

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5778768号
(P5778768)

(45) 発行日 平成27年9月16日(2015.9.16)

(24) 登録日 平成27年7月17日(2015.7.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 63/00

C

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/10

C08G 59/24 (2006.01)

C08G 59/24

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-518491 (P2013-518491)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月23日 (2011.6.23)
 (65) 公表番号 特表2013-530294 (P2013-530294A)
 (43) 公表日 平成25年7月25日 (2013.7.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/041566
 (87) 國際公開番号 WO2012/009120
 (87) 國際公開日 平成24年1月19日 (2012.1.19)
 審査請求日 平成26年6月20日 (2014.6.20)
 (31) 優先権主張番号 61/359,101
 (32) 優先日 平成22年6月28日 (2010.6.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種のジビニルアレーンジオキサイド、(b) 少なくとも 1 種のカチオン光開始剤及び(c) 少なくとも 1 種の環状エステル化合物を含んでなる光カチオン硬化性組成物。

【請求項 2】

前記ジビニルアレーンジオキサイドの、室温(25)で水に曝露された際の24時間後の、最初のエポキシ樹脂濃度に対する保持エポキシ樹脂濃度で表わされる、加水分解安定性が60%よりも大きい請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ジビニルアレーンジオキサイドが 1 種又はそれ以上の、ジビニルベンゼンジオキサイド、置換されたジビニルベンゼンジオキサイド、ジビニルナフタレンジオキサイド、ジビニルビフェニルジオキサイド、ジビニルジフェニルエーテルジオキサイド及びこれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ジビニルアレーンジオキサイドがジビニルベンゼンジオキサイドである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ジビニルアレーンジオキサイドの濃度が 1 重量 % ~ 99 重量 % の範囲内であり、該少なくとも 1 種のカチオン光開始剤の濃度が 0.05 重量 % ~ 20 重量 % の範囲内であり

10

20

、そして前記環状エステル化合物の濃度が 0 . 9 5 重量 % ~ 9 8 . 9 5 重量 % の範囲内である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

少なくとも 1 種のカチオン光開始剤が、ジフェニル(フェニルチオフェニル)スルホニウムカチオン；ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスカチオン；トリフェニルスルホニウムカチオン；又はこれらの混合物；並びにヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)アニオン； $SbF_x(OH)_y^-$ (式中、 $x + y = 6$)アニオン；ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)アニオン又はこれらの混合物を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記環状エステル化合物がラクトン又はラクチドである請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 8】

前記環状エステル化合物が - カプロラクトン、 - カプロラクトン又はラクチドである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

(d) 少なくとも 1 種の顔料物質、少なくとも 1 種のアルコール、少なくとも 1 種のポリオール、少なくとも 1 種の反応性希釈剤、少なくとも 1 種の粘度調節剤、少なくとも 1 種のオキセタン又はこれらの混合物を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の顔料物質の pH が 4 ~ 9 である請求項 9 に記載の組成物。 20

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種の顔料物質が銅フタロシアニン青色顔料、二酸化チタン及びこれらの混合物を含む請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 種の顔料物質の濃度が 1 重量 % ~ 8 0 重量 % の範囲内である請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 13】

(a) 少なくとも 1 種のジビニルアレーンジオキサイド、(b) 少なくとも 1 種のカチオン光開始剤及び(c) 少なくとも 1 種の環状エステル化合物を混合することを含んでなる硬化性組成物の製造プロセス。 30

【請求項 14】

請求項 1 に記載の組成物を硬化させた硬化製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性エポキシ樹脂組成物、更に詳しくは紫外光(UV)硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物及びこのようなジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物から製造されたUV硬化製品に関する。本発明の硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物は、例えばUV硬化性インク配合物において有利に有用である。

【背景技術】

【0002】

放射線 - 又は熱 - 開始カチオン硬化性エポキシドモノマー及び組成物は特許文献 1 に開示されている。特に、特許文献 1 に記載されているカチオン硬化性エポキシドは、スチレンオキサイドモノマーを含有する化合物である。特許文献 1 には、カチオン硬化性エポキシド化合物が、接着剤及びコーティング配合物において有用であることも記載されている。例えば UV 硬化性エポキシド接着配合物には、(i) カチオン光開始剤、(ii) アルコール又はポリオール及び(iii) エポキシド成分としてのスチレンオキサイドモノマーが含有されている。

【0003】

特許文献 1 及び非特許文献 1 (参照して本明細書に含める) において教示されているよ 50

うに、光カチオン硬化されたエポキシド組成物は、可撓性が不充分であるという難点を有することが、当該技術分野において公知である。この硬化性配合物へのポリオールの添加によって、硬化組成物の可撓性は改良されるが、硬化速度が犠牲になる。従って、硬化速度を低下させない可撓化成分を含有する光カチオン硬化性エポキシドを見出すことが有利であろう。

【0004】

更に、特許文献1に記載されている或る種のスチレンオキサイドモノマーで遭遇する問題点は、加水分解に対する劣った安定性である。顕著な量の水が、大気への曝露により、そして配合成分中の汚染物質として、故意でなく、硬化性UVインク配合物の中にしばしば含有される。この配合物中のエポキシモノマーの続く加水分解は、グリコール基を生成し、配合物処理性及び硬化インク特性へ悪影響を与える。

【0005】

従って、可撓化成分を含有し、高速度UV処理(processing)を有する光カチオン硬化性エポキシ配合物を提供することの、工業界におけるニーズがなお存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第5,962,547号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Carter等、Effects of Key Variables on Retortability, Flexibility, and Other Physical Properties of UV-Curable Cationic Epoxide Coatings (RADTECH'94 North America, 1994年5月3日)

【発明の概要】

【0008】

本発明は、ジビニルアレンジオキサイド(DVADO)、カチオン光開始剤、環状エステル化合物及び組成物が化学線に対して応答性であるような他の任意の成分を含有する硬化性組成物に指向している。化学線には、例えば水銀の電磁又は光発光スペクトル、電子ビーム、UVランプ等が含まれる。Taylor等編、"The International System of Units(SI)" NIST Special Publication 330、2008年刊中のThe National Institute of Standards and Technology(NIST)には、化学線は、生命物質(living material)又は非生命物質中で化学的変化を起こすことができる放射線として定義されている。

【0009】

本発明の一つの態様には、(a)少なくとも1種のジビニルアレンジオキサイド、(b)少なくとも1種のカチオン光開始剤、(c)少なくとも1種の環状エステル成分及び(d)任意的に、少なくとも1種の顔料物質を含んでなる光カチオン硬化性樹脂組成物が含まれる。

【0010】

本発明の別の面は、前記光カチオン硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物の製造プロセスに指向している。

【0011】

本発明の更に別の面は、上記の光カチオン硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物から誘導されたインク配合物に指向している。

【課題を解決するための手段】

【0012】

その最も広い範囲において、本発明には、(a)少なくとも1種のジビニルアレンジオキサイド、例えばジビニルベンゼンジオキサイド(DVBDO)、(b)少なくとも1種のカチオン光開始剤、例えばThe Dow Chemical Companyから入手可能なCyra cur

10

20

30

30

40

50

e U V I - 6 9 9 2、(c)少なくとも1種の環状エステル化合物、例えば-カブロラクトン、-カブロラクトン及びラクチド並びに任意的に(d)少なくとも1種の顔料物質、例えば有機顔料又は無機顔料を含む光カチオン硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物が含まれる。有機顔料の例は銅フタロシアニン青色顔料であり、無機顔料の例は白色顔料である二酸化チタンである。本発明の得られる光カチオン硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物又は配合物は1種又はそれ以上の当該技術分野で公知の任意の添加剤を任意的に含むこともできる。

【0013】

一つの好ましい態様において、本発明の配合物は、それからUV硬化性インク配合物を製造するために使用することができる。例えば一つの態様において、本発明は、例えば本発明の組成物は、(1)高速度UV処理を有する、(2)低い粘度を有する、(3)ジビニルアレーンジオキサイド化合物を含有する及び(5)環状エステル化合物を含有することを含む、公知のUV組成物を超えた幾つかの利点を含むカチオンUV硬化性組成物を含んでなる。

【0014】

本発明は、先行技術のプロセス及び組成物の問題点を解決する、ジビニルアレーンジオキサイド及び環状エステル化合物から誘導された光カチオン硬化性エポキシ樹脂を提供する。幾つかの態様において、本発明は、DVADO及び環状エステル化合物を含有する光カチオン硬化性エポキシ樹脂に指向しており、例えば高速度UV処理の利点を含む幾つかの利点を提供する。「高速度」UV処理を有する組成物は、この組成物が、UV処理によって許容できる硬化物品を製造するために有用である速度でUV硬化可能であることを意味する。UV硬化性印刷インクのUV処理速度は、通常、インク膜が、インク膜をUV処理して0.1秒～5秒後に、インク膜に対して適用した綿ボール又は適用した親指捻り(thumb twist)の力に対して、目に見える損傷無しに耐える速度として定義される。

【0015】

高速度UV処理は、例えば高速度UV処理が、(a)より少ない量の光開始剤(例えばインク配合物中で約4重量%よりも少ない光開始剤固体)の使用を可能にする及び(b)インク製品のような硬化製品のより高い生産性を可能にする(例えば、例えば最も近い技術の青インク組成物が24.4m/分[80ft/分]のUV処理速度を有し、改良された青インク組成物が26.8m/分[88ft/分]のUV処理速度を有する場合、10パーセント(%)よりも大きく速い)ことを含む、本発明の組成物を使用する幾つかの他の利点に至る。製造運転におけるUV処理に付随する、より高い生産性は単位当たりのコストも低下させる。

【0016】

組成物の低粘度は、UV組成物の高い顔料及び充填剤含有量(filler loading)を可能にする。次いで、高い顔料及び充填剤含有量は、組成物の色濃度を増加させ、例えば包装用印刷インクUV組成物の品質を改良する。

【0017】

本明細書中のエポキシ化合物を参照した「加水分解安定性」は、水の存在下で、エポキシ官能基の量における顕著な減少を示すように反応しないエポキシ化合物を意味する。エポキシ官能基の量における顕著な減少は、エポキシ官能基の約5%又はそれ以上の損失によって示される。従って、ジビニルアレーンジオキサイド樹脂の加水分解安定性は、室温(約25℃)で水に曝露された際、24時間後に、この組成物が、その最初のエポキシ濃度の約60%、好ましくは約70%、更に好ましくは約80%を保持しているようなものである。

【0018】

加水分解的に不安定な材料は、取り扱い及び輸送課題を示す。加水分解的に不安定な材料は、湿分汚染を最小にするように設計された制御装置を使用して、製造し、取り扱わなくてはならない。膜の可撓性及びUV硬化の深さを改良するために、親水性物質、例えばポリオールを、エポキシ化合物を含有するカチオンUV組成物に、添加することがしばし

10

20

30

40

50

ば実施される。しかしながら、ポリオールのような親水性物質の使用は、湿分をUV組成物の中に持ち込む又は引き寄せるであろう。一般的に、湿分は、或る種のエポキシ樹脂のエポキシド官能基を加水分解し、その濃度を低下させ、次いでコーティング品質を低下させるであろう。

【0019】

カチオンUV硬化性組成物中の、ジビニルアレーンジオキサイド、例えばDVBDO並びに環状エステル化合物、例えば-カブロラクトン、-カブロラクトン及びラクチドの使用は、従来のエポキシド材料に対する、高速度UV処理及び低粘度の前記の利点を提供することが見出される。更に、他の公知のジオキサイド、例えば1,3-ジイソプロペニルベンゼンジオキサイド(DIPDO)に対するジビニルアレーンジオキサイド、例えばDVBDOの加水分解安定性が、著しく改良されることが、予想外に見出された。当業者に公知であるように、加水分解的に不安定な化合物の配合、取り扱い、輸送及び処理のために、特別の、そして高価な測定器が必要である。10

【0020】

本発明の一つの主な目的は、速いUV処理を示す、DVADO及び環状エステル化合物を含有するUV組成物を提供する。DVADO及び環状エステル化合物を含有するUV組成物は、最終用途必要条件に依存して、添加された、ポリオール又は顔料若しくは充填剤又はこれら3種の任意の組合せを含有してもよく又は含有していないなくてもよい。本発明のDVADO組成物の主たる用途は、コーティング、インク、迅速プロトタイプ(rapid prototype)、接着剤及びカプセル化剤を含むUV硬化組成物中にあると期待される。20

【0021】

更に、ジビニルアレーンジオキサイド及び環状エステル化合物を含んでなる光カチオン硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物は、有利に、高い耐熱性及び良好な耐環境性を有する新規な硬化組成物を提供する。

【0022】

本発明において有用な成分(a)であるジビニルアレーンジオキサイド、特にジビニルベンゼンから誘導されるもの、例えばDVBDOは、比較的低い液体粘度を有するが、その誘導された硬化組成物において、従来のエポキシ樹脂よりも高い耐熱性及び剛性を与えるジエポキシドの種類である。ジビニルアレーンジオキサイド中のエポキシド基は、先行技術の加水分解エポキシ樹脂を製造するために使用される従来のグリシジルエーテルにおけるものよりも反応性が著しく低い。30

【0023】

本発明において有用であるジビニルアレーンジオキサイドは、例えば任意の環位置に2個のビニル基を有する任意の置換された又は置換されていないアレン核を含んでいてよい。ジビニルアレーンジオキサイドのアレン部分は、ベンゼン、置換されたベンゼン、(置換された)環付加ベンゼン若しくは同族的に結合した(置換された)ベンゼン又はこれらの混合物を含んでいてよい。ジビニルアレーンジオキサイドのジビニルベンゼン部分は、オルト、メタ若しくはパラ異性体又はこれらの任意の混合物であってよい。追加の置換基は、飽和アルキル、アリール、ハロゲン、ニトロ、イソシアネート又はRO-(式中、Rは飽和アルキル又はアリールであってよい)を含む耐H₂O₂性基を含んでいてよい。環付加ベンゼンはナフタレン、テトラヒドロナフタレン等を含んでいてよい。同族的に結合した(置換された)ベンゼンは、ビフェニル、ジフェニルエーテル等からなっていてよい。40

【0024】

本発明のUV組成物中に使用されるジビニルアレーンジオキサイド、例えばDVBDOは、ジビニルアレンと過酸化水素とを反応させて、本発明のエポキシ樹脂組成物中で有用であるジビニルアレーンジオキサイドを与えることによって製造することができる。このように製造されたジビニルアレーンジオキサイドは、本発明の加水分解されたジビニルアレーンジオキサイド樹脂を製造するために使用することができる。一つの態様において、本発明において使用されるジビニルアレーンジオキサイドは、例えばMarks等によ50

つて2008年12月30日付けで出願された米国特許出願第61/141,457号明細書(参照して本明細書に含める)中に記載されたプロセスによって製造することができる。

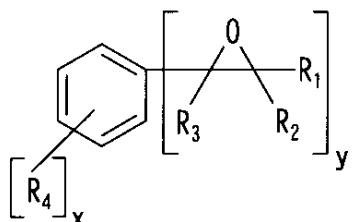
【0025】

本発明の組成物を製造するために使用されるジビニルアレーンオキサイドは、一般的に、下記のような一般化学構造II~Vによって示すことができる。

【0026】

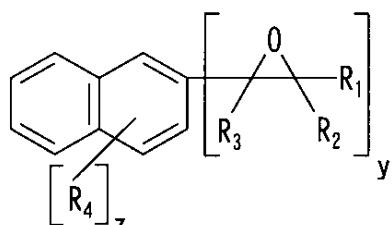
【化1】

10



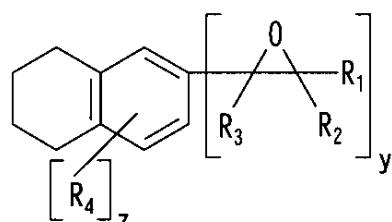
構造II

20



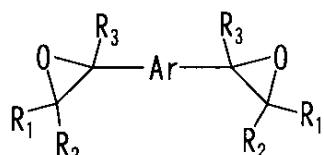
構造III

30



構造IV

40



構造V

【0027】

本発明のジビニルアレーンジオキサイドコモノマーの上記の構造II~V、IV及びVにおいて、それぞれのR₁、R₂、R₃及びR₄は、個々に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール若しくはアラルキル基又は例えハロゲン、ニトロ若しくはRO基(式中、Rはアルキル、アリール又はアラルキルであってよい)を含む耐H₂O₂性基であってよく、xは0~4の整数であってよく、yは2又はそれ以上の整数であってよく、x+yは6又はそれ以下の整数であってよく、zは0~6の整数であってよく、z+yは

50

8 又はそれ以下の整数であってよく、そして Ar は例えば 1, 3 - フェニレン基を含むアレーンフラグメントである。

【0028】

本発明において有用であるジビニルアレーンジオキサイド成分には、例えばジビニルベンゼンジオキサイド、ジビニルナフタレンジオキサイド、ジビニルビフェニルジオキサイド、ジビニルジフェニルエーテルジオキサイド及びこれらの混合物が含まれてよい。

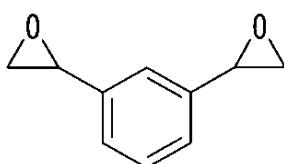
【0029】

下記の構造 VI は本発明において有用である DVBDO の好ましい化学構造の態様を示す。

【0030】

【化2】

10



構造VI

20

【0031】

下記の構造 VII は本発明において有用である DVBDO の好ましい化学構造の別の態様を示す。

【0032】

【化3】

30



構造VII

【0033】

DVBDO が当該技術分野で公知のプロセスによって製造されるとき、3種の可能性のある異性体、即ちオルト、メタ及びパラの1種を得ることが可能である。従って、本発明には、上記の構造の任意の一つによって示される DVBDO が、個々に又はそれらの混合物として含まれる。上記の構造 VI 及び VII は、それぞれ、DVBDO のメタ (1, 3 - DVBDO) 異性体及び DVBDO のパラ異性体を示す。オルト異性体は稀であり、通常、DVBDO は、主として、メタ (構造 VI) 対パラ (構造 VII) の約 2 : 1 比として製造される。従って、本発明には、好ましくは、一態様として、構造 VI 対構造 VII の約 2 : 1 比が含まれる。

【0034】

本発明の別の態様において、ジビニルアレーンジオキサイドには、或る量の（例えば約 20 重量 % よりも少ない）置換アレーンが含有されていてよい。置換アレーンの量及び構造は、ジビニルアレーンジオキサイドへのジビニルアレーン前駆体の製造において使用されたプロセスに依存する。例えばジエチルベンゼン (DEB) の脱水素化によって製造されたジビニルベンゼンは、或る量のエチルビニルベンゼン (EVB) 及び DEB を含有す

40

50

るであろう。過酸化水素との反応の際に、EVBは、エチルビニルベンゼンモノオキサイドを生成し、一方、DEBは変化しないままである。これらの化合物の存在は、ジビニルアレーンジオキサイドのエポキシド当量重量を、純粋な化合物のものよりも高い値にまで増加させることができる。

【0035】

一つの態様において、本発明において有用なジビニルアレーンジオキサイド、例えばDVBDOは、低粘度液体エポキシ樹脂(LER)組成物を含んでなる。本発明のエポキシ樹脂組成物を製造するためのプロセスにおいて使用されるジビニルアレーンジオキサイドの粘度は、25で、一般的に約2mPa-s～約100mPa-s、好ましくは約2mPa-s～約50mPa-s、更に好ましくは約4mPa-s～約25mPa-sの範囲内である。10

【0036】

本発明において有用なジビニルアレーンジオキサイドの有利な特性の一つは、温和な温度(moderate temperatures)(例えば約100～約200)で数時間(例えば少なくとも2時間)以内、オリゴマー化若しくは単独重合無しに、配合物中でのそれらの使用又は処理を可能にする、それらの熱安定性である。配合又は処理中のオリゴマー化又は単独重合は、粘度における実質的な増加又はゲル化(架橋)によって明らかである。本発明において有用なジビニルアレーンジオキサイドは、ジビニルアレーンジオキサイドが、温和な温度での配合又は処理の間に、粘度における実質的な増加又はゲル化を経験しないような、充分な熱安定性を有する。20

【0037】

本発明において有用なジビニルアレーンジオキサイドの別の有利な特性は、例えばその剛性である。ジビニルアレーンジオキサイドの剛性特性は、Prediction of Polymer Properties, Dekker, ニューヨーク、1993年に記載されているBiceranoの方法を使用して、側鎖を除いたジオキサイドの回転自由度の計算された数によって測定される。本発明において使用されるジビニルアレーンジオキサイドの剛性は、一般に約6～約10、好ましくは約6～約9、更に好ましくは約6～約8回転自由度の範囲であってよい。20

【0038】

本発明のジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物を製造するために使用されるジビニルアレーンジオキサイドの濃度は、この組成物の反応性樹脂部分の、一般的に約1重量パーセント(重量%)～約99重量%、好ましくは約2重量%～約80重量%、最も好ましくは約2重量%～約50重量%の範囲であってよい。これらの濃度よりも下では、所望の高速度UV処理を実現することができない。これらの濃度よりも上では、インクをUV処理することができる速度を著しく上昇させること無く、より高いインクコストとなるであろう。30

【0039】

例えば本発明のUVインク配合物を製造するために使用されるジビニルアレーンジオキサイドの一つの好ましい態様には、メタ-及びパラ-DVBDO並びにこれらの混合物；メタ-及びパラ-エチルビニルベンゼンオキサイド(EVBO)並びにこれらの混合物並びにメタ-及びパラ-ジビニルベンゼンモノオキサイド(DVBM0)並びにこれらの混合物を含む任意の成分並びにオリゴマーを含む追加の任意の成分が含有される。40

【0040】

一つの態様において、使用されるDVBDOは、粗製DVBDO、即ち製造されたときDVBDOが100%よりも低い純度であるDVBDOであってよい。例えば本発明において使用することができるDVBDOには、少なくとも55%のDVBDO及びそれよりも多い、好ましくは80%、更に好ましくは95%のDVBDOを含有するDVBDO製品が含まれる。

【0041】

本発明のインク配合物を製造するために使用されるジビニルアレーンジオキサイドの一つの好ましい態様は、25で、約2mPa-s～約100mPa-s、好ましくは約350

mPa-s ~ 約 50 mPa-s、更に好ましくは約 4 mPa-s ~ 約 25 mPa-s、最も好ましくは約 4 mPa-s ~ 約 15 mPa-s の粘度を有することによって特徴付けることができる。

【0042】

本発明の硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物を製造する際に有用である、成分 (b) である光開始剤は、任意の一般的な光開始剤化合物であってもよい。例えば本発明の実施において有用な光開始剤化合物には、The Dow Chemical Companyから入手可能な Cyra cure UV I 6992 及び UV I 6976 及びその混合物が含まれてよい。任意の 2 種又はそれ以上の光開始剤の混合物も本発明の実施において使用することができる。本発明において有用な他の適切な光開始剤化合物は、米国特許第 4,105,806 号明細書、米国特許第 4,197,174 号明細書、米国特許第 4,201,640 号明細書、米国特許第 4,247,472 号明細書、米国特許第 4,247,473 号明細書、米国特許第 4,161,478 号明細書、米国特許第 4,058,400 号明細書、米国特許第 4,058,401 号明細書、米国特許第 4,138,255 号明細書、米国特許第 4,175,972 号明細書、米国特許第 4,273,668 号明細書、米国特許第 4,173,476 号明細書、米国特許第 4,186,108 号明細書、米国特許第 4,218,531 号明細書及び米国特許第 4,231,951 号明細書（これらの全部を、参照して本明細書に含める）中に記載されている。

【0043】

本発明において使用することができる光開始剤は、光開始剤又は光開始剤の混合物及び適切なキャリヤーを含有する溶液であってよく、又は 100% 固体であってよい。光開始剤及びそれらの混合物の溶液形及び 100% 固体形の両方を、本発明において使用することができる。

【0044】

溶液形の光開始剤のための適切なキャリヤーは、光開始剤を含有する液体溶液を製造するために有用である化合物である。溶液である光開始剤の例は、The Dow Chemical Companyから入手可能な UV - 6992 及び UV - 6976 である。UV - 6992 及び UV - 6976 の場合に、このキャリヤーは炭酸プロピレンである。溶液である光開始剤の別の例は、Chitec から入手可能な R - Gen BF 1172 としても知られているトリアリールスルホニウム PF 6 ベンゼンフリー光開始剤及び関連化合物である。R - Gen BF 1172 の場合に、キャリヤーは炭酸プロピレンである。

【0045】

本発明において有用である 100% 固体形の光開始剤の例には、Hampford Research Inc. から入手可能な、FP 5384 としても知られている [4-(オクチルオキシ)フェニル] フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；FP 5311 としても知られている (4-メトキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、即ちトリフレート；FP 5034 としても知られているビス (4-第三級ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；FP 5102 としても知られているシクロヘキシルトシレート；FP 5510 としても知られている (4-メチル-4-(トリクロロメチル)-2,5-シクロヘキサジエノン及び関連化合物並びにこれらの混合物並びに Sigma-Aldrich から入手可能なジフェニルヨードニウム PF 6 及び関連化合物並びにこれらの混合物が含まれる。

【0046】

100% 固体である光開始剤の他の例には、Ciba Specialty Chemicals から入手可能な Irgacure 250 としても知られている (4-メチルフェニル) (4'-イソブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート及び関連化合物；R - Gen 261 としても知られているジアリールフェロセニウム塩ヘキサフルオロホスフェート；Chitec Technology Company Limited, Taipei City, Taiwan, Republic of China (Chitec) から入手可能な Chivacure 548 としても知られているトリフェニルスルホニウム Sb F 6 及び関連化合物並びにこれらの混合物が含まれる。

10

20

30

40

50

【0047】

本発明において有用な光開始剤化合物の幾つかの好ましい例には、例えばジフェニル(フェニルチオフェニル)スルホニウムカチオン；ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスカチオン；トリフェニルスルホニウムカチオン；[4-(オクチルオキシ)フェニル]フェニルヨードニウムカチオン；(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムカチオン；ビス(4-第三級-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオン；(4-メチルフェニル)(4'-イソブチルフェニル)ヨードニウムカチオン；ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)アニオン； $SbF_x(OH)_y^-$ (式中、 $x+y=6$)アニオン；ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)アニオン；テトラフルオロボレート(BF_4^-)アニオン；テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオン及びこれらの混合物を含有する化合物が含まれてよい。10

【0048】

本発明において有用な光開始剤の他の好ましい態様は米国特許第7,671,081号明細書、米国特許第7,598,401号明細書、米国特許第7,335,782号明細書、米国特許第7,294,723号明細書及び米国特許第7,101,998号明細書並びに米国特許出願公開第20080081917A1号明細書、米国特許出願公開第20080268169A1号明細書及び米国特許出願公開第20090023829A1号明細書(これらの全てを参照して本明細書に含める)中に開示されている。本発明において有用な光開始剤の更に他の好ましい態様は米国特許第7,671,081号明細書、米国特許第7,598,401号明細書、米国特許第7,335,782号明細書、米国特許第7,294,723号明細書及び米国特許第7,101,998号明細書(これらの全てを参照して本明細書に含める)中に開示されている。20

【0049】

本発明において有用な光開始剤の最も好ましい態様の幾つかには、ジフェニル(フェニルチオフェニル)スルホニウム；ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド； SbF_6^- ； $SbF_x(OH)_y^-$ (式中、 $x+y=6$)； PF_6^- 並びに米国特許第7,671,081号明細書、米国特許第7,598,401号明細書、米国特許第7,335,782号明細書、米国特許第7,294,723号明細書及び米国特許第7,101,998号明細書中に開示されている光開始剤並びにこれらの混合物が含まれる。30

【0050】

本発明の硬化性ジビニルアーレンジオキサイド樹脂組成物を製造するために使用される光開始剤固体の濃度は、全組成物の、一般的に約0.05重量%～約20重量%、好ましくは約0.1重量%～約1.5重量%、更に好ましくは約0.2重量%～約1.0重量%の範囲であってよい。これらの濃度よりも下では、所望の高速度UV処理を実現することができない。これらの濃度よりも上では、インクをUV処理することができる速度を著しく上昇させること無く、より高いインクコストになるであろう。

【0051】

更に、これらの濃度よりも上では、UV処理の間及び後に、光開始剤の光分解(photo-decomposition or photolysis)からもたらされる化合物に起因する臭気が存在するであろう。幾つかのトリアリールスルホニウム塩、例えばCyracure UVI6992の場合に、この臭気は、不快な硫黄臭であろう。幾つかのジアリールスルホニウム塩、例えばジフェニルヨードニウムPF6の場合に、この臭気はヨウ素臭であろう。40

【0052】

本発明の硬化性ジビニルアーレンジオキサイド樹脂組成物を製造する際に有用である成分(b)である環状エステル化合物は、環状の環内にエステル基を含有する任意の有機化合物であってよい。典型的な環状エステルには、例えばラクトン、ラクチド及びグリコリドが含まれる。この環状エステルは、置換されていない又は配合物の光カチオン重合を妨害しない、アルキル、アリール、ハロゲン、シアノ、エーテル、エステル又は他のこのような基及びこれらの組合せによって置換されていてよい。この環状エステルは、脂50

環状環又は芳香族環（これらは、任意的に、上記に名称を挙げた任意の置換基及びそれらの任意の組合せを有する）によって環付加されていてもよい。好ましい環状エステルは、少なくとも5員環、好ましくは5～9員環を有し、即ち炭素及び酸素を含有する。更に好ましくは、この環状エステルは、*t*-ブチロラクトン、*d*-バレロラクトン、*d*-カプロラクトン及びこれらの誘導体からなる群から選択されるラクトンである。

【0053】

このラクトンの例は、これらに限定されないが、カプロラクトン、*t*-ブチルカプロラクトン、*d*-エナントラクトン、*d*-バレロラクトン、モノアルキル-*d*-バレロラクトン、例えばモノメチル-、モノエチル-、モノヘキシル-*d*-バレロラクトン等；ノンアルキル、ジアルキル及びトリアルキル-*d*-カプロラクトン、例えばモノメチル-、モノエチル-、モノヘキシル-、ジメチル-、ジ-*n*-プロピル-、ジ-*n*-ヘキシル-、トリメチル-、トリエチル-、トリ-*n*-プロピル-*d*-カプロラクトン、5-ノニル-オキセパン-2-オン、4,4,6-又は4,6,6-トリメチル-オキセパン-2-オン、5-ヒドロキシメチル-オキセパン-2-オン等；*d*-ラクトン、例えば*d*-プロピオラクトン、*d*-ブチロラクトン、*d*-ブチロラクトン、*d*-ラクトン、例えば*d*-ブチロラクトン又はピバロラクトン、ジラクトン、例えばラクチド、ジラクチド、グリコリド、例えばテトラメチルグリコリド等、ケトジオキサン、例えば1,4-ジオキサン-2-オン、1,5-ジオキセパン-2-オン等並びに*d*-カブリロラクトンである。このラクトンは、光学的に純粋な異性体若しくは2種若しくはそれ以上の光学的に異なった異性体からなっていてよく又は異性体の混合物からなっていてよい。ラクトンの例には、置換されたラクトン、例えば6-メチル-*d*-カプロラクトン、3-メチル-*d*-カプロラクトン、5-メチル-*d*-カプロラクトン、5-フェニル-*d*-カプロラクトン、4-メチル-*d*-バレロラクトン、3,5-ジメチル-*d*-カプロラクトンが含まれる。このラクチドは、光学的に純粋な異性体、2種若しくはそれ以上の光学的に異なった異性体又は異性体の混合物、例えばD-ラクチドとL-ラクチドとの混合物を含んでいてよい。*d*-カプロラクトン及びその誘導体並びに他の7員環ラクトンは、本発明に従ったコモノマーとして使用するために特に好ましい。

【0054】

本発明のジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物を製造するために使用される環状エステル化合物の濃度は、この組成物の反応性樹脂部分の、一般的に約0.95重量%～約98.95重量%、好ましくは約2重量%～約80重量%、更に好ましくは約2重量%～約50重量%、最も好ましくは約2重量%～約50の範囲であってよい。これらの濃度よりも下では、所望の高速度UV処理を実現することができない。これらの濃度よりも上では、インクをUV処理することができる速度を著しく上昇させること無く、より高いインクコストになるであろう。

【0055】

本発明の硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物を製造する際に、特に、インク配合物を製造するために、少なくとも1種の顔料を、ジビニルアレーンジオキサイド組成物中に任意的に使用することができる。本発明のインク配合物中で有用である任意の顔料には、例えば無機及び有機顔料、充填剤並びにこれらの混合物が含まれる。例えば下記の文献、即ちThe Printing Ink Manual, Leach,R.H.及びPierce,R.J.編；Kluwer Academic Publishers:Boston,1993並びにその中の文献；Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology;John Wiley & Sons, Inc.;オンライン2004年1月16日中の、Jaffe,E. E. Organic Pigments及びその中の文献並びにSwiler,D.R. Inorganic Pigments. In ibid:オンライン2005年8月19日及びその中の文献（これらの全部を参照して本明細書に含める）中に記載されている顔料が本発明において有用である。

【0056】

好ましい態様において、本発明の実施において使用される適切な顔料には、例えば下記のもの、即ちカーボンブラック、酸化鉄、二酸化チタン、フタロシアニンブルー、赤色顔料、黄色顔料、緑色顔料及びこれらの混合物の1種又はそれ以上が含まれる。

【0057】

好ましい態様において、本発明の実施において使用される適切な顔料には、例えば一般的に約4～約11、好ましくは約4.5～約10、更に好ましくは約5～約9、最も好ましくは約6～約8のpHを有する顔料が含まれる。別の態様において、この顔料のpHは、一般的に約11よりも低く、更に好ましくは約10よりも低く、最も好ましくは約9よりも低く、なお更に好ましくは約8よりも低い。更に別の態様において、この顔料のpHは、一般的に約4よりも高く、好ましくは約4.5よりも高く、更に好ましくは約5よりも高く、なお更に好ましくは約6よりも高い。

【0058】

代替態様において、顔料pHは、顔料を、適切なpHを与えるように添加剤で処理することによって、上記の範囲に調節することができる。例えば顔料が酸性である場合、塩基性中和剤を使用することができる。顔料が塩基性である場合、酸性中和剤を使用することができる。塩基性中和剤には、例えば配合物又はそれから製造された硬化製品に有害な影響を与えること無く、所望の中和効果を有する任意の化合物が含まれる。例えば塩基性中和剤には、第三級アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド、第四級ホスホニウムヒドロキシド、アルカリ水酸化物及び炭酸塩並びにアルカリ土類水酸化物、炭酸塩及び酸化物並びにこれらの混合物が含まれてよい。N-アルキルジアルカノールアミン、例えばN-エチルジエタノールアミンが好ましい中和剤の一例である。

【0059】

酸性中和剤には、例えば配合物又はそれから製造された硬化製品に有害な影響を与えること無く、所望の中和効果を有する任意の化合物が含まれる。酸性中和剤には、例えば有機及び無機酸、例えば氷酢酸、ベンゼンスルホン酸及びリン酸並びにこれらの混合物が含まれる。

【0060】

本発明のインク配合物中に約4よりも低いpHを有する顔料を使用することの影響は、ジビニルアレーンオキサイド化合物が、非常に反応性で、酸、酸性化合物及び酸のように機能し得る化合物の存在下で重合するので、インクが、容器内で、例えば缶内でゲル化又は固化して、インクを使用できる前にインクを役に立たないようにしかねないことがある。酸、酸性化合物及び酸のように機能する化合物の存在下でのジビニルアレーンオキサイド化合物の重合の影響は、インク粘度が非常に上昇し、インクを使用しようとしたとき、インクが、使用できない固体を形成することである。

【0061】

約4よりも低いpHを有する顔料は、顔料を中和し、本発明のインク配合物のジビニルアレーンオキサイド成分の重合に起因するポリマー形成の源泉として顔料を無効にするための適切な工程を実施するとき、本発明のインク配合物中で使用することができる。

【0062】

本発明のインク配合物中に約11よりも高いpHを有する顔料を使用することの影響は、カチオン光開始剤が、例えばUV処理の間に化学線によって活性化されるとき、顔料のpHが、光カチオン触媒を中和し、あまり活性で無いようにする効果を有するので、インクは予想されるものよりも遅い硬化を有し得ることである。

【0063】

顔料のpHは、中性水中の顔料の分散液又は懸濁液を調製し、当該技術分野で受け入れられる一般的な方法を使用して、例えばpH計を使用して、この水のpHを測定することによって、容易に測定することができる。

【0064】

任意の顔料を、硬化性組成物中に、一般的に0重量%～約90重量%、好ましくは1重量%～約90重量%、更に好ましくは約1重量%～約80重量%、なお更に好ましくは約2重量%～約70重量%、最も好ましくは約3重量%～約60重量%（但し、重量パーセントは、組成物の一緒にした重量基準である）の量で使用することができる。これらの濃度よりも下では、インクは、充分な色強度を有することができない。これらの濃度よりも

10

20

30

40

50

上では、インクは、印刷のための所望のレオロジーを有することができず、例えばこのインクは意図する印刷プロセスを使用して適用するためには高すぎる粘度を有するであろう。例えば25で約100 mPa·sよりも高い粘度を有するインクは、今日利用可能な一般的なインクジェット印刷技術を使用して、噴出の間にインク粘度を低下させるための手段をとること無く成功裡に印刷することが困難であろう。所望のインクレオロジーは使用する印刷プロセスに依存する。これらの濃度よりも上では、インクの色強度を著しく上昇させること無く、より高いインクコストになるであろう。

【0065】

顔料の色又は色相は、何故、インク組成物中に使用すべき特定の顔料が選択されるのかの重要な理由である。顔料の色は、顔料の化学的組成に直接的に関係している。例えば一般に銅フタロシアニンと呼ばれる化学組成物は青色顔料を製造するのに一般的に使用されている。インク組成物中に使用される顔料の色及び顔料の濃度は、印刷されたインクの色に直接的に影響を与える、二つの重要な要因である。インク組成物中に使用される顔料の濃度はインク組成物の色強度又は色濃度に直接的に影響を与える。

10

【0066】

インク色を含む色を説明し、定量するための方法が開発されてきた。印刷工業においてインク色を説明し、定量するために一般的に使用されている一つの方法は、X-Rite Inc.から入手可能な文書表題“Color Basics”，ナンバーL7-158(05/05)中に説明されている。X-Riteからの“Color Basics”中には、色の3個の重要な次元(dimension)、即ち、(1)色外観がどのように明るいかに關係する、明度又は色値(lightness or color value)(ときどき輝度と呼ばれる)、(2)色の強度である、彩度又は飽和(chroma or saturation)及び(3)色、例えば青又は赤に付随する名称である色相が説明されている。インク明度又は色値は、白及び黒が、文書“Color Basics”に従ったスケールのそれぞれの端に配置されて、グレーの色調(shade)の連続スケール上に位置している。

20

【0067】

印刷されたインクの色を測定するための計器は、市販されている。分光光度計、例えばX-Rite Inc.によって提供されているSeries 500は、色データ、製品開発、カラーマッチングを含む品質管理を効率的に伝達する目的のために、印刷されたインクの色を測定するために印刷インク工業において一般的に使用されている計器の一つの重要な種類である。

30

【0068】

カラーマッチングは、インクの色をマッチングさせ、伝達する技術である。標準化されたカラーシステムが、例えば一つの印刷連(printing run)から別の印刷連へ、一つの印刷所(printing house)から他の印刷所へ、一つの基体から別の基体へ及び一つの配置(geography)から別の配置へ、カラーマッチングを改良するために一般的に使用されている。Pantone Inc.によって提供された専用権のあるPantoneカラーマッチングシステム(現在、X-Rite Inc.が所有している)は、印刷工業において一般的に使用されているカラーマッチングシステムの一例である。カラーマッチングは、特に、印刷インクが製造され、異なった印刷プロセスを使用して、異なった基体、例えば金属飲料缶及びプラスチック包装フィルムの上に印刷される世界的市場において、ブランド識別のために重要である。

40

【0069】

本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物を製造する際に、少なくとも1種のアルコール又はポリオールを、ジビニルアレンジオキサイド組成物中に任意的に使用することができる。本発明において有用である任意のアルコール又はポリオールには、例えば二塩基酸とジオール及びトリオールを含むポリオールとを使用して製造されるものを含むポリエステルポリオール；ポリカプロラクトンジオール及びトリオール並びにこれらの混合物；DowからのVoranol(登録商標)ブランドのポリオールを含む、エチレングリコール及びプロピレングリコール並びにこれらの混合物を含むものを含むポリエーテルポリオール；グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、

50

ブチレングリコール、ヘキシレングリコール及びこれらの混合物；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びより高分子量アナローグ、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール及びより高分子量アナローグ並びにこれらの混合物；1,4-シクロヘキサンジメタノール及び1,3-シクロヘキサンジメタノール並びにこれらの混合物；トリメチロールプロパン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ペントエリトリトール及びグリセリン並びにこれらの混合物；これらの例のいずれかのエトキシリ化及び/又はプロポキシリ化誘導体並びに二塩基酸とここに記載したポリオールのいずれかとを使用して製造されたポリエステルポリオール並びにこれらの混合物が含まれてよい。

【0070】

10

任意的なアルコール又はポリオールは、本発明のインク配合物中で使用するとき、この組成物のエポキシド及びポリオール成分の合計基準で、一般的に、0重量%～約70重量%、好ましくは約1重量%～約70重量%、更に好ましくは約1重量%～約30重量%、なお更に好ましくは約1重量%～20重量%、最も好ましくは約1重量%～10重量%の量で使用する。一つ的好ましい態様において、本発明のインク配合物は添加されたアルコール又はポリオールを含有していない。

【0071】

20

本発明のインク配合物の追加の任意の反応性成分には、エポキシドが含まれてよい。任意的なエポキシドは、Pham等、Epoxy Resins、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、John Wiley & Sons, Inc.、オンライン2004年12月4日及びその中に引用された文献中に；Lee,H.及びNeville,K. Handbook of Epoxy Resins、McGraw-Hill、ニューヨーク、1967年及びその中に引用された文献中に；May,C.A.編 Epoxy Resins:Chemistry and Technology、Marcel Dekker Inc.、ニューヨーク、1988年及びその中に引用された文献中に並びに米国特許第3,117,099号明細書（これらの全部を参照して本明細書に含める）中に記載されている。

【0072】

30

一つ的好ましい態様において、任意的なエポキシドは、25で液体、半固体又は固体であってよく、最も好ましくは25で液体であってよい。この任意的なエポキシドは、25で、一般的に約50,000mPa-sよりも低い、好ましくは約25,000mPa-sよりも低い、更に好ましくは約15,000mPa-sよりも低い粘度を有する。本発明において有用な適切な任意的なエポキシドには、例えばエポキシ製品、例えばThe Dow Chemical Companyから市販されている商標D.E.R.（登録商標）で販売されているもの；シクロ脂肪族エポキシド、例えばダイセルから市販されているCelloxide 2021、2021A及び2021Pが含まれる。

【0073】

他の適切な任意的なエポキシドには、例えばAtochemからのVikoloxエポキシド製品及びグリシジルエステル、例えばヘキサヒドロフタル酸無水物ジグリシジルエステルが含まれる。

【0074】

40

更に他の適切な任意的なエポキシドには、エポキシ反応性希釈剤、例えばC12～C14アルキルグリシジルエーテル（Epoxide 8としても知られている）、オルト-クレジルグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル及び（versatic acid）グリシジルエステル（Exxon-MobilからGlyde N10としても知られている）並びにこれらの混合物が含まれる。

【0075】

50

更に他の適切な任意的なエポキシドには、植物油エポキシド、例えば亜麻仁油及びダイズ油エポキシドが含まれる。このような植物油の例は、The Dow Chemical Companyから市販されているFlexol LOE及びFlexol EPOであろう。

【0076】

本発明において有用な任意的なエポキシドの他の態様には、リモネンジオキサイド、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド及びビニルシクロヘキセンジオキサイド、スチレンオキサイドが含まれる。任意的なエポキシドの更に他の態様には、ポリマー鎖の末端にエポキシド官能基を有する有機化合物が含まれる。

【0077】

有用な任意的なエポキシドの一つの好ましい態様には、これらに限定されないが、速いUV硬化、所望のインクレオロジー、印刷の間の低いミスチング又はスリング(sling)、低い粘度、良好な色強度、低い臭気、低いコスト、硬化の間の低い収縮、良好な接着性、良好な可撓性、良好な耐薬品性及び耐水性、黄色化に対する耐性、良好な屋外耐候性、低い毒性並びに製造の間及び廃棄の間の最小の環境影響を含む、所望のインク特性に寄与するこれらのエポキシドが含まれる。10

【0078】

本明細書においてインクを参照して、「低いミスチング(misting)」又は「インクスリング」は、印刷プロセス、例えばローラー印刷プロセス、直接ローラ印刷プロセス又はオフセットローラー印刷プロセスを使用してインクが適用されるとき、インクが、ミストを形成すること又は高速度で旋回又は回転(spinning or turning)しているローラーから望ましくなく飛び散ることに耐え、インク印刷アプリケーションプロセスに関与することを意味する。20

【0079】

例えば米国特許第7,309,122号明細書には、本発明のインク配合物の有用な任意の反応性成分である光カチオン的重合性化合物である、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物が開示されている。

【0080】

本発明の配合物の他の任意的な反応性成分には、4員環状エーテルであるオキセタンが含まれてよい。任意的なオキセタンには、例えば3-エチル-3-ヒドロキシ(メチル)オキセタン(これは、トリメチロールプロパンオキセタンとしても知られており、東亞合成からOX T-101として入手可能であり、PerstorpからT M P T Oとして入手可能である)が含まれてよい。他の任意的なオキセタンには、東亞合成から入手可能である下記の例、即ち1,4-ビス[〔3-エチル-オキセタニルメトキシ〕メチル]ベンゼン(O X T-121としても知られている);3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン(O X T-211としても知られている);ビス{〔1-エチル(3-オキセタニル)〕メチル}エーテル(O X T-221としても知られている)及び3-エチル-3-[〔2-エチルヘキシルオキシ〕メチル]オキセタン(O X T-212としても知られている)並びにO X T-610シリルオキセタンが含まれる。30

【0081】

このオキセタンは、硬化性ジビニルアーレーンジオキサイド樹脂組成物中に、全組成物の、一般的に0重量%~約50重量%、好ましくは約0.01重量%~約50重量%、更に好ましくは約0.1重量%~約50重量%の濃度で存在していてよい。

【0082】

本発明の配合物の他の任意的な反応性成分には、アクリル化材料、例えばトリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、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ヘキサアクリレート、エトキシル化アクリレート、プロポキシル化アクリレート、混合エトキシル化及びプロポキシル化アクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート並びにSartomerから、例えば商品名E b e c r y 1及びU c e c o a t d e C y t e c から、例えば商品名A r o n i x で東亞合成から入手可能なモノマー、オリゴマー及びポリマーを含むアクリレート化合物のホスト並びに他のメーカーから入手可能なアクリレートが含まれてよい。フリーラジカル光開始剤は、本発明のインク配合物がアクリレート化合物を含有するとき、任意成分である。4050

【0083】

このアクリレートは、硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物中に、全組成物の、一般的に0重量%～約99重量%、好ましくは約0.01重量%～約98重量%、更に好ましくは約0.01重量%～約97重量%の濃度で存在していてよい。

【0084】

界面活性剤、例えばポリシロキサン型界面活性剤、フッ素化界面活性剤、アクリルコポリマー又はこれらの混合物を、本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物中に任意的に使用することができる。

【0085】

この界面活性剤は、硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物中に、全組成物の、一般的に0重量%～約2重量%、好ましくは約0.01重量%～約2重量%、更に好ましくは約0.01重量%～約1重量%の濃度で存在していてよい。 10

【0086】

顔料分散剤、例えばポリシロキサン、フッ素化成分、コームコポリマー及び枝分かれコポリマーを含むコポリマー、有機塩、例えば亜鉛カチオンを含有するものを含むナフタレンスルホネート又はこれらの混合物を、本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物中に任意的に使用することができる。

【0087】

この顔料分散剤は、硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物中に、全組成物の、一般的に0重量%～約2重量%、好ましくは約0.01重量%～約2重量%、更に好ましくは約0.01重量%～約1重量%の濃度で存在していてよい。 20

【0088】

例えば芳香族グリシジルエーテルエポキシドのような他の樹脂；オキセタン化合物；ジアリールヨードニウム塩を含む他のオニウム塩光開始剤；安定剤；充填剤；可塑剤；触媒失活剤及びこれらの混合物を含む、樹脂組成物の製造、貯蔵及び硬化のために有用であると知られている添加剤を、本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物中の任意的な追加の成分として使用することができる。

【0089】

本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物は、任意的に、1種又はそれ以上の、それらの使用目的のために有用である他の添加剤を含有することができる。例えば本発明の組成物中で有用である任意の添加剤には、これらに限定されないが、安定剤；界面活性剤、例えばシリコーン；流動調節剤；染料；マット剤；脱気剤；難燃剤（例えば無機難燃剤、ハロゲン化難燃剤及び非ハロゲン化難燃剤、例えばリン含有物質）；強化剤、例えばエラストマー及び液体ブロックコポリマー；硬化開始剤；硬化抑制剤；湿润剤；着色剤；熱可塑性樹脂；加工助剤；蛍光化合物；UV安定剤；不活性充填剤、例えばクレー、タルク、シリカ及び炭酸カルシウム；繊維状強化剤；繊維、例えばガラス繊維及び炭素繊維；酸化防止剤；熱可塑性粒子を含む耐衝撃性改良剤；溶媒、例えばエーテル及びアルコール並びにこれらの混合物が含まれてよい。上記のリストは例示であり、限定ではないことを意図している。本発明の配合物のための好ましい添加剤は、当業者によって最適化することができる。 30

【0090】

追加の添加剤の濃度は、全組成物の重量基準で、一般的に0重量%～約90重量%、好ましくは約0.01重量%～約80重量%、更に好ましくは約1重量%～約65重量%、最も好ましくは約10重量%～約50重量%である。 40

【0091】

一つの好ましい態様において、本発明の組成物には、少なくとも1種の顔料物質、少なくとも1種のアルコール、少なくとも1種のポリオール、少なくとも1種の反応性希釈剤、少なくとも1種の粘度調節剤、少なくとも1種のオキセタン又はこれらの混合物が含有されていてよい。

【0092】

本発明の光カチオン硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物の製造は、(a)少なくとも1種のジビニルアレーンジオキサイド、(b)少なくとも1種のカチオン光開始剤、(c)少なくとも1種の環状エステル化合物及び(d)任意的に、少なくとも1種の顔料物質を混合することによって達成される。一つの好ましい態様において、本発明のプロセスには、少なくとも1種の顔料物質が含まれる。別の態様において、このプロセスには、少なくとも1種のアルコール又はポリオールを組成物に混合することが含まれる。更に別の態様において、このプロセスには、少なくとも1種の反応性希釈剤、粘度調節剤及びこれらの混合物が含まれる。更に別の態様において、このプロセスには少なくとも1種のオキセタンが含まれる。

【0093】

10

典型的には、一つの態様において、顔料が使用されるとき、この顔料並びにジビニルアレーンジオキサイド及び他の任意の成分が、顔料を所望の磨碎度まで充分に分散させるプロセス及び光開始剤を使用して一緒に混合し、次いで、他の任意的な成分を後で添加する。任意的な顔料分散剤及び脱気剤を使用するとき、これらの成分は、顔料を分散させる前に、顔料及びジビニルアレーンジオキサイドに添加することができる。

【0094】

典型的には、一つの態様において、ジビニルアレーンジオキサイド成分を最初に混合装置に添加し、続いて、顔料分散剤、界面活性剤及び脱気剤を含む任意的な成分を添加し、続いて顔料を添加する。

【0095】

20

顔料を、ジビニルアレーンジオキサイド及び他の任意的な成分中に分散させるために使用することができるプロセスには、これらに限定されないが、3本ロールミル、サンドミル、媒体ミル、ボールミル、水平ミル、垂直ミル及びカウレス(Cowles)高速度分散機が含まれる。

【0096】

上記の任意的な種々の配合添加剤のいずれか、例えば充填剤も、本発明の組成物を形成するための混合の間又は混合の前に、組成物に添加することができる。

【0097】

硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物の全ての成分を、典型的には、所望の用途のために低い粘度を有する有効な硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物の製造を可能にする温度で、混合し、分散させる。全ての成分の混合の間の温度は、一般的に約0～約100、好ましくは約20～約50であってよい。

30

【0098】

前記のジビニルアレーンジオキサイドから製造された、本発明の硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物は、当該技術分野で公知の組成物に比較して、同じ分子量で改良された耐熱性又は同じ耐熱性でより低い粘度を示す。

【0099】

本発明のプロセスによって製造された硬化性ジビニルアレーンジオキサイド樹脂組成物の粘度は、所望の印刷プロセスを使用して本発明のインク組成物を印刷するために望ましい範囲内の粘度である。例えばインクジェット印刷プロセスを使用して印刷されるインクは、25で、望ましくは約1mPa-s～約200mPa-s、更に好ましくは約1mPa-s～約100mPa-s、更に好ましくは約1mPa-s～約50mPa-s、最も好ましくは約1mPa-s～約25mPa-sである。グラビア印刷プロセスを使用して印刷されるインクは、25で、望ましくは約10mPa-s～約500mPa-s、更に好ましくは約50mPa-s～約200mPa-s、最も好ましくは約50mPa-s～約500mPa-sである。フレキソ(flexographic)印刷プロセスを使用して印刷されるインクは、25で、望ましくは約50mPa-s～約5000mPa-s、更に好ましくは約100mPa-s～約1000mPa-s、最も好ましくは約100mPa-s～約800mPa-sである。スクリーン印刷プロセスを使用して印刷されるインクは、25で、望ましくは約500mPa-s～約50,000mPa-s、更に好まし

40

50

くは約1000mPa-s～約25,000mPa-s、最も好ましくは約5000mPa-s～約25、000mPa-sである。

【0100】

本発明のプロセスによって製造される硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物のUV処理速度は、所望の印刷プロセスを使用して本発明のインク配合物／組成物をUV処理するために望ましい範囲内のUV処理速度である。例えばUV処理速度が、インク膜が、UV処理して0.1秒～5秒後に、更に好ましくはUV処理して約2秒後に、インク膜に対して適用した親指捻りの力に、目に見える損傷無しに耐える速度として定義される場合、対照のインク組成物よりも、1%より速く、好ましくは5%より速く、更に好ましくは10%より速い速度で、インクをUV処理することが望ましい。

10

【0101】

本発明のプロセスによって製造される硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物をUV処理する間及び処理した後の臭気は、望ましくは、所望の印刷プロセスを使用して本発明のインク配合物／組成物をUV処理したことについて、人の鼻によって感知されない。

【0102】

本発明の別の態様は、印刷プロセスを使用して印刷される前記本発明の光カチオン硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物から誘導されるインク配合物に指向している。

【0103】

本発明のインク配合物を印刷するために有用である印刷プロセスには、これらに限定されないが、“The Printing Ink Manual”, R.H.Leach及びR.J.Pierce(編)、第5版、1993年、Kluwer Academic Publishers中並びにその中の文献に並びにthe Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、John Wiley & Sons, Inc.刊、オンライン2000年12月4日中のA.J.Taggi及びP.Walkerによるチャプター“Printing Processes”並びにその中の文献(これらの全部を、参照して本明細書に含める)中に記載されている印刷プロセスが含まれる。

20

【0104】

本発明のインク配合物を印刷するために有用である印刷プロセスには、これらに限定されないが、インクジェット、グラビア、スクリーン、フレキソグラフィ、リソグラフィ、ステレオリソグラフィ、ラピッドプロトタイピング、熱転写印刷、直接印刷及びオフセット印刷プロセスが含まれる。ステレオリソグラフィ及びラピッドプロトタイピングプロセスは、典型的に約1～約2ミクロン厚さである膜をUV処理するために使用される、例えばフレキソグラフィのような印刷プロセスと比較したとき、典型的には、より多くのUV/面積(mJ/cm²)若しくはより効率の良い光開始剤又は両方を必要とする、典型的には、約25ミクロン(1ミル)以上であるフィルムをUV処理するために使用される。

30

【0105】

本発明のインク配合物を印刷するために有用であるインクジェット印刷プロセスの例には、これらに限定されないが、連続式、ドロップ-オン-デマンド及び圧電式が含まれる。

40

【0106】

本発明のインク配合物を印刷するために有用であるフレキソ印刷プロセスの例には、これらに限定されないが、インライン及びセントラルインプレッション(central impression)が含まれる。

【0107】

本発明のインク配合物を印刷するために有用であるスクリーン印刷プロセスには、これらに限定されないが、ロータリースクリーン及びインラインスクリーン印刷が含まれる。

【0108】

本発明のインクを印刷するために有用である有用なグラビア印刷プロセスの例には、直接グラビア、オフセットグラビア及びロト-グラビアが含まれる。

50

【0109】

本発明のインクを印刷するために有用である有用なリソグラフィック印刷プロセスの例には、直接リソグラフィ、オフセットリソグラフィ、ロト・リソグラフィ及びシート供給リソグラフィが含まれる。

【0110】

本発明のインク配合物を使用して印刷することができる基体には、金属、プラスチック、セルロース系材料及び織物などが含まれる。

【0111】

金属には、例えば鉄、炭素、銅、アルミニウム、マンガン、コバルト、ジルコニウム、鉛、亜鉛、スズ、バナジウム及びマグネシウムを含む材料並びに例えば黄銅及び青銅を含む、これらの金属の任意の数を含有する合金が含まれる。10

【0112】

鉄を含有する金属には、軟鋼、冷間圧延鋼、熱間圧延鋼、ステンレススチール、スズメッキ鋼、電解スズメッキ鋼、スズ無し鋼 (tin-free steel) を含む鋼並びに酸化スズコーティング、酸化クロムコーティング、リン酸亜鉛コーティング、組み合わせてこれらの処理の何れか2個以上及び陰極析出を含む任意のプロセスを使用して鋼に適用された処理を有する鋼を含む処理鋼が含まれる。鉄及び炭素を含有する金属には炭素鋼が含まれる。銅には、銅箔、板及びワイヤーが含まれ、印刷回路基板に適用された銅が含まれる。銅合金には、黄銅及び青銅が含まれる。アルミニウムには、純粋なアルミニウム及びアルミニウムを含有する有用な合金が含まれる。セルロース系材料には木材及び紙製品が含まれる。20

【0113】

本発明の硬化性配合物又は組成物は、硬化製品を形成するための一般的な処理条件下で硬化させることができる。得られる硬化製品は、高い熱安定性及び加水分解安定性並びに耐薬品性を維持しながら、熱・機械的特性、例えば良好な韌性、機械的強度、接着性及び可撓性並びに色の優れたバランスを示す。

【0114】

硬化反応条件には、例えばUV放射線、可視光及び電子ビームを含む化学線を使用する硬化が含まれる。UVランプには、典型的には、高純度石英エンベロープ又はチューブが含まれる。UVランプには、鉄ハロゲン化物及びガリウムハロゲン化物並びにこれらの混合物を含む任意の添加剤を含有するランプを含む、中圧及び高圧水銀蒸気ランプが含まれる。UVランプには、塩化キセノンを含有するランプが含まれる。30

【0115】

UVランプは、ランプのそれぞれの端部に取り付けられた電極を使用して又は無電極ランプの石英エンベロープの上に衝突するマイクロ波を使用して作動させることができる。電気アーク及びマイクロ波を使用して、UVランプを作動させ、水銀がプラズマを形成するようにし、水銀プラズマは放射線を発することが知られている。マイクロ波作動ランプには、Fusion UV Systems, Inc. によって提供されるUVランプが含まれる。UVランプを作動させるために必要な電力レベルは、典型的には、ランプの直線長さ当たりのワット (W) によって、例えば40、80、120、160、200、240及び300 W/cmと記載されている。典型的には、より高出力のランプは、生産性を改良する、より速い速度でインク及びコーティングを処理することができるが、より高出力のランプは、作動させるためにより多くのエネルギーを必要とし、典型的には、より高価である。40

【0116】

UVランプは、典型的には、可視光並びにUV及び赤外 (IR) 放射線を発する。IRは、ランプ又はランプ及び基体を冷却するために、水又は強制空気を使用して管理することができる。典型的には、レフレクターを使用して、所望により、より多くの、ランプによって発せられる有用なエネルギーを、基体上のインクの上に向け、そして合焦させる。レフレクターには、橢円及び放物面レフレクターが含まれる。所望により、より多くの有用なエネルギーを向け、合焦させるために及びIRの幾らかを吸収させるために、二色性レフレクターを使用することができる。50

【0117】

電子ビーム(EB)には、適切なフィラメントから発せられ、基体の方に向けて加速される、高エネルギー電子ビームが含まれる。電子ビーム処理装置には、Advanced Electron Beamsから入手可能な製品が含まれる。本発明のインク配合物は電子ビームを使用して処理することができる。

【0118】

本発明のインク配合物のUV及びEB硬化は、約1秒間未満～約120秒間、好ましくは約1秒間未満～約30秒間、最も好ましくは約1秒間未満、実施することができる。

【0119】

本発明の組成物は、適切なレーザーを使用して硬化させるために必要である膜厚さのために、光学的に高密度の材料であるラピッドプロトタイプ用途において有用であり得る。より速いUVレーザー処理は、改良された生産性をもたらすか若しくはより低い光開始剤濃度の使用を可能にするか又は両方をもたらす。

10

【0120】

本発明の硬化プロセスは、回分式又は連続式プロセスであってよい。このプロセスにおいて使用される反応器は、当業者に公知の任意の反応器及び補助装置であってもよい。

【0121】

本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物を硬化させることによって製造された硬化製品は、有利に、熱・機械的特性(例えばガラス転移温度(T_g)、モジュラス及び接着性)の改良されたバランスを示す。この硬化製品は目視的に透明又は乳白色であろう。先行技術のエポキシ樹脂のみを使用して製造された類似の硬化製品に比較して、本発明のエポキシ樹脂を使用して製造された硬化組成物は、より高い T_g (10%～100%)及びより高い引張モジュラス(10%～100%)を有する。

20

【0122】

本発明の硬化組成物の耐熱性は、示差走査熱量法(DSC)を使用して T_g によって測定したとき、一般的に約50～約300、好ましくは約75～約275、更に好ましくは約100～約250の範囲である。

【0123】

本発明の硬化製品は、UV処理の0.1～5秒後に、好ましくはインク膜をUV処理して2秒後に、人の鼻によって感知し得る臭気を有しておらず、ここでこのUV硬化性樹脂はインク配合物中で有用である。

30

【0124】

本発明の硬化製品は、広範囲の種々のプラスチックスに対して接着性を有し、好ましくは、この硬化製品は、処理したポリエチレンフィルムに対して接着性を有し、ここで、接着性は、クリンクル(crinkle)接着試験方法により及び“Flexography:Principles and Practices”(1992)、第4版、the Foundation of Flexographic Technical Association, Inc.、Ronkonkoma,NY編及び刊、355頁に記載されているセロファンテープ試験方法により測定される。

【0125】

本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物は、インク、ラピッドプロトタイプ、コーティング、接着剤、カプセル化組成物等を含む光カチオン硬化組成物に有用である。

40

【0126】

更に詳しくは、本発明の硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物は、インク配合物の製造のために有用である。本発明の例示として、一般的に、この硬化性ジビニルアレンジオキサイド樹脂組成物は、下記の分野に適用されるインク配合物中で有用であろう。

【0127】

スチールを使用して作られる製品には、スープ、ツナ及び野菜缶を含む食品缶、ビール及び飲料缶を含む飲料缶、イージー・オープン缶蓋、ガラス瓶用の金属王冠を含む缶蓋が

50

含まれる。

【0128】

飲料缶、食品缶、イージー・オープン缶蓋を含む缶蓋、自動車車体及びホイールカバーを含む自動車部品、航空機並びに海洋船を含む、アルミニウムを使用して製造される製品。

【0129】

アルミニウムを使用して製造される製品には、プリスター包装を含む医薬包装用に使用されるリッディング (lidding) 及びヨーグルトカップを含む食品製品を含む箔、溶融チーズ製品を包むために使用される箔並びに例えば、ワインボトル用のコルクを保護するためにガラス瓶に適用される箔並びに金属化プラスチックが含まれる。

10

【0130】

プラスチックには、ポリエチレン及びポリプロピレンを含むポリオレフィン、ブロックコポリマー及びランダムコポリマーを含むコポリマー、高密度ポリオレフィン、中密度ポリオレフィン、低密度ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、P E T としても知られ、ポリエステルとしても知られているポリエチレンテレフタレート、ナイロンとしても知られているポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、熱可塑性樹脂並びに例えば、これらに限定されないが、エポキシ樹脂、アミノ樹脂及びフェノール樹脂を含む熱硬化性樹脂が含まれる。

【0131】

プラスチックには、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を含有し、ガラス纖維及びガラス布を含むガラス、炭素纖維を含む炭素並びにこれらに限定されないが、ナノ・シリカ、ナノ・グラファイト及びナノ・炭素を含むナノサイズの粒子を含有し得るコンポジットが含まれる。

20

【0132】

プラスチックを使用して製造される製品には、包装フィルム、例えばパン袋、冷凍食品袋、電子レンジが使える食品袋、食品用に使用される無菌包装材料、肉、チーズ及び乳製品を包装するために使用されるフィルム、医薬品、エレクトロニクス、シリアルの入った箱を包装するために使用されるプラスチックライナー並びに飲料、食品及び非食品製品（液体製品を含む）を包装するために使用されるボトルを含む金属瓶及びプラスチック瓶にラベルを付けるために使用される収縮ラベルを含む収縮フィルム並びにシート及びタイル物品を含む床張り製品が含まれる。これらの全部は本発明のインク配合物を使用して印刷される。

30

【0133】

多数の包装製品には、複数の層が含まれ、コンポジット材料と考えることができ、例えば種々の層は、プラスチックフィルムを含むプラスチック、アルミニウム箔を含む金属並びに金属化アルミニウムの層及び紙を有するプラスチックフィルムを含むことができる。これらの全部は、本発明のインク配合物を使用して印刷される。

【0134】

プラスチックスを使用して製造された製品には、吹込成形プラスチックス及び射出成形プラスチックスが含まれる。プラスチックスを使用して製造された製品には、食品、非食品製品、医薬及びエレクトロニクスのために使用される包装用品が含まれる。これらの全部は本発明のインク配合物を使用して印刷される。

40

【0135】

プラスチックを使用して製造される包装製品には、飲料容器、牛乳ボトル、水及びスポーツドリンク、果実飲料、炭酸飲料、ヨーグルトドリンクを含むドリンク容器；ケチャップボトル；プラスチック及び金属ボトル用の蓋並びに不凍液、ウインドシールドワイパー液並びにブレーキ及び油圧液製品を含む非食品製品；貯蔵容器；コンピュータ、プリンタ及び携帯電話を含む事務機器を含む機械用ハウジング並びにコンパクトディスク (C D) 及びデジタルビデオディスク (D V D) ；自動車内で使用される部品、例えばダッシュボード、ステアリングカラム及びステアリングホイール、エアーバッグ及びトリム並びにバ

50

ツクミラーハウジング、ヘッドラップ、ヘッドラんプレンズ及びトリムを含む自動車の外側で使用される部品；例えばゴム及びプラスチックホース、ハウジング及び部品を含むフードの下で使用される部品並びにワイヤー及びケーブルを保護するために使用される外装(sheathing)材料並びに例えば印刷回路基板製造用に使用されるものを含むレジスタ及びキャパシタを含む電子包装材料が含まれる。これらの全部は本発明のインク配合物を使用して印刷される。

【0136】

コンポジットを使用して製造される製品には、印刷回路基板を含むエレクトロニクス工業において使用される製品、電力を生産するために使用される風車羽根並びに油及びガス及びエタノールを輸送するために使用されるコンポジットパイプを含むエネルギー工業で使用される製品、自動車車体及び部品、航空機本体及び部品並びにボート船体を含む海洋船を含む輸送工業において使用される製品並びにバスタブ及びシャワー室を含む建設工業で使用される製品が含まれる。これらの全部は本発明のインク配合物を使用して印刷される。

10

【0137】

本発明のインクには、無線周波数識別(RFID)、バーコード、電子回路及び識別標識物を印刷するために使用されるインクが含まれる。

【0138】

本発明のインク配合物を使用して印刷されるセルロース系製品には、床材、台所キャビネット及び家具並びに包装用ラベルを含む包装用品並びに食品及び非食品製品を含む包装用箱のために使用される段ボール紙及び板紙並びに食品及び医薬製品用に使用される無菌包装用品が含まれる。

20

【0139】

床材及び織物を含む竹製品は、これらに限定されないが、本発明のインク配合物を使用して印刷される。

【0140】

本発明のインク配合物を印刷するためのインクジェット印刷プロセスを使用して印刷された製品には、これらに限定されないが、購買時点広告展示品(point-of-purchase display)用に使用されるものを含む、織物、容器並びに図形(signage)及び旗(banner)が含まれ、印刷される基体には、これらに限定されないが、織物、波形ポリプロピレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオレフィンコポリマー、ビニル、ナイロンとしても知られているポリアミド及びポリエステルが含まれる。

30

【0141】

織物が、本発明のインク配合物を使用して印刷される。織物は、糸を使用して製造される。織物を製造するために使用される糸の種類には、これらに限定されないが、綿、合成ポリマー、羊毛、セルロース、变成セルロース及び竹が含まれる。織物を使用して製造される製品には、布、包装用品並びに建築及び建設用に使用される製品が含まれる。これらの全部は、本発明のインク配合物を使用して印刷される例である。

【0142】

本発明のインク配合物を印刷するためのグラビア印刷プロセスを使用して印刷される製品には、これらに限定されないが、宝くじ券、雑誌及び包装用品が含まれ、印刷される基体には、これらに限定されないが、プラスチックフィルム及び紙が含まれる。

40

【0143】

本発明のインクを使用してリソグラフィを使用して印刷される製品には、これらに限定されないが、金属容器、例えば飲料容器及び金属の上にラミネートされたプラスチックフィルムを使用して製造される飲料容器が含まれる。

【実施例】

【0144】

下記の実施例及び比較例は、更に、本発明を詳細に示すが、その範囲を限定するように解釈されるべきではない。

50

【0145】

実施例において、下記の分析方法を使用した。

【0146】

ガスクロマトグラフィー（GC）は、RTX-5 Crossbond（登録商標）5%ジフェニル／95%ジメチルポリシロキサンカラム（Restek）及びフレームイオン化検出器を取り付けたHP6890シリーズガスクロマトグラフ並びに10／分で60～250の温度勾配を使用して行った。

【0147】

ガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC/MS）は、電子イオン化（EI）及び化学イオン化（CI）コンポーネント及びAgilent J&W DB-5MS、0.25mm×30m、0.25μmフィルムカラムを取り付けたThermo DSQ GC/MSシステム及び5／分で35～300の温度勾配を使用して実施したガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC/MS）分析を使用して行った。検出器は、CI試薬としてイソブタンを使用するThermo DSQ質量分析計であった。

【0148】

ガスクロマトグラフィー／エレクトロスプレーイオン化（GC/ESI）は、 Waters/Micromass LC/MS Premier XE飛行時間型質量分析計を使用し、メタノール中のサンプルの溶液で行った。このメタノール溶液は、ESIプローブの中に、5μL／分で、直接注入した。分析は、ポジティブESIモードで実施した。

【0149】DIPDO及びDVBDOの製造

DIPDO及びDVBDOを、それぞれ、ジイソプロペニルベンゼン（DIPB）及びジビニルベンゼン（DVB）から、Marks等によって2008年12月30日付けで出願された米国特許出願第61/141,457号、発明の名称「ジビニルアレーンジオキサイドの製造プロセス（Process for Preparing Divinylarene Dioxides）」明細書中に記載された手順を使用して製造した。

【0150】DIPDOの製造及び精製

DIPB（20g、126ミリモル、Sigma-Aldrich Co.から）、3-MP（2.08g、25.3ミリモル）及びMTO（0.32g、1.26ミリモル）を、反応ケトル内で、200mLのジクロロメタン中に溶解させ、600回転／分（rpm）で攪拌した。過酸化水素（31%、54.45g、253ミリモル）を、30分間かけて滴下方式で添加し、ジャケット付きケトルを冷却することによって、温度を約25で保持した。得られた反応混合物を、25で4時間更にインキュベーションし、その後、GC分析によって、DIPBのDIPDOへの完全な転化が観察された。攪拌を停止し、得られた水相と有機相とを分離した。この有機相を、チオ硫酸ナトリウム溶液（0.25M、3倍）を使用して洗浄し、続いて水で洗浄した。次いで、この湿ったジクロロメタン溶液に硫酸ナトリウムを添加し、この混合物を約20～約24で一晩保持した。

【0151】

一晩放置すると、湿ったDIPDO溶液から沈殿した固体が生成され、この固体を濾過によって取り出した。この沈殿は、GC/ESI分析によって、二加水分解されたDIPDOとして同定された。DIPDOは、80%収率で回収され、それが、その元のエポキシ含有量の40%を失ったことを示した。この粗製生成物を、真空下で蒸留し、2.3mmHgで123～127の間を集めた。留出したDIPDOを、GC及びGC/MS分析によって分析した。

【0152】

DVBDOを含有する、洗浄し乾燥させた有機相は、DIPDO実験について記載した条件下で安定であった。DVBDOを含有する有機相内で、加水分解の徴候は存在しなかつた。

【0153】

10

20

30

40

50

粘度の決定

粘度は、約 23 で操作する Stabinger SVM 3000 - G2 粘度計を使用して測定した。

【0154】

実施例において使用した化学品には、下記のものが含まれていた。

【0155】

DVBDO は、約 81 g / 当量のエポキシ当量重量 (EEW) を有している。 - 及び - カプロラクトンは、Aldrich Chemical Co. から得られた。D - ラクチドは、Cargill, Inc. から得られた。MP - ジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールは、Lyondell Chemical Company から得られた。CYRACURE UVI 6992 は、The Dow Chemical Company から得られた、炭酸プロピレン溶液中に約 45 % の混合トリアリールスルホニウム PF6 塩を含有するカチオン光開始剤溶液である。メチルエチルケトン (MEK) は、Sigma-Aldrich Chemical Co. から得られた。
10

【0156】

実施例で使用された装置には、下記のものが含まれていた。

【0157】

アルミニウム箔ラミネート紙カード、7.62 cm × 12.7 cm (3 インチ × 5 インチ)、The Leneta Company, Inc. から ; #2.5、ワイヤーロッドアプリケータ、Paul N. Gardner Company, Inc. から ; コンベヤー速度調節ダイアル、Epiq ブランドモデル 6000 紫外 (UV) 照射器モジュール、UV 照射器用のモデル P 600 電力供給及びモデル H 6000 W / インチ無電極石英 UV ランプ (範囲 200 ~ 400 nm 内で放射線を発する) を取り付けたモデル DRS - 120 調節可能コンベヤーシステム、全て Fusion UV Systems Inc. から ; モデル 2100 デジタルタコメーター及びモデル 1017 SP 表面速度アダプター (コンベヤー速度を測定するために使用される)、Herman H. Sticht Co. から ; モデル IL 390B ラジオメーター、International Light Technologies から ; モデル 11-661-8 デジタル湿度計温度計、Control Company から ; モデル DAC 150F V Speed Mixer (登録商標) 並びに 1 mm 及び 2 mm 直径ガラスピース、Flactec から並びに Fischer scope (登録商標) MMS (登録商標) Permascope 乾燥フィルム厚さ計器、Fischer Technology, Inc. から。
20

【0158】

表 I 中に示されるようなマスターバッチ成分を含有する Flock Tec 容器を、Flock Tec Speed Mixer (登録商標) の中に固定し、約 1500 rpm ~ 約 3500 rpm の速度を使用して、約 5 分間 ~ 約 10 分間混合した。

【0159】

ガラスピースの目的は、顔料をエポキシ内に分散させることであった。製造されたそれぞれのマスターバッチについての顔料の分散の品質は、Precision Gage and Tool, Co. からの #65 粉末度 (fineness) ゲージを使用して測定した。それぞれのマスターバッチの粉末度は、0.5 ミルよりも低かった。それぞれのマスターバッチを、ストレーナーを使用して、ガラスピースから分離した。

【0160】

約 1 ~ 2 mL のインクのアリコートを、UV 处理速度測定のためにスチールパネルに移した。実施例 1 ~ 3 並びに比較例 A 及び B を、#2.5 ワイヤーロッドを使用して、このパネル上のフィルムに適用した。

【0161】

40

【表1】

表I-DVBDOを含むUV硬化性組成物

成分(重量%)	実施例1	比較例A	実施例2	実施例3	比較例B
DVBDO	78.30	82.64	78.30	78.30	78.30
青色顔料	11.57	11.57	11.57	11.57	11.57
UV16992	5.79	5.79	5.79	5.79	5.79
ε-カプロラクトン	4.34	0	0	0	0
D-ラクチド	0	0	4.34	0	0
γ-カプロラクトン	0	0	0	4.34	0
MP-ジオール	0	0	0	0	4.34
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
特性					
UV処理速度 m/分 (ft/分)	33.5 (110)	32.0 (105)	30.5 (100)	27.4 (90)	24.4 (80)
耐溶媒性、#MEK ダブルラブ	200+	200+	200+	200+	200+

【0162】

上記の表Iにおいて、DVBDO及びε-カプロラクトンを含有するUV硬化性青色顔料入り組成物(実施例1)は、DVBDOを含有し、添加されたε-カプロラクトンを含有していないUV硬化性青色顔料入りインク(比較例A)及びDVBDO及びMP-ジオールを含有するUV硬化性青色顔料入りインク(比較例B)[これらは、それぞれ、32.0及び24.4m/分(105及び80ft/分)のUV処理乾燥速度を有していた]に対して比較したとき、33.5m/分(110ft/分)のUV処理乾燥速度を有していた。

【0163】

上記の表Iにおいて、DVBDO及びD-ラクチドを含有するUV硬化性青色顔料入り組成物(実施例2)並びにDVBDO及びε-カプロラクトンを含有するUV硬化性青色顔料入り組成物(実施例3)は、DVBDO及び添加されたMP-ジオールを含有するUV硬化性青色顔料入り組成物(比較例B)[これは、24.4m/分(80ft/分)のUV処理速度を有していた]に対して比較したとき、それぞれ30.5及び27.4m/分(100及び90ft/分)のUV処理乾燥速度を有していた。

【0164】

これらの結果は、驚くべきことに、DVBDO及び少なくとも1種の環状エステル化合物を含有する組成物が、DVBDO及び添加されたポリオールを含有する組成物よりも高いUV処理速度を有することを示している。

【0165】

実施例：DVBDO及びDIBDOの加水分解安定性の比較

DVBDO又はDIBDO(0.20g)を、テトラヒドロフラン(5mL)中に溶解させた。蒸留水(2.00g)を添加し、この溶液を20℃の温度で4時間攪拌した。4時間のインキュベーションの後に、サンプルを滴定して、エポキシド当量重量(EEW)を決定した。EEWは、エポキシドを過剰の塩化ピリジニウムで誘導し、未使用の塩化ピリジニウムを、電位差終点決定を使用してメタノール性水酸化カリウムによって測定することによって決定した。サンプルを2回分析した。EEW値を使用して、DVBDO及びDIBDO濃度を重量%で計算した。次いで、DVBDO及びDIBDO濃度を、テトラ

10

20

30

40

50

ヒドロフラン - 水処理に付さなかった D V B D O 及び D I B D O のものと比較した。その結果、D V B D O 濃度は 8 % 低下し、一方、D I B D O 濃度は 33 % 低下した。

以下に、本発明の関連態様を記載する。

態様 1 . (a) 少なくとも 1 種のジビニルアレンジオキサイド、(b) 少なくとも 1 種のカチオン光開始剤及び (c) 少なくとも 1 種の環状エステル化合物を含んでなる光カチオン硬化性組成物。

態様 2 . 前記ジビニルアレンジオキサイドが 60 % よりも大きい加水分解安定性を有する態様 1 に記載の組成物。

態様 3 . 前記ジビニルアレンジオキサイドが 1 種又はそれ以上の、ジビニルベンゼンジオキサイド、置換されたジビニルベンゼンジオキサイド、ジビニルナフタレンジオキサイド、ジビニルビフェニルジオキサイド、ジビニルジフェニルエーテルジオキサイド及びこれらの混合物からなる群から選択される態様 1 に記載の組成物。
10

態様 4 . 前記ジビニルアレンジオキサイドがジビニルベンゼンジオキサイドである態様 1 に記載の組成物。

態様 5 . 前記ジビニルアレンジオキサイドの濃度が約 1 重量 % ~ 約 99 重量 % の範囲内であり、該少なくとも 1 種のカチオン光開始剤の濃度が約 0.05 重量 % ~ 約 20 重量 % の範囲内であり、そして前記環状エステル化合物の濃度が約 0.95 重量 % ~ 約 98.95 重量 % の範囲内である態様 1 に記載の組成物。

態様 6 . 少なくとも 1 種のカチオン光開始剤が、ジフェニル (フェニルチオフェニル) スルホニウムカチオン；ビス [4 - (ジフェニルスルホニオ) フェニル] スルフィドビスカチオン；トリフェニルスルホニウムカチオン；ヘキサフルオロアンチモネート (SbF₆⁻) アニオン；SbF_x(OH)_y⁻ (式中、x + y = 6) アニオン；ヘキサフルオロホスフェート (PF₆⁻) アニオン及びこれらの混合物を含む態様 1 に記載の組成物。
20

態様 7 . 前記環状エステル化合物がラクトン又はラクチドである態様 1 に記載の組成物。

態様 8 . 前記環状エステル化合物が - カプロラクトン、- カプロラクトン又はラクチドである態様 1 に記載の組成物。

態様 9 . (d) 少なくとも 1 種の顔料物質、少なくとも 1 種のアルコール、少なくとも 1 種のポリオール、少なくとも 1 種の反応性希釈剤、少なくとも 1 種の粘度調節剤、少なくとも 1 種のオキセタン又はこれらの混合物を含む態様 1 に記載の組成物。

態様 10 . 前記少なくとも 1 種の顔料物質の pH が約 4 ~ 約 9 である態様 9 に記載の組成物。
30

態様 11 . 前記少なくとも 1 種の顔料物質が銅フタロシアニン青色顔料、二酸化チタン及びこれらの混合物を含む態様 9 に記載の組成物。

態様 12 . 前記少なくとも 1 種の顔料物質の濃度が約 1 重量 % ~ 約 80 重量 % の範囲内である態様 9 に記載の組成物。

態様 13 . (a) 少なくとも 1 種のジビニルアレンジオキサイド、(b) 少なくとも 1 種のカチオン光開始剤及び (c) 少なくとも 1 種の環状エステル化合物を混合することを含んでなる硬化性組成物の製造プロセス。

態様 14 . 態様 1 に記載の組成物を硬化させた硬化製品。

フロントページの続き

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
(72)発明者 ジェイムズ ウエルズ カーター
アメリカ合衆国, テキサス 77584, パーランド, モントビュー ドライブ 2615
(72)発明者 モーリス ジェイ.マークス
アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, ジュニパー 307
(72)発明者 ルドピック バレット
アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, オリアンダー 708
(72)発明者 ギヨンギー ガリアス
アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, ティンパークリーク ドライブ
305

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開平11-071364(JP, A)
米国特許第05962547(US, A)
特開平11-061078(JP, A)
特開2001-064354(JP, A)
米国特許第06528552(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08G 59/00 - 59/72
C08K 5/10
Caplus / REGISTRY (STN)