

(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2007-56162

(P2007-56162A)

(43) 公開日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int. Cl.
C08F 290/02 (2006.01)F1
C08F 290/02テーマコード (参考)
4J127

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2005-244307 (P2005-244307)
(22) 出願日 平成17年8月25日 (2005.8.25)(71) 出願人 000003034
東亜合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号
(72) 発明者 稲田 和正
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜
合成株式会社内
(72) 発明者 佐内 康之
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜
合成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半硬化工程を含む成型品製造用の光硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】光硬化性組成物を利用した型転写による成型品の製造において、型と接する面を半硬化状態として離型できその離型性に優れ、比較的広範囲の照射量で、型と接していた面の全体が良好なタックを有する半硬化状態とすることができ、再度光照射して完全硬化した後は硬い硬化物となる光硬化性組成物の提供。

【解決手段】分子量250以下の1個のメタクリロイル基を有する化合物(A)、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有し(メタ)アクリロイル基当量が4meq/g以上である化合物(B)、2個の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレート(C)及び光ラジカル重合開始剤(D)からなり、(A)10~80質量%(以下%)、(B)3~30%、(C)10~70%及び(D)0.1~10%を含み、硬化物の動的粘弾性測定のエ'が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paである光硬化性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子量250以下の1個のメタクリロイル基を有する化合物(A)、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有し(メタ)アクリロイル基当量が4 meq / g以上である化合物(B)、1分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレート(C)及び光ラジカル重合開始剤(D)からなる組成物であって、組成物中に、(A)を10~80質量%、(B)を3~30質量%、(C)を10~70質量%及び(D)を0.1~10質量%含有し、硬化物の25、1 Hzにおける動的粘弾性測定の貯蔵弾性率E'が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paの範囲にあることを特徴とする、型転写を半硬化工程とする成型品製造用の光硬化性組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、型転写による成型品製造用の光硬化性組成物に関し、より詳細には、型転写の際に組成物を半硬化状態として離型するための光硬化性組成物に関する。本発明は、光硬化性組成物及び成形品製造の技術分野に属する。

【背景技術】

20

【0002】

光硬化性組成物は、無溶剤で低粘度の液体を瞬時に硬化させることができる特徴を活かして、金型等による型転写により微細形状が付与された各種成型品の製造に応用されており、具体例としてはプロジェクションテレビ等のレンズシートが知られている(例えば特許文献1及び2)。

【0003】

光硬化性組成物を利用した型転写による成型品の製造において、通常、光硬化性組成物は、型と透明基材で挟まれた状態で十分な量の光を照射されて完全硬化した後、透明基材に密着した状態で離型される。この場合、組成物が完全に硬化していないと、未反応モノマーのブリードアウトや物性(例えば硬さや屈折率)の経時変化等を引き起こす等の問題を生ずることがある。

30

【0004】

しかし稀に、光硬化性組成物の一部分を意図的に半硬化状態とする例もある。

例えば、型転写による厚膜パターン形成方法において、光硬化性組成物を型に充填して透明基材なしに直接光照射し、光硬化性組成物の大部分を占める(メタ)アクリレート化合物の重合が酸素により阻害されることを利用して、空気と接する表面を半硬化もしくは未硬化状態とし、この表面を、パターン形状を付与すべき部材の表面に貼り付けた後、完全に硬化させる方法が知られている(特許文献3)。この方法によれば、型のパターン形状を様々な部材に貼り付けることができるという利点を有している。

このような製造方法では、種々の(メタ)アクリレート系の光硬化性組成物が利用可能であるが、型と接する面に注目すると、この部分における組成物は酸素阻害を受けないため急速に硬化し、貼付け可能なタックを有する面として離型することが困難であった。

40

【0005】

又、光硬化性組成物を型と透明基材で挟んで光照射する型転写工程において、組成物が完全硬化後に硬くなるものである場合、光の量を調整するだけでは、良好なタックを有する半硬化状態として離型することは困難であった。

すなわち、型の場所によって半硬化状態が不均一であったり、半硬化状態の塗膜が破れて型からきれいに離型することができなかつたりした。そのため、型と接する面、即ち成型物の凸部を別の部品に貼り付けることや、パターンの凸部同士を貼り合わせて内部に微細な空孔を有する部品を作成することや、パターンの凸部に別の材料を貼り付けることが

50

できなかつた。

【0006】

【特許文献1】特許2623279号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特許3397448号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2004-335243号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、光硬化性組成物を利用した型転写による成型品の製造において、型と接する面を半硬化状態として離型できるうえ、その離型性に優れ、比較的広範囲の照射量で、型と接していた面の全体に渡り均一で良好なタックを有する半硬化状態とすることができ、再度光照射して完全硬化した後は室温で硬い硬化物となる光硬化性組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定分子量の単官能メタクリレート、特定の（メタ）アクリロイル基当量を有する多官能（メタ）アクリレート、2官能ウレタン（メタ）アクリレート及び光ラジカル重合開始剤を含み、硬化物が特定の弾性率を有するものが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、分子量250以下の1個のメタクリロイル基を有する化合物（A）、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有し（メタ）アクリロイル基当量が4 meq / g以上である化合物（B）、1分子中に2個の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレート（C）及び光ラジカル重合開始剤（D）からなる組成物であって、組成物中に、（A）を10～80質量%、（B）を3～30質量%、（C）を10～70質量%及び（D）を0.1～10質量%含有し、硬化物の25、1 Hzにおける動的粘弾性測定貯蔵弾性率E'が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paの範囲にある型転写を半硬化工程とする成型品製造用の光硬化性組成物に関する。

20

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書においては、アクリレート又はメタクリレートを（メタ）アクリレートと表し、アクリロイル基又はメタクリロイル基を（メタ）アクリロイル基と表す。

30

【0009】

1. (A)成分

本発明における（A）成分は、分子量250以下の1個のメタクリロイル基を有する化合物である。分子量が250より大きい場合、透明基材として取り扱いやすく好適な、易接着処理PET、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、MS樹脂等の透明プラスチック基材との密着性に劣ったものとなる。

（A）成分の分子量としては、130～250が好ましい。分子量130未満の化合物は、臭気強いことが多いため好ましくない。

【0010】

（A）成分の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（分子量130）、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（分子量144）、4-ヒドロキシブチルメタクリレート（分子量158）、メトキシエチルメタクリレート（分子量144）、テトラヒドロフルフリルメタクリレート（分子量171）、ベンジルメタクリレート（分子量176）、フェノキシエチルメタクリレート（分子量206）、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルメタクリレート（分子量250）、フェニルメタクリレート（分子量162）、シクロヘキシルメタクリレート（分子量168）、2-エチル-ヘキシルメタクリレート（分子量198）、イソボルニルメタクリレート（分子量222）及び2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート（分子量236）等が挙げられる。

40

これらのうち、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（分子量130）、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（分子量144）、4-ヒドロキシブチルメタクリレート（分

50

子量 158)、テトラヒドロフルフルルメタクリレート(分子量 171)、ベンジルメタクリレート(分子量 176)は、易接着処理 PET フィルム、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、MS 樹脂等の透明プラスチック基材への密着性に優れ、臭気も比較的小さいことから、特に好ましい。

【0011】

(A)成分の配合割合は、組成物中に 10~80 質量%であり、より好ましくは 20~70 質量%、さらに好ましくは 30~60 質量%である。(A)成分の割合が 10 質量%未満では、組成物が急激に硬化するため半硬化状態を制御することが困難になり、又 80 質量%より多い場合は、組成物の硬化速度が遅くなりすぎたり、組成物の粘度が低くなりすぎたりする。

10

(A)成分としては、2 種以上の化合物を併用しても良い。

【0012】

2. (B)成分

本発明における(B)成分は、1 分子中に 3 個以上の(メタ)アクリロイル基を有し(メタ)アクリロイル基当量が 4 meq/g 以上である化合物である。

【0013】

(B)成分を配合することにより、組成物全体の(メタ)アクリロイル基の反応率が低い段階においてゲル化し、半硬化の途中段階での組成物の流動が抑制され、場所による不均一性のない塗工面全体において均一な半硬化状態を得ることができる。逆に 1 分子中の(メタ)アクリロイル基の数が 2 以下の化合物のみで組成物が構成される場合、半硬化の途中段階で組成物が流動して膜厚が変動し、場所によって不均一な半硬化状態となり、例えばある部分ではタックフリーとなって貼り合せ不可能な状態になるにも関わらず、ある部分では未硬化液が染み出す不完全な半硬化状態になる等の問題が発生してしまう。

20

【0014】

(B)成分において、1 分子中の(メタ)アクリロイル基の個数の上限は特に限定されるものではないが、原料や生産性の観点から 100 個以下が好ましく、さらに好ましくは 20 個以下である。

【0015】

(B)成分は、(メタ)アクリロイル基当量が 4 meq/g 以上である化合物である。(メタ)アクリロイル基当量が 4 meq/g に満たないものは、型の場所全体において均一な半硬化状態を得ることが困難となってしまう。

30

(B)成分の(メタ)アクリロイル基当量の上限は特に限定されるものではないが、アクリル酸のアクリロイル当量が 13.9 meq/g であり、12 meq/g 以下が好ましい。

【0016】

(B)成分としては、好ましくは 1 分子中に 3 個以上の(メタ)アクリロイル基を有し(メタ)アクリロイル基当量が 6 meq/g 以上である化合物、より好ましくは 1 分子中に 4 個以上の(メタ)アクリロイル基を有し(メタ)アクリロイル基当量が 8 meq/g 以上である化合物、特に好ましくは 1 分子中に 5 個以上の(メタ)アクリロイル基を有し(メタ)アクリロイル基当量が 9 meq/g 以上である化合物である。

40

【0017】

(B)成分としては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化物〔以下、ポリ(メタ)アクリレートという〕、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート及びポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0018】

ポリ(メタ)アクリレートの具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート；トリメチロール

50

プロパンのエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加物のテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加物のテトラ(メタ)アクリレート等の多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート；並びにイソシアヌル酸のエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸のプロピレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0019】

10

エポキシ(メタ)アクリレートの具体例としては、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルに(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0020】

ウレタン(メタ)アクリレートの具体例としては、イソホロンジイソシアネートにペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートを付加させたウレタン(メタ)アクリレート及びイソホロンジイソシアネートにジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートを付加させたウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】

ポリエステル(メタ)アクリレートの具体例としては、無水フタル酸とトリメチロールプロパンと(メタ)アクリル酸からなるポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0022】

上記以外にも、デンドリマーポリオール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0023】

(B)成分の配合割合は、組成物中に3～30質量%であり、より好ましくは3～20質量%、特に好ましくは4～10質量%である。(B)成分の割合が3質量%未満の場合、添加効果が少なく、半硬化状態が場所によって不均一になったり、金属からの離型性が低下する。又30質量%より多い場合は、急激に硬化するため半硬化状態を制御することが困難になったり、半硬化物を貼り付けて完全硬化したときの接着性が低下してしまう。

30

【0024】

(B)成分としては、半硬化状態の組成物を空気下で完全硬化させる際の硬化性に優れる点から、メタクリレートよりもアクリレートの方が好ましい。

又、(B)成分としては、2種以上の化合物を併用しても良い。

【0025】

3.(C)成分

本発明における(C)成分は、1分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートである。

(C)成分の分子量としては、数平均分子量500～5,000のものが好ましく、より好ましくは1,000～4,000のものである。(C)成分の分子量が500未満の場合、半硬化状態の柔軟性が損なわれる場合があり、又分子量が5,000より大きい場合、半硬化状態で相分離して半硬化物の均一性が損なわれる場合がある。

40

【0026】

(C)成分としては種々のものが使用可能であるが、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、炭素数2～9のアルカンジオール及び水添ポリブタジエンジオール等のジオール(x)と、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びトリレンジイソシアネート等のジイソシアネート(y)と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル

50

メタクリレート等の1分子中に1個の水酸基及び1個の(メタ)アクリロイル基を含有する化合物(z)から合成されるウレタン(メタ)アクリレートが例示できる。

ここで、原料の(x)、(y)及び(z)成分としては、複数種類の化合物を使用しても良い。(y)成分としては、黄変性が少ない点で、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートが特に好ましい。

【0027】

(C)成分は(x)、(y)及び(z)成分の付加反応により容易に合成することができる。具体的には、(y)成分にスズ系化合物等の触媒を溶かした溶液に(x)成分を加えて反応させた後、残ったイソシアネートに(z)成分の水酸基を反応させて合成することができる。(x)と(y)の仕込み比率(x)/(y)は、0.25~0.80の範囲とすることが好ましい。(z)成分の仕込み量は、(y)成分が(x)成分と反応した後に残るイソシアネートと等モル以上の水酸基を含む量とすることが好ましい。

10

【0028】

(C)成分の配合割合は、組成物中に10~70質量%であり、好ましくは20~60質量%、より好ましくは30~50質量%である。(C)成分の割合が10質量%より少ない場合、組成物の粘度が低くなりすぎて作業性が悪化したり、半硬化状態の組成物が破れやすくなったりする。又70質量%より多い場合、(A)成分や(B)成分の配合割合が少なくなりすぎて、半硬化工程に適さない組成物となってしまう。

【0029】

(C)成分としては、半硬化状態の組成物を空気下で完全硬化させる際の硬化性の点から、メタクリレートよりもアクリレートの方が好ましい。

20

又、(C)成分としては、2種以上の化合物を併用しても良い。

【0030】

4.(D)成分

本発明の(D)成分は、光ラジカル重合開始剤であり、光照射でラジカルを発生する化合物であれば種々の化合物が使用できる。光としては紫外線又は可視光が使用され、好ましくは200~450nmの光、さらに好ましくは250~400nmの光、特に好ましくは300~380nmの紫外線が使用できる。又、例えば半硬化工程で可視光、完全硬化工程で紫外線というように、2つの工程で照射する光の放射スペクトルを変えることもできる。

30

【0031】

好ましい(D)成分の具体例としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアー184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製ダロキュアー1173)、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアー907)、ベンジルジメチルケタール(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアー651)、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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアー2959)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアー369)、ジエトキシアセトフェノン(ファーストケミカル製ファーストキュアーDEAP)、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]プロパン](Lambert社製ESACURE KIP150及びESACURE ONE等)、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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアー127)、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアー754、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン-1-オン(Lambert社製ESACURE 1001M)、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフ

40

50

エノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチル - ジフェニルサルファイド (L A M B S O N 社製 S P E E D C U R E B M S)、メチルベンゾイルフォルメート (L A M B S O N 社製 S P E E D C U R E M B F)、2 - イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、ジフェニル - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキサイド (L A M B S O N 社製 S P E E D C U R E T P O)、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア - 8 1 9)、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフォスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 C G I 4 0 3)、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、カンファーキノン等が挙げられる。

10

【 0 0 3 2 】

(D) 成分の配合割合は、組成物中に 0 . 1 ~ 1 0 質量 % であり、より好ましくは 0 . 5 ~ 6 質量 %、特に好ましくは 1 ~ 4 質量 % である。0 . 1 質量 % 未満では重合を開始する効果が不十分になり、1 0 質量 % を超えると硬化物の物性の低下や、開始剤の分解生成物からの臭気の問題を引き起こし、好ましくない。

又、(D) 成分としては、2 種以上の化合物を併用合しても良い。

【 0 0 3 3 】

5 . その他の成分

本発明の組成物は、前記 (A)、(B)、(C) 及び (D) 成分を必須とするものであるが、必要に応じて種々の化合物を配合することができる。

20

【 0 0 3 4 】

組成物の粘度調整及び硬化物の物性調整等の目的で、前記 (A)、(B) 及び (C) 成分以外のエチレン性不飽和化合物 (以下その他不飽和化合物という) を配合することが可能である。

その他不飽和化合物としては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリレート、ビニルエーテル、N - ビニルピロリドン及び N - ビニルカプロラクトン、N - アルキルアクリルアミド等が挙げられ、より好ましくは (メタ) アクリレートである。その他不飽和化合物の配合割合は、組成物中に 6 0 質量 % 以下とすることが好ましく、より好ましくは 0 ~ 4 5 質量 %、さらに好ましくは 0 ~ 3 0 質量 %、特に好ましくは 0 ~ 1 5 質量 % である。

30

【 0 0 3 5 】

その他不飽和化合物としては、1 個の (メタ) アクリロイル基を有する化合物 [以下、単官能 (メタ) アクリレートという] 及び 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する化合物 [以下、二官能 (メタ) アクリレートという] が挙げられる。

単官能 (メタ) アクリレートの具体例を例示すると、ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、臭素化フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテル (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノフェニルエーテル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、パラクミルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の (メタ) アクリレート、フェニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の (メタ) アクリレート、ノニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の (メタ) 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、N - (2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル) ヘキサヒドロフタルイミド、N - (2 - アクリロイルオキシエチル) テトラヒドロフタルイミド等が挙げられる。

40

【 0 0 3 6 】

二官能 (メタ) アクリレートの具体例を例示すると、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メ

50

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、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド(0~10モル)付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFのエチレンオキサイド(0~10モル)付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSのエチレンオキサイド(0~10モル)付加物のジ(メタ)アクリレート、チオビスフェノールのエチレンオキサイド(0~10モル)付加物のジ(メタ)アクリレート、臭素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド(0~10モル)付加物のジ(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、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ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、両末端水酸基のポリブタジエンのジ(メタ)アクリレート、無水フタル酸とエチレングリコールと(メタ)アクリル酸からなるポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0037】

本発明の組成物には、硬化性の向上等を目的として増感剤を併用することもできる。増感剤の例としては、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。配合割合は目的に応じて調整可能であるが、組成物中に0~3質量%の範囲内にするのが好ましい。

【0038】

20

本発明の組成物には、耐候性の向上を目的として、紫外線吸収剤、光安定剤及び酸化防止剤から選択される1種以上の耐候性向上剤を配合することができる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール及び2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等が挙げられる。

光安定剤としては、例えば、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジン)セバケート及び2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジン)等のヒンダードアミン系光安定剤、並びに2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系光安定剤等が挙げられる。

30

酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-t-ブチルヒドロキソトルエン等のヒンダードフェノール系、ビス-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-セバケート)等のヒンダードアミン系酸化防止剤、ジラウリル-3,3'-ジチオプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

耐候性向上剤の配合割合は、目的に応じて適宜設定すれば良いが、組成物中に0~3質量%の範囲内にするのが好ましい。

【0039】

本発明の組成物には、粘度上昇や透明基材との密着性の向上を目的として、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル及びポリカーボネート等のポリマーや、石油樹脂、水添石油樹脂及びロジンエステル等のタッキファイヤーを配合することができる。配合割合は目的に応じて適宜設定できるが、組成物中に60質量%以下が好ましく、より好ましくは40質量%以下である。

40

【0040】

本発明の組成物には、半硬化状態の組成物をガラスやITO等の無機基材に貼り付ける場合の密着性向上等を目的として、リン酸基を有する所謂リン酸(メタ)アクリレートや、シランカップリング剤を配合することも可能である。配合割合は組成物中に5質量%以下とすることが好ましいが、型が金属製である場合は、型からの離型性を損なわない程度に配合することが好ましく、その場合は2質量%以下とすることが好ましい。

【0041】

本発明の組成物には、チクソトロピー性の付与や、硬化収縮率の低減、硬化物の硬度の

50

分散液等も使用できる。

具体的には、液晶分子、色素の溶液、顔料の分散液、発光性の物質の溶液、金や白金やパラジウム等の金属超微粒子のコロイド溶液、光触媒である酸化チタン等の金属酸化物超微粒子の溶液、硫化亜鉛等の金属カルコゲナイド超微粒子の溶液、金属錯体の溶液等、様々な液体が例示できる。

溶液や分散液の場合、溶媒や分散媒を蒸発させると、微細管の中に機能性の物質が残される。金属錯体の溶液の場合、光を照射して微細管の内部で光還元させて金属を析出させたり、内壁をコーティングしたりすることが可能である。又、アンモニア性硝酸銀と還元糖の溶液等による銀鏡反応等により、微細管の内壁をコーティングしてもよい。ここで、金属の析出を促進する物質を、予め本発明の光硬化性組成物に分散させておいても良い。例えば、パラジウム等の微粒子を光硬化性組成物に予め加えておき、この微細管の中に無電解ニッケルメッキの溶液を含浸させて微細管の内壁を金属でコーティングしてもよい。微細管の内壁が金属でコーティングされて光が全反射する場合は、応用例として光導波路が挙げられる。ここで、微細管の内壁の形状は平滑でなくてもよく、微細管よりもさらに細かいパターン形状を有するものであってもよい。尚、この微細管には、種々の気体を流通させることもできる。又、微細管の形状は種々のものが可能であり、直線形状だけでなく、分岐形状や特定模様を与えることもできる。又、直線状のパターンを直交させて格子状に貼り合せてもよく、又閉じた空孔としても良い。このように、型と接した部分、すわなち組成物の凸部が貼付け可能になることにより、様々な微細形状を有する成型品を作成することが可能となる。

10

20

【0047】

特定形状を有する組成物の凸部が半硬化状態であると、その凸部分に様々な材料を貼り付けることが可能となる。貼付け後、透明基材側から再度光照射して完全硬化させれば、貼り付けられた材料は凸部に接着されることになる。貼り付けられる材料として黒色材料を使用すれば、液晶ディスプレイのブラックマトリックスの製造が可能となる。

図3は、図1記載の部品の凸面に黒色材料を貼付けた後、再度光照射して組成物を完全硬化し接着してブラックマトリックスを形成させ、次いでインクジェット法等により凹部に赤、緑、青の印刷を施したカラーフィルターの断面図である。尚、完全硬化した組成物は室温で硬いため、多少の力が加わっても変形せず、このような用途にも適している。

30

【0048】

図3の黒色材料の代わりに金属微粒子やITO等の導電性の物質を使用すれば、型形状の転写により電子回路を作成することが可能となる。例えばITOの場合、エッチングを行うことなく透明な回路を作成することが可能となる。

本発明に於ける成型品とは、このような、表面や内部に特定の微細パターンを有する部品を含むものである。

【0049】

本発明の組成物に照射される光の光源としては、種々のものが使用可能であるが、200～450nmの波長の光を含むものが好適である。好適な光源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、UV無電極ランプ(例えばフュージョン社製Hバルブ)、紫外線を放射するLED等が例示できる。LEDは、照射強度や照射量を制御する必要のある半硬化工程において好適に使用することができる。

40

又、例えば半硬化工程で350～400nm、完全硬化工程で250～400nmというように、2つの工程で照射する光の波長分布を変えることもできる。波長分布を変える方法としては、光源を変える方法や、例えば半硬化工程での光照射装置に波長選択フィルターを取り付ける等の方法が挙げられる。

【発明の効果】

【0050】

本発明の組成物によれば、光硬化性組成物を利用した型転写による成型品の製造において、型と接する面を半硬化状態として離型できるうえ、その離型性にも優れる。さらに半硬化物は、型と接していた面の全体に渡り均一で良好なタックを有するものとなる。又、

50

本発明の組成物の硬化物は、多少の力が加わっても形状を維持できる硬さを有している。そのため、成型品の凸部を貼り付けた構造の新しい部材を作成することが可能となる。

又、本発明の組成物にれば、従来現像やエッチングを利用して作られていた部材を型転写によって製造することを可能にし、これによりコスト削減にも繋がる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

本発明は、前記(A)～(D)成分からなる組成物であって、組成物中に、(A)を10～80質量%、(B)を3～30質量%、(C)を10～70質量%及び(D)を0.1～10質量%含有し、硬化物の25℃、1Hzにおける動的粘弾性測定貯蔵弾性率E'が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paの範囲にある型転写を半硬化工程とする成型品製造用の光硬化性組成物に関する。 10

好ましい実施態様としては、以下の(1)～(3)が挙げられる。

(1) (A)～(D)成分として、前記した好ましい化合物を使用する。

(2) (A)～(D)成分を、前記した好ましい割合で使用する。

(3) (A)～(D)成分として、前記した好ましい化合物を使用し、前記した好ましい割合で使用する。

本発明の組成物は、型転写を半硬化工程とする成型品製造用に使用できる。好ましい製造方法としては、組成物を成型品の反転形状を有する型と透明基材に挟まれた状態で光照射させ半硬化状態とし、透明基材に密着した状態で型から離型し、別の材料に貼り付け再度光照射して完全に硬化させる方法がある。 20

【実施例】

【0052】

以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0053】

<合成例1>

2Lのセパラブルフラスコに、イソホロンジイソシアネート333g、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.53g及びジ-n-ブチルスズジラウレート0.53gを仕込み、攪拌機を取り付けて攪拌し、予め加熱して融解しておいた数平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール500gを滴下漏斗により滴下した。滴下終了後、60℃で2時間反応させ、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート232gを滴下漏斗より滴下した。 30

滴下終了後70℃で2時間反応させ、本発明の(C)成分に相当するウレタンアクリレートを得た。これをUA-1と表記する。

【0054】

<実施例1～実施例7、比較例1～比較例5>

組成物の調製

表1及び表2に示す成分を常法に従い攪拌・混合して光硬化性組成物を調製した。尚、表中の配合組成の数値は質量%を表し、成分の略号は以下の化合物を表す。又、(A)成分については分子量を、(B)成分についてはアクリル当量も記載した。 40

【0055】

(A)成分

・THFMA：テトラヒドロフルフリルメタクリレート、分子量170〔三菱レイヨン(株)製アクリエステルTHF〕

・IBXMA：イソボルニルメタクリレート、分子量222〔共栄社化学(株)製ライトエステルIB-X〕

・BZMA：ベンジルメタクリレート、分子量176〔三菱レイヨン(株)製アクリエステルBZ〕

・POMA：フェノキシエチルメタクリレート、分子量206〔共栄社化学(株)製ライトエステルPO〕

【 0 0 5 6 】

(B) 成分

- ・ M 4 0 2 : ジペンタエリスリトールのペンタ及びヘキサアクリレート、アクリル当量約 1 0 . 1 m e q / g [東亞合成 (株) 製アロニックス M - 4 0 2]
- ・ M 3 0 5 : ペンタエリスリトールのトリ及びテトラアクリレート、アクリル当量約 1 0 . 6 m e q / g [東亞合成 (株) 製アロニックス M - 3 0 5]

【 0 0 5 7 】

(C) 成分

- ・ U A - 1 : 合成例 1 のウレタンアクリレート

【 0 0 5 8 】

(D) 成分

- ・ I - 1 8 4 : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン [チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製イルガキュア - 1 8 4]

【 0 0 5 9 】

その他の成分

- ・ M 2 1 1 B : ビスフェノール A のエチレンオキサイド約 4 モル付加物のジアクリレート [東亞合成 (株) 製アロニックス M - 2 1 1 B]
- ・ P O A : フェノキシエチルアクリレート [共栄社化学 (株) 製ライトアクリレート P O A]
- ・ M 1 2 0 : ジエチレングリコールモノ (2 - エチルヘキシル) エーテルアクリレート [東亞合成 (株) 製アロニックス M - 1 2 0]

【 0 0 6 0 】

評価

得られた組成物について、半硬化性、半硬化状態での型（ここではアルミ板を使用）からの離型性、及び硬化物の動的粘弾性を、以下の方法に従い評価した。それらの結果を、表 1 及び 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

半硬化実験

7 c m * 1 5 c m のアルミ板の周囲に 0 . 1 m m 厚のテープを貼り付けて枠とし、その中に組成物を入れ、この上に易接着処理 P E T フィルム [東洋紡 (株) 製コスモシャイン A 4 3 0 0] をラミネートした。次いで、コンペアタイプの紫外線照射装置を通過させて紫外線照射させた。紫外線照射条件は、1 6 0 W / c m 高圧水銀ランプ、ランプ高さ 1 0 c m 、コンペア速度 1 0 m / 分 (1 パス 6 0 0 m J / c m ²) 又は 2 0 m / 分 (1 パス 3 0 0 m J / c m ²) である。

これを数回繰り返し、表 1 及び表 2 に示す照射エネルギーでの硬化膜の状態を、ゴムシートに押し当てることによって確認した。半硬化膜の状態は、次の 4 段階で評価した。尚、同一照射量でも半硬化状態が場所によって異なる場合には、その全ての状態を記載した。

- 1 : 液体
- 2 : ゴムシートに液体が染み出す半硬化状態
- 3 : タックがあるが液体は染み出さない半硬化状態 (良好な粘着塗膜)
- 4 : タックのない硬化状態

【 0 0 6 2 】

半硬化性は次のように評価した。

：表 1 及び表 2 に於ける 2 段階以上の照射量において良好な粘着塗膜 (上記半硬化膜の状態 3) が得られ、かつ場所によって半硬化状態の不均一性がない場合。

：表 1 及び表 2 に於ける 1 段階の照射量において良好な粘着塗膜 (状態 3) が得られ、かつ場所によって半硬化状態の不均一性がない場合。

× : 場所全体において良好な粘着塗膜 (状態 3) が得られない場合、即ち、場所による不均一性を生じる場合や、硬化が速すぎて良好な粘着塗膜 (状態 3) が得られない場合。

10

20

30

40

50

【0063】

型からの離型性は、次の2段階で評価した。

：半硬化状態において、組成物が破れることなく易接着処理PETに転写された場合。

×：半硬化状態において、組成物が破れて一部アルミ側に残った場合。

【0064】

硬化物の動的粘弾性測定

5 mm * 50 mmの長方形の穴を開けた1 mm厚のゴムシートを50 μm厚の表面未処理のPETフィルムに貼り付けて枠とし、これをガラス板の上に置き、この枠の中に組成物を入れて上から表面未処理のPETフィルムをラミネートした。この上にさらにガラス板を載せてクリップで挟み、130 mW / cm²の高圧水銀ランプで表裏各30秒間紫外線照射して硬化させた後、ガラスとPETフィルムを取り除いてさらに表裏各2分間追加で紫外線照射した。

10

この硬化物の動的粘弾性スペクトルを、セイコーインスツルメント社製DMS-6100により、周波数1 Hzで、-50 ~ 200 の範囲で測定した。表1及び表2には、25 に於ける貯蔵弾性率E' (Pa)、及びtan δが最大となる温度を記載した。

【0065】

【表 1】

			実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
			1	2	3	1	2	3
配 合 組 成	(A)	THFMA	29.1	48.5		29.1		
		IBXMA	24.3			29.2		
		BzMA			48.5		48.5	
		POMA						34.0
	(B)	M402	4.9	4.9				
		M305			4.9			
	(C)	UA-1	38.8	43.7	43.7	38.8	43.7	24.3
	そ の 他	M211B					4.9	
		POA						24.3
		M120						14.5
(D)	I-184	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	
半 硬 化 実 験 の 結 果	照 射 量 ※	600	1	1	1	1	1	1
		900	2	2	1	1	1	1
		1200	3	3	1	1	1	1
		1500	3	3	2	1	1	1
		1800	4	3	3	1	1	1
		2100	4	4	3	1	1	1
		2400	4	4	4	2, 3, 4	2, 3, 4	1
		3000	4	4	4	2, 3, 4	3, 4	1
		3600	4	4	4	4	4	2
		4200	4	4	4	4	4	3
		6000	4	4	4	4	4	3
		6600	4	4	4	4	4	3
		半硬化性	○	○	○	×	×	○
	型からの離型性	○	○	○	×	×	○	
硬化物 粘弾性	25℃のE' (Pa)	4*10 ⁹	4*10 ⁹	4*10 ⁹	4*10 ⁹	3*10 ⁹	2*10 ⁷	
	tanδ最大点(℃)	103	78	79	96	63	15	

※単位：mJ/cm²

【0066】

10

20

30

40

【表 2】

			実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5
配 合 組 成	(A)	B z M A	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5
	(B)	M 4 0 2	4.9	7.8	10.7	13.6	2.0	40.0
	(C)	U A - 1	43.7	40.8	37.9	35.0	46.6	10.0
	(D)	I - 1 8 4	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	1.5
半 硬 化 実 験 の 結 果	照 射 量 1)	600	1	1	1	1	1	2
		900	1	2	2	3	1	4
		1200	2	3	3	3	2, 3, 4	4
		1500	3	3	3	4	3, 4	4
		1800	3	3	4	4	4	4
		2100	3	4	4	4	4	4
		2400	4	4	4	4	4	4
	半硬化性		○	○	○	○	×	×
	型からの離型性		○	○	○	○	×	- 2)
硬化物 粘弾性	25℃のE' (Pa)		4*10 ⁹	4*10 ⁹	4*10 ⁹	4*10 ⁹	3*10 ⁹	4*10 ⁹
	tan δ 最大点 (℃)		77	82	91	101	69	149

1) 単位 : mJ/cm²

2) 比較例 5 では、硬化が速すぎて半硬化状態を得ることができなかつたため、半硬化状態での型からの離型性を評価することができなかつた。

【0067】

表 1 及び表 2 の結果から、本発明の組成物は、半硬化性に優れ、かつ半硬化状態の離型性にも優れているものであった。

一方、(B) 成分を含まない比較例 1 及び比較例 2 の組成物や、(B) 成分の割合が本発明の範囲外にある比較例 4 及び比較例 5 の組成物は、半硬化性に劣るものであった。

比較例 3 は、(B) 成分が無くとも半硬化性及び半硬化状態での型からの離型性に優れたものであったが、これは完全硬化物の 25℃ の E' が実施例の組成物に比べて 100 分の 1 程度と軟らかいものであり、多少の荷重が加わっても形状を維持することが要求される場合には好適でない。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明の光硬化性組成物は、成形品製造に使用でき、より具体的には、光学物品、ディスプレイ材料及び電子部品等の製造に好ましく使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】光硬化性組成物を利用して透明基材に型形状を転写する際に組成物を半硬化状態として離型した状態の部品の断面図。

【図 2】図 1 記載の部品の凸面同士を貼り合わせ、再度光照射して組成物を完全硬化し接着して作成した、内部に微細な管を有する部品の断面図。

【図 3】図 1 記載の部品の凸面に黒色材料を貼付けた後、再度光照射して組成物を完全硬

10

20

30

40

50

化し接着してブラックマトリックスを形成させ、次いでインクジェット法等により凹部に赤、緑、青の印刷を施したカラーフィルターの断面図。

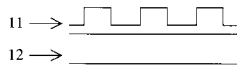
【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

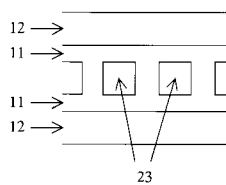
- 1 1 光硬化性組成物
- 1 2 透明基材
- 2 3 微細な管
- 3 1 ブラックマトリックス
- 3 2 カラーフィルターの赤色部分
- 3 3 カラーフィルターの緑色部分
- 3 4 カラーフィルターの青色部分

10

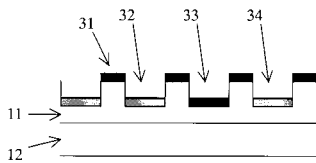
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J127 AA03 BA01 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441 BD471 BE24Y
BE241 BF20X BF201 BF62X BF621 BG04X BG041 BG14X BG141 CA02
CB151 CB152 CB153 CB343 CB372 CB373 CB374 CC022 CC031 CC092
CC093 CC113 CC114 CC181 FA01 FA06 FA30