

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6164686号
(P6164686)

(45) 発行日 平成29年7月19日(2017.7.19)

(24) 登録日 平成29年6月30日(2017.6.30)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F	6/06	(2006.01)	CO8F 6/06
CO8F	36/06	(2006.01)	CO8F 36/06
B41N	1/12	(2006.01)	B41N 1/12
CO8G	18/67	(2006.01)	CO8G 18/67
GO2F	1/1337	(2006.01)	GO2F 1/1337 520

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-151931 (P2013-151931)
 (22) 出願日 平成25年7月22日(2013.7.22)
 (65) 公開番号 特開2015-21098 (P2015-21098A)
 (43) 公開日 平成27年2月2日(2015.2.2)
 審査請求日 平成28年2月4日(2016.2.4)

(73) 特許権者 000183233
 住友ゴム工業株式会社
 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
 (73) 特許権者 311006881
 ナカンテクノ株式会社
 千葉県佐倉市太田2071
 (74) 代理人 100087701
 弁理士 稲岡 耕作
 (74) 代理人 100101328
 弁理士 川崎 実夫
 (72) 発明者 越智 淳
 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
 住友ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両末端水酸基ブタジエンオリゴマの製造方法、フレキシ印刷版の製造方法、および液晶配向膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

数平均分子量 M_n が 1200 以下の低分子量成分、および両末端水酸基ブタジエンオリゴマを含む、数平均分子量 M_n が 2000 以上、4000 以下の原料オリゴマに、前記両末端水酸基ブタジエンオリゴマよりも前記低分子量成分に対する溶解性の高い溶剤を加えてかく拌したのち、静置して分離した上澄み液をデカンテーション処理することにより、前記低分子量成分を除去する工程、および前記デカンテーション処理後の前記両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に残留する溶剤を、85 以下に加温して減圧除去する工程を含む両末端水酸基ブタジエンオリゴマの製造方法。

【請求項2】

前記溶剤は、イソプロパノール、およびメチルエチルケトンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の両末端水酸基ブタジエンオリゴマの製造方法。

【請求項3】

前記請求項1または2に記載の製造方法によって製造された両末端水酸基ブタジエンオリゴマにジイソシアナートを反応させ、次いでエチレン性二重結合と活性水素基とを含む化合物を反応させて、1, 2 - ブタジエン構造を有し、かつ末端にエチレン性二重結合を有するプレポリマを合成する工程を含むフレキシ印刷版の製造方法。

【請求項4】

前記請求項3に記載の製造方法によって製造されたフレキシ印刷版を用いて、フレキシ印刷によって形成する工程を含む液晶配向膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの製造方法、当該両末端水酸基ブタジエンオリゴマを用いたフレキシソ印刷版の製造方法、および当該フレキシソ印刷版を用いた、フレキシソ印刷による液晶配向膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶パネル用基板の電極形成面上に液晶配向膜を形成するために、印刷法、特にフレキシソ印刷法を利用することが検討されている。

10

液晶配向膜形成用のフレキシソ印刷版は、例えば補強シートと粗面化シートとの間に一定の厚みとなるように層状に挟んだ状態で、紫外線を照射して光重合させたのち粗面化シートを剥離することによって、片面（印刷面）が粗面化されたシート状等に形成される（特許文献1等）。

【0003】

感光性樹脂組成物としては、例えば1,2-ブタジエン構造を有し、かつ末端にエチレン性二重結合を有するプレポリマに、エチレン性不飽和単量体、光重合開始剤等を配合したもの等が用いられる。

またプレポリマは、例えば両末端水酸基ブタジエンオリゴマを、トリレンジイソシアネート、および2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等と反応させて合成される。

20

【0004】

液晶配向膜には、できるだけ厚みが均一でピンホール等がなく、しかも薄いことが求められる。

ところが近年の液晶パネルの高精細化、高機能化の要求に伴って開発が進んでいる、溶解性の強い溶剤を含む配向膜用のインキを、以上で説明した従来の感光性樹脂組成物からなるフレキシソ印刷版と組み合わせて、フレキシソ印刷によって液晶配向膜を形成すると、当該液晶配向膜に厚みのムラやピンホールを生じたり、印刷を繰り返した際にフレキシソ印刷版が短期間で摩耗したりするという問題がある。

【0005】

発明者の検討によると、これらの問題を生じる原因は、両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に含まれる低分子量成分にある。

30

すなわちフレキシソ印刷時に、低分子量成分がインキ中に染み出してインキの組成を変化させることによって、液晶配向膜に厚みのムラやピンホールを生じやすくなる。

また低分子量成分が染み出したフレキシソ印刷版は、印刷を繰り返すと膨潤して強度が低下するため、短期間で摩耗しやすくなる。

【0006】

かかる低分子量成分を、加熱蒸留によって除去することが考えられる。

しかし、その場合には加熱の影響で、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの分子鎖が切断されて分子量が小さくなったり、官能基としての水酸基の置換率が変動したりするおそれがある。

40

そして、これらの問題を生じた両末端水酸基ブタジエンオリゴマを使用した場合には、プレポリマを合成できなかつたり、合成できたとしてもその分子量が小さいため、所定の印刷特性を有するフレキシソ印刷版を形成できなかつたりするといった問題を生じる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-34913号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

本発明の目的は、分子量等を変動させることなしに、低分子量成分のみが高率で良好に除去された両末端水酸基ブタジエンオリゴマを製造するための製造方法を提供することにある。

また本発明は、かかる両末端水酸基ブタジエンオリゴマからなり、所定の印刷特性を有する上、形成する液晶配向膜に影響を及ぼしたり、それ自体が早期に摩耗したりしないフレキシソ印刷版の製造方法を提供することにある。

【0009】

さらに本発明は、かかるフレキシソ印刷版を用いたフレキシソ印刷によって、厚みが均一でピンホール等のない液晶配向膜を製造するための製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、数平均分子量Mnが1200以下の低分子量成分、および両末端水酸基ブタジエンオリゴマを含む、数平均分子量Mnが2000以上、4000以下の原料オリゴマに、前記両末端水酸基ブタジエンオリゴマよりも前記低分子量成分に対する溶解性の高い溶剤を加えてかく拌したのち、静置して分離した上澄み液をデカンテーション処理することにより、前記低分子量成分を除去する工程、および前記デカンテーション処理後の前記両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に残留する溶剤を、85以下に加温して減圧除去する工程を含む両末端水酸基ブタジエンオリゴマの製造方法である。

【0011】

また本発明は、前記本発明の製造方法によって製造された両末端水酸基ブタジエンオリゴマにジイソシアナートを反応させ、次いでエチレン性二重結合と活性水素基とを含む化合物を反応させて、1,2-ブタジエン構造を有し、かつ末端にエチレン性二重結合を有するプレポリマを合成する工程を含むフレキシソ印刷版の製造方法である。

さらに本発明は、前記本発明の製造方法によって製造されたフレキシソ印刷版を用いて、フレキシソ印刷によって形成する工程を含む液晶配向膜の製造方法である。

本発明によれば、いずれも加熱を伴わない溶剤とのかく拌、静置による分離、およびデカンテーション処理の各工程を経ることにより、分子量等を変動させることなしに、低分子量成分が高率で良好に除去された両末端水酸基ブタジエンオリゴマを得ることができる。

【0012】

すなわちかく拌、および静置による分離の工程を経ることで、原料オリゴマ中から溶剤中へ、低分子量成分を選択的に溶出させるとともに、当該低分子量成分を、デカンテーション処理によって溶剤とともに除去することができる。

またそのため、処理後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマを用いることにより、所定の印刷特性を有する上、形成する液晶配向膜に影響を及ぼしたり、それ自体が早期に摩耗したりしないフレキシソ印刷版を得ることができる。

【0013】

さらに、かかるフレキシソ印刷版を用いることにより、厚みが均一でピンホール等のない液晶配向膜を得ることができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、分子量等を変動させることなしに、低分子量成分のみが高率で良好に除去された両末端水酸基ブタジエンオリゴマを得ることができる。

また本発明によれば、かかる両末端水酸基ブタジエンオリゴマからなり、所定の印刷特性を有する上、形成する液晶配向膜に影響を及ぼしたり、それ自体が早期に摩耗したりしないフレキシソ印刷版を得ることができる。

【0015】

さらに本発明によれば、かかるフレキシソ印刷版を用いてフレキシソ印刷によって形成され、厚みが均一でピンホール等のない液晶配向膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0016】

【図1】本発明の実施例1において、低分子量成分を除去する前の原料オリゴマの、分子量の分布を示すグラフである。

【図2】実施例1において、低分子量成分を除去した後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマの、分子量の分布を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

両末端水酸基ブタジエンオリゴマの製造方法

本発明の両末端水酸基ブタジエンオリゴマの製造方法は、数平均分子量 M_n が1200以下の低分子量成分、および両末端水酸基ブタジエンオリゴマを含む、数平均分子量 M_n が2000以上、4000以下の原料オリゴマに、前記両末端水酸基ブタジエンオリゴマよりも前記低分子量成分に対する溶解性の高い溶剤を加えてかく拌したのち、静置して分離した上澄み液をデカンテーション処理することにより、前記低分子量成分を除去する工程、および前記デカンテーション処理後の前記両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に残留する溶剤を、85以下に加温して減圧除去する工程を含むことを特徴とするものである。

10

【0018】

本発明によれば、いずれも加熱を伴わない溶剤とのかく拌、静置による分離、およびデカンテーション処理の各工程を経ることにより、分子量等を変動させることなしに、低分子量成分が高率で良好に除去された両末端水酸基ブタジエンオリゴマを得ることができる。

20

原料オリゴマとしては、合成するプレポリマの分子量や、形成するフレキソ印刷版の印刷特性等を考慮して、数平均分子量 M_n が2000以上、4000以下であるものを用いる。

【0019】

また除去する低分子量成分は、先に説明したインキ中への染み出し等を生じやすい、数平均分子量 M_n が1200以下の成分である。低分子量成分の下限は特に限定されず、原料オリゴマ中に含まれる最小の成分までをも除去の対象とすることができる。

なお本発明では、溶剤の、両末端水酸基ブタジエンオリゴマ、および低分子量成分に対する溶解性の差を利用しているため、飽和濃度は低いながらも両末端水酸基ブタジエンオリゴマが溶剤中に一部溶解し、また両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に溶剤が溶け込む場合がある。

30

【0020】

そして溶剤中に溶け込む両末端水酸基ブタジエンオリゴマの量が多いと、処理後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマの収率が低下して材料ロスが大きくなり、また両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に溶け込む溶剤の量が多いと、溶剤除去に要するエネルギーや時間、コスト等が高くなるおそれがある。

そこで溶剤の選定が重要となる。すなわち両末端水酸基ブタジエンオリゴマ、および低分子量成分との相溶性を考慮して、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの溶剤中への溶解や、溶剤の両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中への溶け込みを極力少なくできる溶剤を選択するのが好ましい。また溶剤を選択することで、低分子量成分の除去率、および両末端水酸基ブタジエンオリゴマの回収効率（時間、除去率、材料ロス、溶剤除去に要するエネルギー等）を調整することもできる。

40

【0021】

例えば、先に説明したように原料オリゴマの数平均分子量が2000以上、4000以下で、かつ除去する低分子量成分が、数平均分子量1200以下の成分である場合、両成分との相溶性を考慮すると、溶剤としては、イソプロパノール（沸点：82.4）、メチルエチルケトン（沸点：79.5）等の少なくとも1種が好ましい。

溶剤の添加量は任意に設定できるものの、例えば原料オリゴマ100質量部あたり200質量部以上であるのが好ましく、300質量部以下であるのが好ましい。

50

【 0 0 2 2 】

添加量がこの範囲未満では原料オリゴマと均一にかく拌しにくいいため、低分子量成分を、溶剤中に効率よく溶出させられないおそれがある。また、添加量が範囲を超える場合には、溶剤の除去に要するエネルギー等が嵩むおそれがある。

かく拌は常温（5～35）で実施するのが好ましいが、溶剤の沸点以下で、かつ先に説明した分子量等の変動を生じない、例えば60以下の範囲に加温して実施してもよい。

【 0 0 2 3 】

かく拌の時間は、0.5時間以上、1.5時間以下であるのが好ましい。

かく拌の時間がこの範囲未満では、低分子量成分を、溶剤中に効率よく溶出させられないおそれがある。また、かく拌の時間が範囲を超えてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの生産性が低下するおそれもある。

かく拌後の静置による溶剤の分離は、常温で実施するのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

静置の時間は、1.5時間以上、2.5時間以下であるのが好ましい。

静置の時間がこの範囲未満では、溶剤を、両末端水酸基ブタジエンオリゴマから十分に分離できないおそれがある。また、静置の時間が範囲を超えてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの生産性が低下するおそれもある。

次いで、静置により分離した上澄み液をデカンテーション処理によって除去する。

【 0 0 2 5 】

デカンテーション処理は、常温で実施するのが好ましい。

本発明では、以上で説明した溶剤とのかく拌、静置による分離、およびデカンテーション処理の各工程を1回のみ実施してもよいが、低分子量成分の除去効率を向上することを考慮すると、これらの工程を2回以上、繰り返すのが好ましい。

ただし繰り返しの回数は3回以下であるのが好ましい。繰り返しの回数が範囲を超えてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの生産性が低下するおそれもある。

【 0 0 2 6 】

本発明では、デカンテーション処理によって溶剤を除去した後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマをかく拌しながら減圧蒸留等することで、当該両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に残留した溶剤を除去する。かかる減圧除去により、処理後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に残留した溶剤を、効率良く除去することができる。

減圧除去は、除去の効率を向上することを考慮すると、例えば溶剤の沸点付近で、かつ先に説明した分子量等の変動を生じない、85以下の範囲に加温して実施する。なお加温の温度は、上記の範囲でも75以上が好ましい。

【 0 0 2 7 】

減圧除去の際の減圧度や処理の時間等は任意に設定できる。

フレキシ印刷版の製造方法

本発明のフレキシ印刷版の製造方法は、上記の工程を経て低分子量成分を除去した両末端水酸基ブタジエンオリゴマを出発原料とし、当該両末端水酸基ブタジエンオリゴマにジイソシアナートを反応させ、次いでエチレン性二重結合と活性水素基とを含む化合物を反応させて、1,2-ブタジエン構造を有し、かつ末端にエチレン性二重結合を有するプレポリマを合成する工程を含む。

次いで、合成したプレポリマにエチレン性不飽和単量体、光重合開始剤等を配合して感光性樹脂組成物を調製する。

【 0 0 2 8 】

次いで、液晶配向膜形成用のフレキシ印刷版の場合は、当該感光性樹脂組成物を、例えば補強シートと粗面化シートとの間に一定の厚みとなるように層状に挟んだ状態で、紫外線を照射して光重合させたのち粗面化シートを剥離することによって、片面（印刷面）が粗面化されたシート状に形成することができる。

10

20

30

40

50

(プレポリマの合成)

低分子量成分を除去した両末端水酸基ブタジエンオリゴマを用いてプレポリマを合成するには、前述したように、当該両末端水酸基ブタジエンオリゴマの両末端の水酸基に、あらかじめジイソシアナートを反応させて末端ジイソシアナート基を導入しておき、そこへ、エチレン性二重結合と活性水素基（活性水素を有する基）とを含む化合物を反応させる方法が採用される。

【0029】

かかる方法のうち、末端ジイソシアナート基と、活性水素を有する基とのウレタン化反応を利用してエチレン性二重結合を導入してプレポリマを合成する反応は、第3級アミンやスズ化合物等のウレタン化触媒の存在下で実施できる。ただし、ウレタン化触媒が存在しない条件下で反応させることもできる。反応温度は特に限定されないが、40 以上であるのが好ましく、100 以下であるのが好ましい。その際には、適当な重合禁止剤を存在させておくのが好ましい。

10

【0030】

末端ジイソシアナート基のもとになるジイソシアナートとしては、脂肪族ジイソシアナート、脂環式化合物のジイソシアナートおよび芳香族ジイソシアナートの1種または2種以上が挙げられる。

またジイソシアナートの具体例としては、例えばヘキサメチレンジイソシアナート（HMDI）、 ω -ジイソシアナート-1,3-ジメチルベンゾール、2,6-および/または2,4-トリレンジイソシアナート（2,6-および/または2,4-TDI）、パラフェレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート（MDI）、水添化2,6-および/または2,4-TDI、水添化MDI、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、リジンイソシアナート等の1種または2種以上が挙げられる。

20

【0031】

エチレン性二重結合と活性水素基とを含む化合物としては、例えばヒドロキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、第2アミノアルキレン（メタ）アクリレート、N-モノ置換アクリルアミド、不飽和カルボン酸等の1種または2種以上が挙げられる。

また、かかる化合物の具体例としては、例えば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、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、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、モノメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、モノメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-オクチル（メタ）アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸モノエステル、フマル酸モノエステル、マレイン酸モノエステル、グリシジル（メタ）アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。

30

40

【0032】

両末端水酸基ブタジエンオリゴマとジイソシアナートの配合割合は、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの水酸基の当量と、ジイソシアナートのジイソシアナート基の当量とがおよそ1:2となるように設定すればよい。

またエチレン性二重結合と活性水素基とを含む化合物の配合割合は、先の反応生成物の末端イソシアナート基の当量と、活性水素基の当量とが略等しくなるように設定すればよい。

【0033】

合成されるプレポリマの平均分子量は、数平均分子量M_nで表して5000以上であるのが好ましく、30000以下であるのが好ましい。

50

数平均分子量 M_n がこの範囲未満では、フレキソ印刷版のゴム弾性が不十分になるおそれがある。また範囲を超える場合には、感光性樹脂組成物の粘度が大きくなって、液状の感光性樹脂組成物の流動性等、加工性が低下したり、現像性が低下したりして、製版の作業性が低下するおそれがある。

【 0 0 3 4 】

(エチレン性不飽和単量体)

プレポリマとともに感光性樹脂組成物のもとになるエチレン性不飽和単量体は、当該プレポリマを架橋させる架橋剤として機能するものであり、かかるエチレン性不飽和単量体としては、例えばビニルピリジン、N - ビニルカルバゾール、(メタ)アクリル酸またはそのエステル、(メタ)アクリルアミドまたはその誘導体、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアクリルシアヌレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸無水物、マレイン酸、およびこれら酸のモノ、またはジアアルキルエステル等の1種または2種以上が挙げられる。

10

【 0 0 3 5 】

また(メタ)アクリル酸のエステルとしては、例えばアルキル、シクロアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、ヒドロキシアルキルのモノ(メタ)アクリレート、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールのモノまたはジ(メタ)アクリレート(例えばポリプロピレングリコールジメタクリレート等)、トリメチロールプロパンのモノ、ジまたはトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットのモノ、ジ、トリまたはテトラ(メタ)アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。

20

【 0 0 3 6 】

さらに(メタ)アクリルアミドの誘導体としては、例えばN - メチロール(メタ)アクリルアミド、N, N - アルキレンビス(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の1種または2種以上が挙げられる。

またオクチル、カプリル、ノニル、デシル、ラウリル、セリル等の炭素数8 ~ 30の一価アルコールのモノ(メタ)アクリレート(例えばラウリルメタクリレート等)、1, 3 - ブタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 18 - ステアランジオール等の炭素数4 ~ 30の二価アルコールのモノ、またはジ(メタ)アクリレート(例えば1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート等)は、特にフレキソ印刷版の耐溶剤性の向上に効果がある。

30

【 0 0 3 7 】

エチレン性不飽和単量体は、フレキソ印刷版に求められる印刷特性等に応じて2種以上を併用するのが好ましい。

エチレン性不飽和単量体は、プレポリマ100質量部に対して5質量部以上、100質量部以下の割合で配合できる。特に製版の作業性やフレキソ印刷版の印刷特性を向上すること等を考慮すると40質量部以上、60質量部以下の割合で配合するのが好ましい。かかる配合割合は、2種以上のエチレン性不飽和単量体を併用する場合は、その総量の、プレポリマ100質量部に対する割合である。

【 0 0 3 8 】

(光重合開始剤)

光重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテルが用いられる。またベンゾインアルキルエーテルとしては、例えばベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン - n - プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等の1種または2種以上が挙げられる。

40

光重合開始剤は、プレポリマとエチレン性不飽和単量体の総量の0.001質量%以上、10質量%以下の割合で配合できる。特に、フレキソ印刷版を製版するのに最適な感光速度を得るためには、かかる範囲内でも0.01質量%以上、5質量%以下の割合で配合するのが好ましい。

【 0 0 3 9 】

(熱重合禁止剤)

感光性樹脂組成物には、熱重合禁止剤を配合してもよい。

50

熱重合禁止剤は、感光性樹脂組成物を構成する各成分を混合するときに、同時に配合してもよいが、混合前の各成分、特にプレポリマやエチレン性不飽和単量体にあらかじめ配合しておいてもよい。

【0040】

熱重合禁止剤としては、例えばヒドロキノンまたはその誘導体、ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、ジ-p-フルオロフェニルアミン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の1種または2種以上が挙げられる。

これらの熱重合禁止剤は、光架橋反応に影響を与えることなく、熱重合反応（暗反応）を防止するものであることが望ましい。かかる効果に優れた熱重合禁止剤としては、ヒドロキノン、またはその誘導体が好適に使用される。

10

【0041】

またヒドロキノンの誘導体としては、例えばメチルヒドロキノン、モノ-tert-ブチルヒドロキノン等の、ヒドロキノンの中心骨格である六員環に1~4個のアルキル基が置換した化合物等が挙げられる。

しかし、かかるヒドロキノンまたはその誘導体は、蛍光灯などからの可視光によって反応して黄変しやすく、フレキソ印刷版を短期間で黄変させる原因となり得る。

【0042】

そのため、熱重合禁止剤としてヒドロキノンまたはその誘導体を配合する場合は、その配合割合を、感光性樹脂組成物の総量の10ppm以上、40ppm以下に設定するのが好ましい。

20

配合割合がこの範囲未満では、熱重合禁止剤を配合することによる、熱履歴による熱重合反応の開始を防止して貯蔵安定性を向上する効果が十分に得られないおそれがあり、範囲を超える場合にはフレキソ印刷版が短期間で黄変しやすくなるおそれがある。

【0043】

(その他)

感光性樹脂組成物には、その粘度やフレキソ印刷版のゴム弾性、強度、耐溶剤性、あるいは耐候性等を調整するために、種々の添加剤を配合してもよい。

添加剤としては、例えばジオクチルフタレート、プロセスオイル、流動パラフィン等の軟化剤や液状ゴム（ブチルゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム等）、酸化防止剤などが挙げられる。

30

【0044】

感光性樹脂組成物は、波長200nm~700nmの光によって硬化反応させることができる。感光性樹脂組成物は液状、シート状、あるいは板状等の各種の状態で供給される。

(フレキソ印刷版の形成)

液状の感光性樹脂組成物を用いて、液晶配向膜形成用のフレキソ印刷版を形成するためには、従来同様の工程を採用することができる。

【0045】

すなわち、先に説明したように液状の感光性樹脂組成物を、例えば補強シートと粗面化シートとの間に一定の厚みとなるように層状に挟んだ状態で、紫外線を照射して光重合させたのち粗面化シートを剥離することによって、片面（印刷面）が粗面化されたシート状のフレキソ印刷版が形成される。

40

また印刷面に所定の印刷パターンを有するフレキソ印刷版を形成する場合は、当該印刷パターンに対応したネガまたはポジフィルムを重ねて紫外線を照射するか、もしくはレーザー光の走査により直接に印刷パターンに対応させて紫外線を照射することで画線部を選択的に硬化させる。

【0046】

次いで、例えばn-ヘキサン、灯油、ベンゼン、トルエン、トリクレン、パークレン、クロロセン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の有機溶剤や界面活性剤水溶

50

液等を現像剤として用いて現像して非画線部を除去し、乾燥させ、さらに必要に応じて後露光することで、印刷面に所定の印刷パターンが形成されたフレキシ印刷版が形成される。

【0047】

液晶配向膜の製造方法

本発明の液晶配向膜の製造方法は、本発明の製造方法によって製造されたフレキシ印刷版を用いて、フレキシ印刷によって液晶配向膜を形成することを特徴とする。

例えばソーダライムガラス基板等の透明基板の片面に、所定のマトリクスパターン等に対応した透明電極層を形成した上に、本発明の製造方法によって製造されたフレキシ印刷版を用いたフレキシ印刷により液晶配向膜が形成される。

10

【0048】

次いで、かかる液晶配向膜が形成された透明基板を2枚用意し、それぞれの、液晶配向膜を形成した面を向い合わせるとともに、透明電極層を位置合わせした状態で、間に液晶材料を挟み込んで互いに固定して積層体を形成し、さらに必要に応じて積層体の両外側に偏光板を配設することで液晶パネルが構成される。

【実施例】

【0049】

以下の実施例、比較例の処理、および測定を、特記した以外は温度23の条件で実施した。

実施例1

20

両末端水酸基ブタジエンオリゴマと低分子量成分を含む原料オリゴマ(数平均分子量 $M_n = 3000$)100質量部に、イソプロパノール(IPA)250質量部を加えて1時間かく拌し、次いで2時間静置して上澄み液を分離させたのち、分離した上澄み液をデカンテーション処理によって除去する一連の操作を2回繰り返すことで、低分子量成分が除去された両末端水酸基ブタジエンオリゴマを得た。

【0050】

次いで上澄み液を除去後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマを、かく拌下、80に加温しながら減圧して、残留した溶剤を除去した。

減圧処理前後の質量の差から、減圧処理前の両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に残留していた溶剤量を求めたところ12質量%であった。

30

次いで減圧処理後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマの分子量分布を、高速GPC装置〔東ソー(株)製のHLC(登録商標)-8320GPC〕を用いて測定した。また未処理の原料オリゴマについても同条件で分子量分布を測定した。測定の条件は、カラム:TSKgel_{HH}R、移動相:THF、標準物質:ポリスチレンとした。

【0051】

原料オリゴマの測定結果を図1、処理後の両末端水酸基ブタジエンオリゴマの測定結果を図2に示す。

図1、図2より、いずれも加熱を伴わない溶剤とのかく拌、静置による分離、およびデカンテーション処理の各工程を経ることにより、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの分子量等を変動させることなしに、低分子量成分のみを高率で良好に除去できることが確認された。

40

【0052】

すなわち、図1、図2から、それぞれ数平均分子量 $M_n = 1200$ 以下の低分子量成分のピーク面積比率を求め、両ピーク面積比率から、低分子量成分の除去率を求めたところ100%であった。

また図2から、低分子量成分と両末端水酸基ブタジエンオリゴマのピーク面積比率を求めたところ低分子量成分は0%、両末端水酸基ブタジエンオリゴマ(主成分)は100%であった。

【0053】

さらに図1、図2の、両末端水酸基ブタジエンオリゴマのピークを比較したところ両者

50

に変化はなく、低分子量成分を除去する処理によって両末端水酸基ブタジエンオリゴマの分子量等には変動がないことが確認された。

実施例 2

溶剤としてメチルエチルケトン (M E K) を同量使用したこと以外は実施例 1 と同じ工程を経て、原料オリゴマを処理して両末端水酸基ブタジエンオリゴマを得た。

【 0 0 5 4 】

各工程のうち減圧処理前後の質量の差から、減圧処理前の両末端水酸基ブタジエンオリゴマ中に残留していた溶剂量を求めたところ 2 8 質量%であった。

また高速 G P C 装置を用いて、実施例 1 と同条件で分子量分布を測定した結果から低分子量成分の除去率を求めたところ 8 3 % で、かつ低分子量成分と両末端水酸基ブタジエンオリゴマのピーク面積比率は、低分子量成分が 1 % 、両末端水酸基ブタジエンオリゴマ (主成分) が 9 9 % であった。

10

【 0 0 5 5 】

さらに両末端水酸基ブタジエンオリゴマのピークを比較したところ両者に変化はなく、低分子量成分を除去する処理によって両末端水酸基ブタジエンオリゴマの分子量等には変動がないことが確認された。

比較例 1

溶剤としてテトラヒドロフラン (T H F) を同量使用したこと以外は実施例 1 と同じ工程を経て、原料オリゴマを処理して両末端水酸基ブタジエンオリゴマを得ようとしたが、両末端水酸基ブタジエンオリゴマが溶解してしまい、静置による分離ができなかったため、その後の試験を断念した。

20

【 0 0 5 6 】

比較例 2

未処理の原料オリゴマをそのまま使用した。

高速 G P C 装置を用いて、実施例 1 と同条件で分子量分布を測定した結果から低分子量成分の除去率を求めたところ 0 % で、かつ低分子量成分と両末端水酸基ブタジエンオリゴマのピーク面積比率は、低分子量成分が 6 % 、両末端水酸基ブタジエンオリゴマ (主成分) が 9 4 % であった。

【 0 0 5 7 】

プレポリマの合成

実施例 1 、 2 の両末端水酸基ブタジエンオリゴマ、または比較例 2 の原料オリゴマを、まず T D I (2 , 6 - T D I と 2 , 4 - T D I の混合物) と反応させ、次いで 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートを加えて反応させて、 1 , 2 - ブタジエン構造を有し、かつ末端にエチレン性二重結合を有する、数平均分子量 $M_n = 15000$ のプレポリマを合成した。

30

【 0 0 5 8 】

各成分の配合割合は、両末端水酸基ブタジエンオリゴマの水酸基の当量と、ジイソシアナートのジイソシアナート基の当量とが 1 : 2 となるように設定した。またエチレン性二重結合と活性水素基とを含む化合物の配合割合は、両末端水酸基ブタジエンオリゴマとジイソシアナートの反応生成物の末端イソシアナート基の当量と、活性水素基の当量とが略等しくなるように設定した。

40

【 0 0 5 9 】

感光性樹脂組成物の調製

合成したプレポリマ 1 0 0 質量部に、エチレン性不飽和単量体としてのラウリルメタクリレート、 1 , 3 - ブタンジオールジメタクリレート、およびポリプロピレングリコールジメタクリレートを計 5 0 質量部、ならびに光重合開始剤としてのベンゾインイソブチルエーテルを 2 . 3 質量部配合して感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 0 6 0 】

硬化サンプル

調製した感光性樹脂組成物を、 2 m m の間隔を隔てて平行に保持した 2 枚の透明平板の

50

間に挟み、透明平板を通して紫外線を照射して感光性樹脂組成物を光重合反応させて、厚み 2 mm の平板状の硬化サンプルを作製し、下記の各特性を測定した。

(50%モジュラス)

作製した硬化サンプルを打ち抜いてダンベル状試験片を作製し、当該ダンベル状試験片を用いて、日本工業規格 JIS K 6251:2010「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」所載の測定方法に則って引張試験をして、50%モジュラス(MPa)を求めた。

【0061】

(ショア A 硬さ)

作製した硬化サンプルのショア A 硬さ(タイプ A デュロメータ硬さ)を、日本工業規格 JIS K 6253-3:2006「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 硬さの求め方 - 第 3 部:デュロメータ硬さ」所載の測定方法に則って測定した。

(膨潤率)

作製した硬化サンプルの質量を測定したのち、液温を 23 に保持した N - メチル - 2 - ピロリドンに 24 時間浸漬し、引き上げて再び質量を測定した。そして式(1)：

【0062】

【数 1】

数 1

$$\text{膨潤率(\%)} = \frac{(\text{浸漬後の質量}) - (\text{浸漬前の質量})}{(\text{浸漬前の質量})} \times 100 \quad (1)$$

【0063】

により膨潤率(%)を求めた。硬化サンプルの膨潤率が小さいほど、同じ感光性樹脂組成物を用いて作製したフレキソ印刷版は、膨潤による強度の低下が小さく、短期間で摩耗しにくいといえる。

(低分子量成分の染み出し)

作製した硬化サンプルを、液温を 23 に保持した、液晶配向膜用のインクのモデルとしての n - ヘキサンに 4 時間浸漬したのち引き上げて、n - ヘキサン中に染み出した低分子量成分の濃度(%)を、ガスクロマトグラフ質量分析計〔(株)島津製作所製の GCMS - QP2010 SE〕を用いて測定した。

【0064】

硬化サンプルから n - ヘキサン中に染み出した低分子量成分の濃度が小さいほど、同じ感光性樹脂組成物を用いて作製したフレキソ印刷版は、低分子量成分のインキ中への染み出しによるインキの組成変化を生じにくいといえる。

フレキソ印刷版

硬化サンプルの作製に使用したのと同じ感光性樹脂組成物を、2 mm の間隔を隔てて平行に保持した補強シート〔PETシート、厚み 0.35 mm〕と粗面化シート〔大倉工業(株)製のシルクロン(登録商標)、算術平均粗さ Ra: 1.0 ~ 1.5 μm〕との間に層状に挟んだ状態で、紫外線を照射して光重合させたのち粗面化シートを剥離することによって、片面(印刷面)が粗面化された、液晶配向膜印刷用のシート状のフレキソ印刷版を作製した。

【0065】

印刷品質

作製したフレキソ印刷版を、フレキソ印刷機〔ナカテクノ(株)製の形式 G2〕に、アニロックスロール #400 とともに組み込み、かかるフレキソ印刷機を用いて、片面に所定のマトリクスパターン等に対応した透明電極層(クロム蒸着膜)を形成したガラス基板の当該片面上に、液晶配向膜用のインクをフレキソ印刷したのち、乾燥させて液晶配向膜を形成する作業を 1 万回連続して実施した。

【0066】

そして形成した液晶配向膜に厚みのムラやピンホールが生じたか否かを目視にて観察し

10

20

30

40

50

て、下記の基準で、印刷品質の良否を評価した。

：1枚目から1万枚目まで、液晶配向膜に厚みのムラやピンホールは見られなかった。

。 : 1枚目から液晶配向膜に厚みのムラやピンホールが見られたが、150枚目までの間に解消された。

【0067】

×：1枚目から液晶配向膜に厚みのムラやピンホールが見られ、150枚目を過ぎてても解消されなかった。

フレキシソ印刷版の摩耗

1万枚の連続印刷後もフレキシソ印刷版から残ったインキを除去し、乾燥させて質量を求めた。そして式(2)：

【0068】

【数2】

数2

$$\text{減少率(\%)} = \frac{(\text{印刷後の質量}) - (\text{印刷前の質量})}{(\text{印刷前の質量})} \times 100 \quad (2)$$

【0069】

により、連続印刷前の質量からの、摩耗による質量の減少率(%)を求めて、下記の基準で、フレキシソ印刷版の耐摩耗性を評価した。

：減少率は0.05%以下であった。

：減少率は0.05%を超え、0.10%以下であった。

×：減少率は0.10%を超えていた。

【0070】

総合評価

印刷品質試験、およびフレキシソ印刷版の耐摩耗性の2つの評価結果をもとに、下記の基準で、フレキシソ印刷版を総合評価した。

：両方とも であった。

： と 、または両方とも であった。

【0071】

×：どちらか一方が×、または両方とも×であった。

以上の結果を表1に示す。

【0072】

10

20

30

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
溶剤	種類	IPA	MEK	THF	—
	残留率(%)	12	28	—	—
低分子量成分	除去率(%)	100	83	—	0
ピーク 面積比率(%)	低分子量成分	0	1	—	6
	主成分	100	99	—	94
硬化サンプル	50%モジュラス (MPa)	0.9	0.9	—	0.9
	ショアA硬さ	40	40	—	40
	膨潤率(%)	9.0	9.5	—	10.3
	染み出し濃度(%)	0.005	0.002	—	0.02
フレキシ 印刷版	印刷品質	◎	○	—	×
	耐摩耗性	◎	○	—	×
	総合評価	◎	○	—	×

10

【 0 0 7 3 】

表 1 の実施例 1、2、比較例 2 の結果より、いずれも加熱を伴わない溶剤とのかく拌、
静置による分離、およびデカンテーション処理の各工程を経ることにより、主成分である
両末端水酸基ブタジエンオリゴマの分子量等を変動させることなしに、原料オリゴマ中に
含まれる低分子量成分のみを、高率で良好に除去できることが判った。

20

ただし実施例 1、2、比較例 1 の結果より、上記の各工程を経て、両末端水酸基ブタジ
エンオリゴマ中から低分子量成分のみを除去するためには当該両末端水酸基ブタジエンオ
リゴマ、および低分子量成分に対して適度な溶解性の差を持つ溶剤を選定するのが好まし
いことが判った。

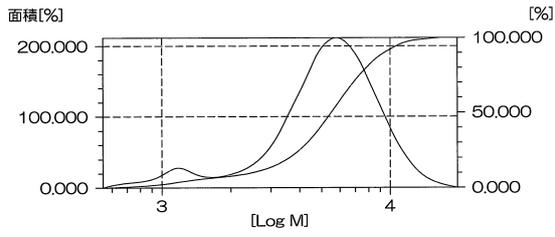
【 0 0 7 4 】

さらに低分子量成分を除去した両末端水酸基ブタジエンオリゴマを用いることで、所定
の印刷特性を有する上、形成する液晶配向膜に影響を及ぼしたり、それ自体が早期に摩耗
したりしないフレキシ印刷版を形成できることが判った。

30

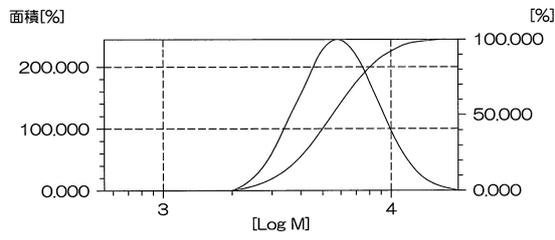
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

図2



フロントページの続き

- (72)発明者 田所 信彦
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
- (72)発明者 窪田 匠志
千葉県佐倉市太田2071 ナカンテクノ株式会社内
- (72)発明者 森 康広
千葉県佐倉市太田2071 ナカンテクノ株式会社内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平01-146920(JP,A)
特開2002-196479(JP,A)
特開平01-225673(JP,A)
特開平01-146911(JP,A)
特開昭50-005483(JP,A)
米国特許第03919281(US,A)
特開2009-235296(JP,A)
米国特許第4767804(US,A)
米国特許第4442039(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 8/50
B41N 1/00 - 1/24
C08F 36/00 - 36/22
C08G 18/00 - 18/87
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)