

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09D 11/00

(45) 공고일자 1996년08월30일
(11) 공고번호 특 1996-0011718

(21) 출원번호	특 1992-0011923	(65) 공개번호	특 1993-0002458
(22) 출원일자	1992년07월04일	(43) 공개일자	1993년02월23일
(30) 우선권 주장	91-189596 1991년07월04일 일본(JP) 91-319647 1991년11월08일 일본(JP) 티이디이케이 가부시기가이샤 사토 히로시 일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 1쵸메 13-1		

(72) 발명자 히토미 요스케
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 1쵸메 13-1 티이디이케이 가부시기가이
샤나이
우로오카 마리
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 1쵸메 13-1 티이디이케이 가부시기가이
샤
토쿠다 후미노리
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 1쵸메 13-1 티이디이케이 가부시기가이
샤
(74) 대리인 신중훈

심사관 : 장성균 (책자공보 제4617호)

(54) 난접착성 플라스틱기체용 인쇄잉크, 동 기체의 인쇄물 및 동기체예의 인쇄방법

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

난접착성 플라스틱기체용 인쇄잉크, 동 기체의 인쇄물 및 동기체예의 인쇄방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 난접착성 플라스틱기체, 특히 폴리옥시메틸렌 또는 폴리프로필렌제품에서 인쇄기술에 관한 것이다. 예를 들면 플로피디스크의 헤드윈도개폐용 셔터를 폴리옥시메틸렌 또는 폴리프로필렌으로 제작하는 경우에 셔터의 표면에 필요한 인쇄를 행할 때에 본 발명의 기술을 응용할 수 있다.

폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리옥시메틸렌(ROM=폴리아세탈), 폴리카보네이트(PC), ABS 등의 플라스틱제품의 광범위한 용도에서 사용되고 있다. 이들 플라스틱제품에는 그 용도에 따라서 스크린 인쇄, 잉크방망이 인쇄, 패드인쇄, 그밖의 인쇄수법으로 각종 인쇄가 실시된다.

플라스틱제품에의 인쇄에서는, 열경화성 또는 열가소성의 잉크를 경화 또는 건조할 때의 열, 잉크의 용제 등에 의한 플라스틱제품으로의 악영향이 발생한다. 또 열경화형 잉크의 경우, 인쇄후 경화될 때까지 오랜 시간을 요하기 때문에, 전체의 제조공정이 열경화공정에 요하는 시간에 따라서 크게 제약된다. 이들의 문제점을 해결하기 위하여, 인쇄후 순시에 경화가 완료하는 자외선경화형 잉크에 의한 인쇄가 광범위하게 행해지고 있다.

그러나, 상기한 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌제품은, 비교적 염가이며, 물성 및 성형성이 양호하기 때문에, 많은 용도(예를 들면 플로피디스크의 헤드윈도 개폐용셔터 등)에 사용되고 있음에도 불구하고, 표면활성이 낮기 때문에 잉크와의 접착성이 낮고, 자외선경화형 잉크에서는 실용할만한 접착강도를 얻을 수 없어, 자외선경화형 잉크에 의한 인쇄는 절망시되고 있다. 따라서, 현재 인쇄를 필요로 하는 경우에는 2액형(주제와 경화제로 이루어짐)의 열경화성잉크가 사용되고 있으나, 양산성이 결여되고, 또 그나마 다행히 인쇄할 수 있는 정도의 상황에 있고, 혹은 자외선경화형 잉크에 의한 인쇄가 필요한 경우에는, 다른 소재로의 변경을 어쩔수 없이 하게 되어 왔다.

따라서 본 발명의 목적은, 자외선경화형 잉크에 의한 난접착성 플라스틱기체, 특히 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌으로부터 선택한 기체를 가진 제품예의 인쇄접착강도를 대폭으로 향상하는 것이다.

본 발명은, 자외선경화형 잉크에 이소시아네이트화합물을 첨가함으로써, 난접착성 플라스틱기체, 특히 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌으로부터 선택한 기체의 표면에는 잉크접착강도를 대폭으로 향상

시킨다. 더욱 바람직하게는 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌으로부터 선택한 기체의 표면을 코로나 방전처리, 단파장자외선조사 또는 전자선조사를 행하여 더욱 접착강도를 향상시킨다.

본 발명에 따라서 미소시아네이트화합물을 첨가해야 할 자외선 경화형잉크는 일반적으로 광중합성 올리고머(프리폴리머), 광중합성 모노머(반응성희석제), 광개시제, 광개시보조제, 착색제(안료 등), 그 밖의 첨가제 등의 성분으로 구성된 것을 사용할 수 있다. 광중합성 올리고머는 아크릴로일기 등의 비닐계 관능기를 1개 내지 여러개 가진 올리고머로서, 자외선조사에 의해 중합해서 폴리머가 된다. 본 발명에 있어서는 에폭시아크릴레이트, 에폭시화올리아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 불포화폴리에스테르, 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트, 비닐/아크릴레이트, 폴리엔/티올, 실리콘아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리스티릴에틸메타크릴레이트로부터 선택된 적어도 1종을 사용할 수 있다. 광중합성 모노머는 일반적으로 저분자량, 저점도이며, 반응성·용해성이 큰 것이 많다. 본 발명에 있어서는 아크릴로일기 또는 메타아크릴로일기를 1분자당 1개 가진 단일관능크릴레이트(메타크릴레이트), 2개 이상가진 다관능성 아크릴레이트의 1종 이상을 사용할 수 있다. 광개시제로서는, 광개시제분자 자체가 분자개열에서 래디컬을 생성하는 분자내 결합계열형, 또는 광개시제가 수소공여체와 복합체를 만들고, 수소원자가 개시제분자로 분자간이동해서 래디컬을 만드는 분자간 수소인발형의 어느 것을 사용해도 된다. 광개시보조제로서는 그 차체는 자외선조사에 의해 활성화는 하지 않으나, 광개시제와 병용하면 광개시제 단독사용보다 개시반응이 촉진되고, 경화반응을 효율적으로 하는 것이다. 또한, 자외선경화형 조성물에 관해서는 예를 들면 가토키요시(加藤清視)저 「자외선경화시스템」(주) 종합기술센터 발행등의 문헌을 참조하기 바란다. 자외선 경화형 잉크속의 자외선경화형 수지의 바람직한 함유량은 20~60중량%이다.

본 발명에서 사용하는 미소시아네이트화합물은 MDI(4, 4'-디페닐메탄디아소시아네이트), TDI(톨루일렌 디이소시아네이트), HDI(헥사메틸렌 디이소시아네이트), IPDI(이소프로필렌 디이소시아네이트), XDI(크실릴렌 디이소시아네이트) 등의 2개 이상의 미소시아네이트기를 가진 폴리미소시아네이트화합물의 1종 이상을 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서의 이와 같은 미소시아네이트화합물의 첨가량은 자외선경화형 잉크 100중량부에 대해서 0.5~35중량부 특히 3~25중량부로 하는 것이 바람직하다. 필요이상의 첨가는 인쇄성의 악화, 경화도의 악화를 초래한다. 미소시아네이트의 함유량을 이 범위로 하므로써 보다 한층 양호한 접착강도, 인쇄성 및 경화도를 얻을 수 있다.

본 발명에 사용하는 난점착성플라스틱기체, 특히 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌으로부터 선택된 재는 100% 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌으로도 충분히 효과를 얻을 수 있으나, 또 접착강도향상을 위하여 필요한 첨가제를 더해도 된다.

본 발명에 사용하는 난점착성 플라스틱, 특히 폴리옥시메틸렌 또는 폴리프로필렌제품에는 필요에 따라서 코로나방전처리, 단파장자외선 조사처리, 또는 전자선조사 처리 등의 표면활성화처리를 전처리로서 실시함으로써 보다 한층 강력한 접착강도를 얻을 수 있다. 이때 표면활성의 처리후의 표면의 젖음성은, 예를 들면, 젖음지수표준액(와코순야쿠코교 가부시기가이샤제) 혹은 순수에 의한 접촉각의 측정에 의해 확인할 수 있다. 이들의 젖음성을 판정하는 값은 표면조도에 따라서는 변화하나, 본 발명에 있어서는 젖음지수에서 폴리옥시메틸렌의 경우 약 54dyne/Cm 이상, 순수에 의한 접촉각에서는 70° 이하가 되는 것이 바람직하다. 또, 폴리프로필렌의 경우 37dyne/Cm 이상이 되는 것이 바람직하다.

이하에 본 발명의 구체적 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[실시예 1]

자외선경화형 잉크 A(에폭시아크릴레이트 올리고머/다관능성 아크릴레이트/광개시제/컬러페이스트/안료=45/30/3/12/10) 100중량부에 대해서 미소시아네이트 화합물 a(지방족 HDI계 화합물)를 5중량부 첨가하여 충분히 혼합한 후, 270메시의 스크린에 의해 폴리옥시메틸렌 시험편에 소정의 스크린 인쇄를 행하고, 365nm의 파장의 자외선강도가 400mW/Cm² 인 자외선조사장치에 의해 2초간 조사를 행하여 인쇄를 경화시켜 샘플을 얻었다.

[실시예 2]

미소시아네이트 화합물 a의 첨가량을 10중량부로한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 3]

미소시아네이트 화합물 a인 첨가량을 20중량부로한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[비교예 1]

미소시아네이트 화합물 a의 첨가량을 40중량부로한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[비교예 2]

미소시아네이트 화합물을 첨가하지 않은 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 4]

인쇄직전에 폴리옥시메틸렌 시험편의 표면에 코로나방전처리(600W, 처리시의 시험편의 속도 25m/min)를 실시한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다. 처리표면의 젖음지수는 약 54dyne/Cm 이상이었다. 또한 처리전의 값은 약 45dyne/Cm 이었다.

[실시예 5]

인쇄직전에 폴리옥시메틸렌 시험편의 표면에 단파장자외선처리(파장 254nm 600mW/Cm², 3초간)를 실시한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다. 처리표면의 젖음지수는 약 54dyne/Cm 이상이었다.

[실시예 6]

인쇄직전에 폴리옥시메틸렌 시험편의 표면에 전자선조사처리(3Mrad, 처리시의 시험편의 속도 50m/min)를 실시한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다. 처리표면의 젖음지수는 약 54dyne/Cm 이상이었다.

[실시예 7]

잉크를 자외선 경화형 잉크 B(폴리에스테르아크릴레이트 올리고머/다관능성 메타크릴레이트/광개시제, 컬러페이스트/안료=50/25/3/12/10)으로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 8]

이소시아네이트 화합물 a의 첨가량을 10중량부로한 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 9]

이소시아네이트 화합물 a의 첨가량을 20중량부로한 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 10]

이소시아네이트 화합물 a를 이소시아네이트 화합물 b(TDI 계 환상트리머화합물)로 변경한 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 11]

이소시아네이트 화합물 b의 첨가량을 10중량부로한 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 12]

이소시아네이트 화합물 b의 첨가량을 20중량부로한 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 13]

잉크 A의 대신에 자외선경화형 잉크 C(폴리에스테르아크릴레이트 올리고머 30/다관능성 메타크릴레이트 37/아크릴수지 16/반응개시제 5/안료 3/메탈렌크로라이드 5)로 하고, 이소시아네이트 화합물 a의 대신에 XDI를 20중량% 첨가한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다.

[실시예 14]

인쇄직전에 폴리프로필렌 시험편의 표면에 코로나방전처리(600W, 처리시의 시험편의 속도 25m/min)를 실시한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다. 처리표면의 젖음지수는 약 37dyne/Cm 이었다. 또한 처리전의 약 31dyne/Cm이었다.

[실시예 15]

인쇄직전에 폴리프로필렌 시험편의 표면에 단파장 자외선조사처리(파장 254nm, 600mW/cm², 3초간)를 실시한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다. 처리표면의 젖음지수는 약 39dyne/Cm 이었다.

[실시예 16]

인쇄직전에 폴리프로필렌 시험편의 표면에 전자선조사처리(3Mrad, 처리시의 시험편의 속도 50m/min)를 실시한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 샘플을 얻었다. 처리표면의 젖음지수는 약 40dyne/Cm이었다.

이상의 실시예 1~12, 실시예 13~16 및 비교예 1~2에서 얻은 샘플의 셀로 판테이프에 의한 박리테스트, 동 크로스컷박리테스트 및 자외선경화 후의 경화도(래킹=끈적거림)의 평가결과를 표 1에 표시한다. 또한, 테이프박리테스트는 시험편상의 인쇄부에 셀로판 테이프를 붙이고, 그 위로부터 잘 문지르고 시험편에 밀착시킨 후 단번에 테이프를 벗겨서 인쇄의 박리상태를 조사하여, ○(박리하지 않음), △(약리 박리), ×(명백화한 박리있음)로 판정했다. 크로스컷박리테스트는 커터를 사용해서 인쇄부에 1mm각의 바둑판눈금형상의 홈을 낸 후, 테이프박리테스트와 마찬가지로 시험을 행하고 동일기준에서 평가했다. 어느 평가도 자외선경화 후 3일후(72시간 후)에 행하였다. 또 경화도의 평가는 자외선경화 직후에 손가락을 대보고 끈적거림정도를 ○(끈적거리지 않음), △(약간 끈적거림), ×(끈적거림)로 판정했다.

[표 1]

	잉크 조성	전처리	박리	크로스컷트	경화도
잉크 A/이소시아네이트 화합물 a					
실시예 1	=100/5	없음	○	△	○
2	=100/10	없음	○	△	○
3	=100/20	없음	○	○	△
잉크 A/이소시아네이트 화합물 a					
비교예 1	=100/40	없음	○	○	×
2	=100/0	없음	×	×	○
잉크 A/이소시아네이트 화합물 a					
실시예 4	=100/5	코로나	○	○	○
5	=100/5	자외선	○	○	○
6	=100/5	전자선	○	○	○
잉크 B/이소시아네이트 화합물 a					
7	=100/5	없음	○	△	○
8	=100/10	없음	○	△	○
9	=100/20	없음	○	△	△
잉크 B/이소시아네이트 화합물 b					
10	=100/5	없음	○	○	○
11	=100/10	없음	○	○	○
12	=100/20	없음	○	△	△
잉크 C/이소시아네이트 화합물 c					
13	=100/20	없음	○	○	○
잉크 A/이소시아네이트 화합물 a					
14	=100/5	코로나	○	○	○
15	=100/5	자외선	○	○	○
16	=100/5	전자선	○	○	○

표로부터 명백한 바와 같이, 이소시아네이트를 첨가한 자외선 경화형 잉크는 무첨가인 것에 비해서 접착강도가 각별히 높다. 코로나방전처리 등의 전처리를 행하면 접착강도는 더욱 개선된다. 그러나 이소시아네이트가 지나치게 많으면 경화가 불충분하게 된다.

이상과 같이 본 발명에 의하면 자외선경화형 잉크를 사용해서 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌 등의 난접착성 플라스틱성 제품의 양호한 인쇄가 가능하게 되고, 양산성을 높이고, 종래와 같은 열경화제 잉크를 이용함에 따른 결점을 회피할 수 있고, 또 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌제품의 뛰어난 특징을 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

자외선경화형 잉크 100중량부당 이소시아네이트 화합물 0.5~35중량부를 첨가한 것을 특징으로 하는, 난접착성 플라스틱기체상에 인쇄를 행하기 위한 인쇄잉크.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기체가 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 인쇄잉크.

청구항 3

제1항의 인쇄잉크를 이용하여 인쇄한 인쇄물.

청구항 4

제1항의 인쇄잉크를 사용하여, 난접착성 플라스틱기체상에 문자·도형을 인쇄하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기체에 코로나방전처리, 단파장자외선조사, 또는 전자선조사의 전처리를 행하는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기의 기체가 폴리옥시메틸렌 및 폴리프로필렌에서 선택된 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.