０．２部を６０℃に加熱混合した組成物に、（ｄ）成分としてベンジルジメチルケタール５部を溶解混合し、紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００２４】

実施例２

（ａ）成分としてアクリロイルオキシプロピルモノテトラヒドロフタレートを１００部、（ｂ－１）成分としてイソブチルメタクリレートを５部、（ｂ－２）成分として１，９－

ノナンジオールジアクリレートを３０部配合した以外は、実施例１と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００２５】

実施例３

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルヘキサヒドロモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分として２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレートを５部、（ｂ－２）成分としてトリエチレングリコールジアクリレートを２０部配合した以外は、実施例１と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００２６】

実施例４

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノサクシネートを１００部、（ｂ－１）成分として２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレートを１０部、（ｂ－２）成分としてトリエチレングリコールジアクリレートを２０部配合した以外は、実施例１と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００２７】

実施例５

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分として２－ヒドロキシエチルメタクリレートを１０部、（ｂ－２）成分としてトリエチレングリコールジアクリレートを２０部配合した以外は、実施例１と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００２８】

実施例６

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分としてイソボニルアクリレートを１０部、（ｂ－２）成分としてトリメチロールプロパントリアクリレートＥＯ付加物（共栄社化学（株）製：ライトアクリレートＴＭＰ－３ＥＯ－Ａ）を３０部配合した以外は、実施例１と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００２９】

実施例７

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分として２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレートを２０部、（ｃ）成分としてブタジエン共重合物（ビックケミー・ジャパン社製：ＢＹＫ－０５５）を０．２部を６０℃に加熱混合した組成物に、（ｄ）成分としてベンジルジメチルケタール５部を溶解混合し、紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００３０】

実施例８

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルヘキサヒドロモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分として２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレートを３０部配合した以外は、実施例７と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００３１】

実施例９

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレートを１００部、（ｂ－２）成分としてポリエチレングリコールジアクリレート（ＰＥＧ＃２００のアクリレート化物）を２０部、（ｃ）成分としてブタジエン共重合物（ビックケミー・ジャパン社製：ＢＹＫ－０５５）を０．２部を６０℃に加熱混合した組成物に、（ｄ）成分としてベンジルジメチルケタール５部を溶解混合し、紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００３２】

比較例１

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分として２－ヒドロキシエチルメタクリレートを１０部、（ｂ－２）成分としてジエチレングリコールジメタクリレートを２０部、（ｃ）成分としてフッ素系界面活性剤（大日本イ

ンキ化学工業（株）製：メガファックＦ－１７７）を０．２部を６０℃に加熱混合した組成物に（ｄ）成分としてベンジルジメチルケタール５部を溶解混合し、紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００３３】

比較例２

（ａ）成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレートを１００部、（ｂ－１）成分としてイソブチルメタクリレートを１０部、（ｂ－２）成分としてトリエチレングリコールジアクリレートを２０部配合した以外は、比較例１と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

【００３４】

比較例３

比較例１の（ｃ）成分であるフッ素系界面活性剤（大日本インキ化学工業（株）製：メガファックＦ－１７７）を除いた以外は、比較例１と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を得た。

前記実施例１～９及び比較例１～３の組成を下記表１にまとめて示す。

【表１】

組成		実施例									比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
(a) 成分	アクリロイルオキシエチルモノフタレート	100.0				100.0	100.0	100.0		100.0	100.0	100.0	100.0
	アクリロイルオキシプロピルモノテトラヒドロフタレート		100.0										
	アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロモノフタレート			100.0					100.0				
	アクリロイルオキシエチルモノサクシネート				100.0								
(b-1) 成分	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.0				10.0					10.0		10.0
	イソデチルメタクリレート		5.0									10.0	
	2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート			5.0	10.0			20.0	30.0				
	イソボニルアクリレート						10.0						
(b-2) 成分	ジエチレングリコールジメタクリレート	20.0									20.0		20.0
	1,9-ノナンジオールジアクリレート		30.0										
	トリエチレングリコールジアクリレート			20.0	20.0	20.0						20.0	
	ライトアクリレートTMP-3EO-A *1)						30.0						
	ポリエチレングリコールジアクリレート									20.0			
(c) 成分	BYK-055 *2)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
	メガファックF-177 *3)										0.2	0.2	
(d) 成分	ベンゾルジメチルケタール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
備考	*1) ライトアクリレートTMP-3EO-A：共栄社化学株式会社製 トリメチロールプロパントリアクリレート エチレンオキサイド付加物の商品名												
	*2) BYK-055 ：ビックケミー・ジャパン株式会社製 ブタジエン共重合物の商品名												
	*3) メガファック F-177：大日本インキ化学工業株式会社製 フッ 素系界面活性剤の商品名												

【００３５】

前記実施例１～９及び比較例１～３で得た各紫外線硬化性樹脂組成物を、一次エッチングを終了したシャドウマスクに、バーコーターを用いて膜厚１５～２０ミクロンになるよう

に塗布した後、８０ｋｗ／ｃｍの高圧水銀灯を用いて紫外線を照射、塗膜表面のタックがないことから、組成物塗膜が硬化したことを確認した。硬化塗膜の特性を評価したところ、表２に示す結果が得られた。
また、実施例７の紫外線硬化性樹脂組成物を５０℃に加温した後、一次エッチングを終了したシャドウマスクにバーコーターにて塗布し、同様に高圧水銀灯を用いて硬化させた。硬化塗膜の特性評価をしたところ、表２に示した充填性の△が○となり、組成物の微小凹部への充填性を向上させることができた。
【００３６】
【表２】

特性	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
粘度(cps)/25℃	800	700	900	200	800	950	3200	1700	800	800	750	800
粘度(cps)/50℃	110	100	120	50	110	130	300	200	110	110	100	110
表面張力(mN/m)/25 ℃	39	41	40	39	39	39	40	39	39	21	20	52
表面張力(mN/m)/50 ℃	37	36	36	37	37	36	36	38	36	19	18	48
充填性	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×	×
表面平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
耐エッチング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アルカリ溶解・剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

なお、前記実施例１～９及び比較例１～３の各組成物及びその硬化物における各種特性値の評価は以下の方法により行った。

【００３７】
粘度：
２５℃及び５０℃における各組成物の粘度をＥ型粘度計を用いて測定した。
表面張力：
２５℃及び５０℃における各組成物の表面張力をダイノメーター（デュヌイ法）を用いて測定した。
【００３８】
充填性：
一次エッチングを終了したシャドウマスクに各紫外線硬化性樹脂組成物を塗布したときの微小凹部への充填性を目視にて判定した。
○：気泡無し。
△：若干の気泡あり。
×：気泡あり。
【００３９】
表面平滑性：
シャドウマスク上に塗布した各組成物を、紫外線の照射により硬化させた後、硬化物の表面状態を目視にて判定した。
○：欠陥無し。
×：フィッシュアイ又はクレーター発生。
【００４０】
耐エッチング性：
各組成物により硬化塗膜を形成させたシャドウマスクを、５０％$FeCl_3$水溶液（遊離塩酸濃度０．２％、液温７５℃）に１５分間浸漬させた後、硬化塗膜の表面状態を目視にて判定した。
○：変化無し。
×：剥がれ、変色発生。
【００４１】
アルカリ溶解・剥離性：
各組成物により硬化塗膜を形成させたシャドウマスクを、８％ＮａＯＨ水溶液（液温９０℃）に１分間浸漬させた後、硬化塗膜の溶解・剥離性を目視にて判定した。
○：完全に溶解・剥離した。
×：溶解・剥離しない。
【００４２】
【発明の効果】
以上のように、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、２５℃における表面張力が３０～５０ｍＮ／ｍの範囲内にあるため、金属材料表面に対して良好な濡れ性を示し、微細な凹凸を有する材料表面に、気泡を生じることなく微小凹部内にも良好に充填されるように均一に塗布できる。また、紫外線の照射によって容易かつ速やかに硬化し、耐酸性、アルカリ溶解性・剥離性を有する硬化塗膜が得られる組成物であり、特にシャドウマスク製造工程のバックコート剤として有用である。また、本発明の組成物においては、紫外線硬化性樹脂組成物として従来困難であると言われていた高粘度での塗工が可能であるので、粘度を下げるために用いられていた低粘度の単官能モノマー等を多量に配合する必要がないため、硬化塗膜のエッチング耐性が向上し、大型のブラウン管に使われる厚板のシャドウマスクの長時間エッチングにも充分対応できる。さらに、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、実質的に無溶剤型の組成物であり、安全性が高いと共に、取り扱う際に皮膚に対する刺激性が低いという利点を有し、また従来からのアルカリ性溶液に可溶性の膜を形成する樹脂を水又は有機溶剤に溶解させた組成物を用いなくてよく、従来法で必要であった水又は有機溶剤を蒸発させるための乾燥炉及び溶剤の回収装置は不要であり、短時間硬化による生産性向上、乾燥工程等のエネルギーコストの低減、大幅な工程省略を図ることができ、また設備の簡略化が期待できるなど、その工業的価値は極めて高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
ＧＯ３Ｆ　7/028　　ＧＯ３Ｆ　7/028

(72)発明者　平原　祥子
埼玉県深谷市幡羅町１－９－２　　株式会社　東芝　深谷工場映像管事業部内
(72)発明者　倉林　成明
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵３８８番地　太陽インキ製造株式会社　嵐山事業所内
(72)発明者　鈴木　信之
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵３８８番地　太陽インキ製造株式会社　嵐山事業所内

審査官　佐々木　秀次

(56)参考文献　特開平０５－０９８１８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１００４２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F20/26,220/26
G03F　7/027
G03F　7/028