

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3957085号
(P3957085)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int.C1.

F 1

C09D 163/00	(2006.01)	C09D 163/00
C08G 59/14	(2006.01)	C08G 59/14
C08L 63/00	(2006.01)	C08L 63/00
C08L 77/00	(2006.01)	C08L 77/00

A

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-536219
 (86) (22) 出願日 平成9年3月27日(1997.3.27)
 (65) 公表番号 特表2000-508362(P2000-508362A)
 (43) 公表日 平成12年7月4日(2000.7.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1997/004466
 (87) 國際公開番号 WO1997/038022
 (87) 國際公開日 平成9年10月16日(1997.10.16)
 審査請求日 平成16年3月29日(2004.3.29)
 (31) 優先権主張番号 08/636,298
 (32) 優先日 平成8年4月23日(1996.4.23)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 594151564
 ヘンケル・コーポレーション
 アメリカ合衆国 19406ペンシルベニア
 州ガルフ・ミルズ、ルネッサンス・ブル
 バード2500番
 (74) 代理人 100094145
 弁理士 小野 由己男
 (72) 発明者 ドーンズ, ミグエル, イー.
 アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 19
 440, ハットフィールド, ジーン ドラ
 イヴ 2673,
 (72) 発明者 ミラー, テレサ, エム.
 アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 19
 470, セントピータース, ピー. オー.
 ボックス 97,

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線硬化性の流動性修飾剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射性硬化コーティングの調製に有用な放射線硬化用組成物であって、エポキシ成分と、エチレン性不飽和カルボン酸またはその反応性誘導体を含む酸成分とを、重合脂肪酸をベースとするポリアミドの存在下反応してできる生成物を含む前記放射線硬化用組成物を生地に塗布し、前記放射線硬化用組成物を硬化するために前記放射線硬化用組成物を放射線に曝すことを含む、生地のコーティング方法。

【請求項2】

放射線硬化性コーティングの調製に有用な放射線硬化用組成物であって、(a)エポキシ成分と、エチレン性不飽和カルボン酸またはその反応性誘導体を含む酸成分との反応生成物と、(b)重合脂肪酸に基づくポリアミドと、の混合物を含む前記放射線硬化用組成物を生地に塗布し、前記放射線硬化用組成物を硬化するために前記放射線硬化用組成物を放射線に曝すことを含む、生地のコーティング方法。

10

【発明の詳細な説明】

関連出願へのクロスレファレンス

本出願は、1996年4月8日にファイルされた米国出願(AttorneyDocket No.M5809FPD/COIN、Miguel Dones及びTheresa Millerによる”_放射線硬化性の流動性修飾剤”)の一部継続出願であり、その開示はここにレファレンスとして取り込まれる。

発明の分野

本発明は放射線硬化性組成物に関し、その様な組成物を調製し使用する方法に関する。

20

発明の背景

放射線硬化性コーティング及び印刷インクを生成するためにアクリル樹脂を使用することは、一般的に "Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering" 11巻、204-205頁(John Wiley & Sons社、N.Y.、N.Y.、1988年)に記述されている。モノアクリル酸を含む低分子量アクリル酸が、通常溶媒なしに液体として塗布されるコーティングの粘度を調節するために必要とされることが開示されている。

発明の要約

本発明は、エポキシ成分とエチレン性不飽和カルボン酸またはその反応性誘導体を含む酸成分とを、重合脂肪酸をベースとするポリアミドの存在下反応された反応生成物を含む放射線硬化コーティングの調製に有用である組成物に関する。ポリアミドは典型的には、数平均分子量が約10,000g/モルよりも小さい。本発明は、(a)エポキシ成分とエチレン性不飽和カルボン酸またはその反応性誘導体を含む酸成分との反応生成物と、(b)重合脂肪酸に基づくポリアミドとの混合物にも関する。本発明は上述のような組成物と反応性希釈剤とを含む重合可能な組成物に関する。本発明はまた、上述した反応生成物を含む組成物を生地に塗布すること及び前述の組成物を硬化するために放射線に前述の組成物を曝すことを含む、生地のコーティング方法に関する。

発明の詳細な説明

有用なエポキシドとしては、エポキシ化した不飽和ポリエステル、好ましくは分子あたり1より大きい平均数のエポキシド基を含むものと同様に、多価フェノール及び多価アルコールの両者のグリシジルエーテル、エポキシ化した脂肪酸または乾燥油酸、エポキシ化したジオレフィン、エポキシ化した二不飽和酸のエステル等が挙げられる。好ましいエポキシ成分の平均エポキシ官能基数は約1.5よりも大きく、典型的には約2から約8となるであろう。ある実施例では、エポキシ成分は主としてジエポキシドを含み、エポキシ成分のエポキシ官能性は典型的には約1.8から約2.4のさまざまである。別の実施形態では、エポキシ成分は主として高級エポキシド(例えばエポキシ化した亜麻仁油)を含み、エポキシ成分のエポキシ官能性は約2.6から約6のさまざまである。エポキシ樹脂が本質的にモノマー性またはある程度ポリマー化したものであるかどうかに依存して、好ましいエポキシ化合物は、約300から約600の分子量と、約150から約1,200の間のエポキシ等価量を持つであろう。

エポキシドの代表的例としては、ポリフェノールと(メチル)エピクロロヒドリンの縮合生成物が挙げられる。ポリフェノールに対しては、ビスフェノールA、2、2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ハロゲン化ビスフェノールA、レゾルシノール、テトラヒドロキシフェニルエタン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック及びビスフェノールFノボラック等が挙げられる。アルキレングリコール及びポリアルキレングリコールの様なポリオール、例えばエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びビスフェノールのアルキレンオキシド付化物と(メチル)エピクロロヒドリンから得られるアルコールエーテルタイプのエポキシ化合物；ジアミノジフェニルメタン、ジアミノフェニルスルfonyl及びp-アミノフェノールのようなアニリンと(メチル)エピクロロヒドリンから得られるグリシジルアミン；フタル酸無水物及びテトラヒドロまたはヘキサヒドロフタル酸無水物のような酸無水物に基づくグリシジルエステル；及び3、4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル及び3、4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボン酸のような脂環式エポキシド等もまた挙げられる。

多価フェノールのグリシジルポリエーテルは、多価フェノールと、エピハロヒドリンまたはグリセロールジハロヒドリン及びハロヒドリンのハロゲンと結合する十分量の苛性アルカリとの反応から作られる。多価アルコールのグリシジルエーテルは、少なくとも約2モルのエピハロヒドリンと1モルのエチレングリコール、ペンタエリスリトール等のような多価アルコールとを反応させさらに脱ハロゲン化水素により作られる。

アルコールまたはフェノール及びエピハロヒドリンから作られるポリエポキシドに加えて

10

20

20

30

40

40

50

、既知の過酸法により作られるポリエポキシドもまた好適である。不飽和エステル、ポリエステル、ジオレフィン等のエポキシドは、不飽和化合物と過酸を反応させることにより得ることができる。過酸法によるポリエポキシドの調製については、種々の雑誌及び特許に記述されており、ジまたはトリ不飽和乾燥油或いは乾燥油酸、エステル及びポリエステルと同様にブタジエン、エチルリノール酸のような化合物はすべてポリエポキシドに転換されることができる。エポキシ化した乾燥油もまたよく知られていて、これらのポリエポキシドは、通常過酢酸または過ギ酸のような過酸と不飽和乾燥油とを米国特許第2,569,502号に従い反応させることにより調製される。

ある実施形態では、エポキシドは不飽和脂肪酸を含むエポキシ化したトリグリセリドである。エポキシ化したトリグリセリドは、野菜または動物由来の1以上のトリグリセリドのエポキシ化により製造してもよい。出発物質は飽和成分もまた含んでいてもよい。しかしながら、50から150、好ましくは85から115のヨウ素価を持つ脂肪酸グリセロールエステルのエポキシドが通常用いられる。例えば、2から10重量%のエポキシド酸素を含むエポキシ化トリグリセリドが好適である。このエポキシド酸素含量は、出発物質として比較的低ヨウ素価のトリグリセリドを用いてそれを完全にエポキシ化することにより、或いは高ヨウ素価のトリグリセリドを出発物質として用いてそれを部分的にのみエポキシ化することにより、確立することができる。これらのような生成物は以下の油脂（出発ヨウ素価の順位に従いリストすると）から製造することができる；牛の獣脂、バーム油、豚脂、ひまし油、落花生油、なたね油及び好ましくは綿実油、大豆油、鯨油、ひまわり油、亜麻仁油。典型的エポキシ化油の例としては、エポキシド価5.8から6.5のエポキシ化大豆油、エポキシド価5.6から6.6のエポキシ化ひまわり油、エポキシド価8.2から8.6のエポキシ化亜麻仁油及びエポキシド価6.3から6.7のエポキシ化鯨油などが挙げられる。

ポリエポキシドのさらなる例としては、ジエチレングリコールまたはジプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、例えば約2000までの分子量を持つポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、4、4'-イソプロピリデンジフェノールのジグリシジルエーテル、4、4'-メチレンジフェノールとエピクロロヒドリンとの縮合生成物及び4、4'-イソプロピリデンジフェノールとエピクロロヒドリンとの縮合生成物のようなエポキシノボラックス、カシューナッツ油のグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化不飽和ポリエステル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ジベンテンジオキシド、エポキシ化ポリブタジエン及び3、4-エポキシシクロヘキシリルメチル-3'、4'-エポキシシクロヘキサンカルボン酸のようなエポキシ化アルデヒド縮合物等が挙げられる。

特に好ましいエポキシドとしては、介在する脂肪族の橋により連結されている一対のフェノール基により組立てられている一群の化合物であるビスフェノールのグリシジルエーテルが挙げられる。どのようなビスフェノールを用いても良いが、ビスフェノールAとして普通に知られている化合物2、2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパンがより広く市販されていて好まれる。ポリグリシジルエーテルを使用することができるが、ジグリシジルエーテルが好まれる。分子量範囲約300から約600の液体ビスフェノールA-エピクロロヒドリン縮合物が特に好まれる。

酸成分はエチレン性不飽和酸を含む。特に好適なエチレン性不飽和モノカルボン酸はアルファ、ベータ不飽和モノ塩基酸である。その様なモノカルボン酸モノマーの例としては、アクリル酸、ベーターアクリロキシプロピオン酸、メタクリル酸、クロトン酸及びアルファ-クロロアクリル酸が挙げられる。好ましい例としてはアクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。酸成分としてはまた別のカルボン酸を含むことができる。ある実施形態では、酸成分は脂肪酸を、少量例えば全酸当量の約50%より少なく、より典型的には全酸当量の約20%より少なく含んでいる。脂肪酸は8から24の炭素原子を含む飽和及び/または不飽和脂肪族モノカルボン酸か或いは8から24の炭素原子を含む飽和または不飽和ヒドロキカルボン酸である。カルボン酸及び/またはヒドロキカルボン酸は天然及び/または合成由来のものであってもよい。好適なモノカルボン酸の例としては、カプリル酸、2-エチル

10

20

30

40

50

ヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリック酸、リノール酸、リノレン酸、エラエオステアリン酸、コンジュエネ脂肪酸、リシノール酸、アラキジン酸、ガドレイン酸、ベヘン酸、エルカ酸及びブラシジン酸、及び、例えば天然油脂の圧力加水分解、Roelen'soxo合成からアルデヒドの酸化或いは不飽和脂肪酸の二量化におけるモノマー分画等から得られる技術的混合物が挙げられる。特に好まれる実施形態では、脂肪酸は、やし油、パーム仁油、ひまわり油、セイヨウアブラナ油、なたね油、コエンドロ油及び牛の獸脂のような動物または植物由来の油脂の圧力加水分解後典型的に油化学で遭遇する技術的混合物の形で得られる脂肪酸の技術的混合物から由来する。しかしながら、脂肪酸は枝別れ脂肪酸残基、例えば2-エチルヘキサン酸、イソパルミチン酸またはイソステアリン酸の残基もまた含んでいてもよい。

好ましい脂肪酸は、天然資源、例えばパーム油、パーム仁油、やし油、なたね油（古い高エルカ酸植物または新しい低エルカ酸植物からの、別名、カノラ油）、ひまわり油（古い低オレイン植物または新しい高オレイン植物から）、ひまし油、大豆油、綿実油、落花生油、オリーブ油、オリーブ仁油、コエンドロ油、ひまし油、メドウフォーム油、カウルモオグラ油、茶実油、亜麻仁油、牛の獸脂、豚脂、魚油等から得られる混合物である。天然脂肪酸は典型的には脂肪酸混合物のトリグリセリドとして存在し、そこではすべての脂肪酸が偶数の炭素原子を持ち、重量で酸の主たる部分が約12から18の炭素原子を持ち、飽和しているか或いはモノ、ジまたはトリ-不飽和結合を持つ。

好ましいエポキシ樹脂、即ちビスフェノールから作られたものは分子あたり2個のエポキシ基を持つであろう。この様に、アクリルまたはメタクリル酸との反応生成物は、ポリエポキシドの主鎖とそれぞれ両末端メタクリレート基を持つエポキシメタクリレート化合物を含むであろう。従って、ジアクリル酸付化物を形成するアクリル酸の化学量論量は各2個のエポキシ基に対し2モルの酸となるであろう。しかしながら、実際、両方のエポキシをカバーするために必要な量より少し過剰の量を使用することが好まれる。それ故に、反応するアクリル酸の量は、2個のエポキシ基当たり典型的には約2.001モルから約2.1モルの間の酸であり、さらに典型的には約2.01及び2.05モルの間の酸である。

ある実施形態では、エポキシド及び酸の反応は重合脂肪酸をベースとするポリアミドの存在下起こる。他の実施形態では、ポリアミドは反応後反応生成物と混合される。もしポリアミドの融点が室温以上ならばポリアミドと反応生成物の混合物の生成を補助するために、反応生成物と混合する間か混合する前にポリアミドを融解することが好まれる。

ポリアミドは好ましくは約10,000グラム/モルより少ない数平均分子量を持つ。約90から約130のおおよその領域内で融解する低融点ポリアミド樹脂は、脂肪酸のポリマーと脂肪族ポリアミンとから調製してもよい。使用してもよいポリアミンの典型的なものとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1、4-ジアミノブタン、1、3-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、3-(N-イソプロピルアミン)-プロピルアミン、3、3'-イミノビスプロピルアミン等が挙げられる。これらの低融点ポリアミドの好ましいグループは重合脂肪酸とエチレンジアミンから由来し、室温で固体である。

好適のこの様なポリアミドは、VERSAMIDポリアミド樹脂、例えばVERSAMID335、750及び744の商標の下に入手可能であり、最高約10,000までの数平均分子量、好ましくは1000から4000の数平均分子量を持ち、約室温以下から190までの軟化点を持つ琥珀色の樹脂である。

好ましいポリアミドは、Henkel社から入手でき、アミン値が3、ポリスチレンスタンダードを用いたゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)により測定されたとき数平均分子量が1699であり、多分散性が1.90である、VERSAMID0335ポリアミドである。

この様なVERSAMIDポリアミド樹脂の調製はよく知られていて、ポリアミンの酸及び/または官能性を変える事により、粘度、分子量、及び樹脂分子に沿って配置されている活性アミノ基のレベル等の大きい多様性を得る事ができる。典型的には、ここで有用なVERSAMIDポリアミド樹脂は、0から25の、好ましくは0から10の、さらに好ましくは0から5のアミ

ン値と、約1から30ポアズの粘度(160で)と、5よりも小さい多分散性とを有する。ポリアミドのアミン値と数平均分子量は、米国特許4,652,492(Seinerら)に記述されているように測定することができ、その開示はここにレファレンスとして取り込まれる。

反応中存在してもまたは後で反応生成物と混合しても、ポリアミドは、エポキシドと酸成分及びポリアミドとを合わせた重量に基づいて約50重量%を超えない量で組成物に取り込まれる。好ましくは、約25重量%を超えない量が用いられ、約5から約15重量%の量が最も好まれる。

エポキシドと酸の間の反応は、広範囲の温度で、例えば約40から約150で、より典型的には約50から約130の温度で、好ましくは約90から約110の間の温度で、大気圧下、大気圧以下の圧力下、または大気圧以上の圧力下で；好ましくは不活性環境下で実施されることができる。エステル化は約5から約15の酸数が得られるまで続けられる。この反応は普通約8から約15時間行われる。生成物または反応剤の不完全なまたは好ましくない重合化を防ぐために、反応混合物にビニル阻害剤を加えることが有利である。好適のビニル重合阻害剤としては、*t*-ブチルカテコール、ヒドロキノン、2、5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル等が挙げられる。有利的には、反応試薬の全量に基づいて阻害剤は約0.005から約0.1重量%の濃度で反応混合物に含まれる。

エポキシド及び酸との間の反応は、触媒されないとき、ゆっくり進行し、例えばトリメチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリフェニルfosfin、トリブチルfosfin、トリブチルスチルビンの様な4級塩基；ナトリウムメチレート、ナトリウムブチレート、ナトリウムメトキシグリコレート等の様なアルコレート；テトラメチルアンモニウムプロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジル-トリメチルアンモニウムクロリド等のような4級化合物の様な好適の触媒を好ましく使用することにより促進することができる。その様な触媒は、全重量の試薬に基づき、少なくとも0.01%、好ましくは少なくとも0.1%であることが望ましい。

反応希釈剤として使用され、反応前または反応中反応混合物に加えられ、或いは反応後に加えられる好適なモノマーの典型的な例としては、エチレン性不飽和結合を持つビニルまたはビニリデンモノマーがあり、本発明の組成物と共に重合できる好適なモノマーの典型的な例としては、ステレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、アルファーメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニルの様なビニルエステル、飽和及び不飽和脂肪族の1塩基及び多塩基酸のモノビニルエステル、例えば以下の酸；プロピオン酸、イソ酪酸、カプロン酸、オレイン酸、ステアリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、コハク酸、マレイイン酸、フマル酸、イタコン酸、ヘキサヒドロ安息香酸、クエン酸、酒石酸のビニルエステル、上述の酸の対応するアリル、メタリル等のエステル、イタコン酸のメチル、エチル、ブチルエスチルの様なモノエステル及びジエステル；マレイイン酸ジエチル、マレイルテトラメチルジアミド、スマリルジニトリル、フマル酸ジメチルの様なマレイイン酸及びフマル酸のモノエステル、ジエステル、及びそれらのアミド及びニトリル化合物；トリアジン環に直接的または間接的に結合した少なくとも1個の共重合可能な不飽和基を有するシアヌル酸誘導体、例えばシアヌル酸ジアリルエチル、シアヌル酸トリアリル等、ビニルアリルエーテル、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテルの様なエーテル、クロレンド酸ジアリル、テトラクロロフタル酸ジアリル、テトラブロモフタル酸ジアリル、アクリル酸ジブロモプロパルジル、及び上述されたモノマーの部分的に可融性または可溶性重合可能なポリマー等が挙げられる。

本発明の反応生成物と上述されたタイプの1以上のモノマーを含む本発明の重合可能な組成物を調製するとき、モノマーの相対的量は広く変えることができる。しかしながら、一般的にはモノマーまたはモノマー群は組成物の約50重量%よりも少なく、典型的には約1から約30重量%の範囲で、さらに典型的には約5から約15重量%の範囲で使用される。

10

20

30

40

50

本発明の新しい誘導体は、単独または他のモノマーまたはポリマーとの混合物で、放射線のみにまたはベンゾイン、ベンゾインエーテル、及びMichler'sKetoneのようなラジカル発生触媒の存在下で曝すことにより、不融性の状態に硬化または変換することができる。フリーラジカル開始剤は、典型的には放射線硬化成分の約0.01から約20重量%存在する。有用な放射線の例としては、X線装置、van der Graaf装置のような電子加速装置、特に米国特許2,736,609に記述されているタイプの進行波線形加速装置、例えばコバルト60等のような天然及び合成放射活性物質により発生されるような紫外線及びイオン化放射線が挙げられる。組成物が早すぎる重合をしない事を確実にするために、フリーラジカル阻害剤を重合組成物に加えてもよい。好適の阻害剤の例としては、重合成分の重量で約5ppmから約2000ppmのレベルのヒドロキノン及びそのメチルエーテル或いはブチル化ヒドロキシトルエンが挙げられる。組成物の貯蔵期間を延長するのに特に有用な添加剤、例えばKromachemからのFlorstab UV-IIの様な紫外線安定剤を使用してもよい。

本発明の組成物は、接着剤、含浸剤及び保護コーティングとして、型に入れて作った、鋳造した、薄板状の、及びコートした製品の調製に有用である。それは単独または充填剤、染料、色料、乳白剤、潤滑剤、可塑剤、天然または合成樹脂或いは他の修飾体と共に使用することができる。

本発明に従い生地をコーティングする方法においては、オプションとして光開始剤を含む組成物が生地の表面に塗布され、次に、接着性乾燥重合フィルムが生地に形成されるまで放射源に曝される。組成物の硬化を開始するのに適当な放射エネルギーの源は文献に広く記述されており、該分野の技術者にはよく知られている。これらは、一般的に700ナノメーターよりも小さい波長を生成する微粒子性及び非微粒子性放射線の種々の源を含む。特に有用なものとしては、180-440nm領域の光化学放射線がある。これは、この目的のために特に意図された市販品として入手できる幾つかの紫外線源のひとつを使用することにより、簡便に得る事ができる。これらの例としては、低、中、高圧水銀蒸気ランプ、He-Cd及びArレーザー、キセノンアークランプ等が挙げられる。この周波帯の光に対し対応する感度を持つ光開始剤システムは、普通組成物に取り込まれており、放射された際フリーラジカル重合を開始できる反応性種が形成される。同様に、フリーラジカル重合を、その組成物を光開始剤を使用することなしに電子ビームに曝すことにより、誘導してもよい。150から300KeVの間のエネルギーを持つ電子の幕を発生できる装置はこの目的のために特に好適であり、文献にはその使用がよく記述されている。

特に好ましい放射線源は主に紫外線帯で電磁放射線を放射する。この様な源が使用されるときは、重合可能な組成物が、紫外線放射線に感受性の光開始剤、例えばベンゾイン、ベンゾインエーテル、アルファ、アルファ-ジメトキシ-アルファ-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、アルファ-ヒドロキシ-アルファ、アルファ-ジメチルアセトフェノン及び1-ベンゾイルシクロヘキサノールを好ましく含む。

組成物を硬化するのに必要な放射線の量は、フリーラジカル開始触媒の存在または非存在と同様に、放射線に曝す角度、塗布すべきコーティングの厚さ、コーティング組成物中の重合可能な基の量に依存する。いかなる与えられた組成物に対しても、放射源に曝した後硬化しない放射線感受性 ρ_i ポンドの量を決める実験が、必要な放射線の量と期間を決定する最良の方法である。典型的には、200から420nmの間の紫外線源（例えば、フィルターを通した水銀アークランプ）が、コンベイヤーシステムで運ばれるコートした表面に向けられる。このコンベイヤーシステムは、組成物の放射線吸収プロフィールに適当な紫外線源を通り過ぎる通過速度を提供する（このプロフィールは、目的とする硬化の程度、硬化すべきコーティングの厚さ、及び組成物の重合速度により影響される）。

本組成物は、紙、剛性があり柔軟なプラスチック、金属性生地、セメント、ガラス、アスベスト製品、木等を含む広範囲の生地に置くのに有用である。フォーミュレーションカテーテゴリーの例としては以下のものが挙げられるが、それらに限定されるものではない；紙やボードに対するオーバープリントワニス；平板印刷、スクリーン、レタープレス、フレキソ及びグラビア印刷インク；立体平板バス；圧力感受性及び組立て接着剤；ビニルフロアコーティング；色料ある無しの木の仕上げ塗り；光ファイバーのコーティング剤；水媒介

10

20

30

40

50

のスプレー塗布コーティング；剛性があり柔軟なプラスチックに対する底部と上部コーティング；エッティング及びはんだフォトマスク。

本発明の重合可能な組成物の好ましい使用は放射線硬化インクの製剤化においてである。インクに製剤化するとき、反応生成物と希釈剤の重合可能な組成物は、重量でインクの主たる成分であっても、マイナー成分であってもよい。

以下の実施例は本発明をより完全に例証するが、しかし本発明の範囲を限定するものではなく、該技術分野の技術者にとって種々の変形が明らかであろう。本明細書及び以下の実施例では、すべての部、割合及びパーセントが特に指示される場合を除き重量に基づくものである。

実施例

10

実施例1

エポキシ化合物として49.99重量部のビスフェノールAのジグリシジルエーテル（Dow化学からDER383として入手可能）、エステル化触媒として0.36重量部のトリフェニルfosフィン、及び10重量部のアミン値3と約1699の数平均分子量を持つ重合脂肪酸をベースとするポリアミド（VERSAMID335ポリアミド樹脂としてHenkel社から市販品として入手できる）を反応釜に充填する。別の容器で18.23重量部のアクリル酸、0.28重量部の紫外線安定化剤（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）、及び阻害剤として0.05重量部のヒドロキノンのモノメチルエーテルを予備混合する。反応釜と内容物を90°に加熱して維持する。予備混合物を反応釜に添加し始める。予備混合物は室温であり、2時間をかけて添加される。別の容器で、5.61重量部のラウリン酸及び追加の触媒として0.36重量部のトリフェニルfosフィンを予備混合する。予備混合物の添加が完了すると、反応釜と内容物が110-115°に加熱され維持される。内容物の酸値が5mgKOH/gより小さいとき反応は終了される。反応が終了して110°のとき、グリセロールの3モルプロポキシレートのトリアクリル酸（Henkel社からPHOTOMER4094として入手可能）をモノマー希釈剤として15重量部の量程添加され、さらに追加の紫外線安定剤が0.12重量部（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）程添加され、部ケージする前に冷却される。

20

青インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を27.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、13重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、18重量部の青色色料と、2重量部のタルクと、5重量部のクレーと、Ciba-GeigyからIrgacure907として入手可能な2重量部の光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な2重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。

30

黒インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を、33.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、14重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、15重量部の黒色色料、2重量部のタルク、1重量パートの光開始剤（Aceto化学社からQuantacureITXとして入手可能）と、3重量部のCiba-GeigyからIrgacure907として入手可能な光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な1重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。

40

実施例2

実施例1の手順が、DER383としてDow Chemicalから入手可能なビスフェノールAのジグリシジルエーテルをエポキシド化合物として51.02重量部の量と、アミン値3、数平均分子量約1699の重合脂肪酸に基づくポリアミド（VERSAMID335ポリアミド樹脂としてHenkel社から市販品として入手できる）を8.48重量%の量と、阻害剤としてヒドロキノンのモノメチルエーテルを全量で0.04重量部、エステル化触媒としてトリフェニルfosフィンを全量で0.74重量部と、アクリル酸を18.61重量部の量とを用いて、着手される事ができる。

50

アクリル酸を添加した後、5.73重量部のラウリン酸が添加され、反応された。反応の終了に続き、グリセロールの3モルプロポキシレートのトリアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）の15重量部の量がモノマー希釈剤として添加され、紫外線安定化剤（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）が全量で0.38重量部の量添加された。

青インクは上述の組成物から、20重量部の組成物を27.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、13重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、18重量部の青色色料と、2重量部のタルクと、5重量部のクレーと、Ciba-GeigyからIrgacure907として入手可能な2重量部の光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure 369として入手可能な2重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。黒インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を、33.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、14重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、15重量部の黒色色料、2重量部のタルク、1重量パートの光開始剤（Aceto化学社からQuantacureTXとして入手可能）と、3重量部のCiba-GeigyからIrgacure907として入手可能な光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な1重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。
10
20
20

実施例3

エポキシ化合物として52.87重量部のビスフェノールAのジグリシジルエーテル（Dow化学からDER383として入手可能）、エステル化触媒として0.19重量部のトリフェニルfosfin、及び10重量部のアミン値3と約1699の数平均分子量を持つ重合脂肪酸をベースとするポリアミド（VERSAMID335ポリアミド樹脂としてHenkel社から市販品として入手できる）と、阻害剤としてヒドロキノンのモノメチルエーテルを全量で0.05重量部、を反応釜に充填する。別の容器で21.39重量部のアクリル酸、0.3重量部の紫外線安定化剤（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）、追加のエステル化触媒として0.1重量部のトリフェニルfosfinを予備混合する。反応釜と内容物を90℃に加熱して維持する。予備混合物を反応釜に添加し始める。予備混合物は室温であり、2時間をかけて添加される。予備混合物の添加が完了すると、反応釜と内容物が110-115℃に加熱され維持される。内容物の酸値が5mgKOH/gより小さいとき反応は終了される。反応が終了して110℃のとき、グリセロールの3モルプロポキシレートのトリアクリル酸（Henkel社からPhotomer4094として入手可能）をモノマー希釈剤として15重量部の量程添加され、さらに追加の紫外線安定剤が0.1重量部（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）程添加され、部ケージする前に冷却される。
30

青インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を27.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、13重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、18重量部の青色色料と、2重量部のタルクと、5重量部のクレーと、Ciba-GeigyからIrgacure907として入手可能な2重量部の光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure 369として入手可能な2重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。黒インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を、33.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、14重量部のプロ
40
50

ロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、15重量部の黒色色料、2重量部のタルク、1重量パートの光開始剤（Aceto化学社からQuantacureITXとして入手可能）と、3重量部のCiba-GeigyからIrgacure907として入手可能な光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な1重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。

実施例4

エポキシ化合物として、45.21重量部のビスフェノールAのジグリシジルエーテル（Dow化学からDER383として入手可能）、7.40重量部の1、4-ブチレングリコールのジグリシジルエーテル、エステル化触媒として0.15重量部のトリフェニルfosfin、10重量部のアミン値3と約1699の数平均分子量を持つ重合脂肪酸をベースとするポリアミド（VERSAMID335ポリアミド樹脂としてHenkel社から市販品として入手できる）、阻害剤としてヒドロキノンのモノメチルエーテルを0.05重量部、及び2.16重量部のアクリル酸を反応釜に充填する。別の容器で、19.48重量部のアクリル酸、0.27重量部の紫外線安定化剤（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）、追加のエステル化触媒として0.07重量部のトリフェニルfosfinを予備混合する。反応釜と内容物を90℃に加熱して維持する。予備混合物を反応釜に添加し始める。予備混合物は室温であり、2時間をかけて添加される。予備混合物の添加が完了すると、追加のエステル化触媒として0.09重量部のトリフェニルfosfinを添加し、反応釜と内容物が110-115℃に加熱され維持される。内容物の酸値が5mgKOH/gより小さいとき反応は終了される。反応が終了して110℃のとき、グリセロールの3モルプロポキシレートのトリアクリル酸（Henkel社からPhotomer4094として入手可能）をモノマー希釈剤として15重量部の量程添加され、さらに追加の紫外線安定剤が0.12重量部（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）程添加され、部ケージする前に冷却される。
10
20

青インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を27.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、13重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、18重量部の青色色料と、2重量部のタルクと、5重量部のクレーと、Ciba-GeigyからIrgacure907として入手可能な2重量部の光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な2重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。
30
35
40
黒インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を、33.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、14重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、15重量部の黒色色料、2重量部のタルク、1重量パートの光開始剤（Aceto化学社からQuantacureITXとして入手可能）と、3重量部のCiba-GeigyからIrgacure907として入手可能な光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な1重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。

実施例5

エポキシ化合物としてエポキシド酸素含量6.5から7.0%のエポキシ化大豆油の60.28部と、エステル化触媒として0.19重量部のトリフェニルfosfinと、10重量部のアミン値3と約1699の数平均分子量を持つ重合脂肪酸をベースとするポリアミド（VERSAMID335ポリアミド樹脂としてHenkel社から市販品として入手できる）、阻害剤としてヒドロキノンのモノメチルエーテルを0.05重量部、及び0.62重量部のアクリル酸を反応釜に充填する。別の容器で、12.35重量部のアクリル酸、0.3重量部の紫外線安定化剤（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）、追加のエステル化触媒として1.11重量部のトリフェニルfosfinを予備混合する。反応釜と内容物を90℃に加熱して維持する。予備混合物を反応釜に添加し始める。予備混合物は室温であり、2時間をかけて添加される。予備混合物
50

の添加が完了すると、反応釜と内容物が110-115に加熱され維持される。内容物の酸値が5mgKOH/gより小さいとき反応は終了される。反応が終了して110のとき、グリセロールの3モルプロポキシレートのトリアクリル酸（Henkel社からPhotomer 4094として入手可能）をモノマー希釈剤として15重量部の量程添加され、さらに追加の紫外線安定剤が0.1重量部（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）程添加され、部ケージする前に冷却される。

青インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を27.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、13重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、18重量部の青色色料と、2重量部のタルクと、5重量部のクレーと、Ciba-GeigyからIrgacure907として入手可能な2重量部の光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な2重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。黒インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を、33.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、14重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、15重量部の黒色色料と、2重量部のタルクと、1重量パートの光開始剤（Aceto化学社からQuantacureITXとして入手可能）と、3重量部のCiba-GeigyからIrgacure907として入手可能な光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な1重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。
10
20

実施例6

エポキシ化合物としてエポキシド酸素含量8.5から9.5重量%のエポキシ化亜麻仁油の60.43部と、エステル化触媒として0.18重量部のトリフェニルfosfinと、10重量部のアミン値3と約1699の数平均分子量を持つ重合脂肪酸をベースとするポリアミド（VERSAMID335ポリアミド樹脂としてHenkel社から市販品として入手できる）、阻害剤としてヒドロキノンのモノメチルエーテルを0.05重量部、及び1.13重量部のアクリル酸を反応釜に充填する。別の容器で、12.28重量部のアクリル酸、0.3重量部の紫外線安定化剤（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）、追加のエステル化触媒として0.53重量部のトリフェニルfosfinを予備混合する。反応釜と内容物を90に加熱して維持する。予備混合物を反応釜に添加し始める。予備混合物は室温であり、2時間をかけて添加される。予備混合物の添加が完了すると、反応釜と内容物が110-115に加熱され維持される。内容物の酸値が5mgKOH/gより小さいとき反応は終了される。反応が終了して110のとき、グリセロールの3モルプロポキシレートのトリアクリル酸（Henkel社からPhotomer4094として入手可能）をモノマー希釈剤として15重量部の量程添加され、さらに追加の紫外線安定剤が0.1重量部（KromachemからFlorstab UV-IIとして入手可能）程添加され、部ケージする前に冷却される。
30

青インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を、27.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、13重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、18重量部の青色色料と、2重量部のタルクと、5重量部のクレーと、Ciba-GeigyからIrgacure907として入手可能な2重量部の光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な2重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。黒インクは、上述の組成物から、20重量部の組成物を、33.5重量部の低分子量芳香族エポキシ樹脂から由来する2官能性アクリル酸エステル（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 3016として入手可能である）と、10重量部のビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、14重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、15重量部の黒色色料と、2重量部のタルクと、1重量パートの光開始剤（Aceto化学社からQuantacureITXとして入手可能）と、3重量部のCiba-GeigyからIrgacure907として入手可能な光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な1重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。
40
50

レート（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4028として入手可能である）と、14重量部のプロポキシル化グリセリルトリアクリル酸（Henkel社、Amber、PAからPHOTOMER 4094として入手可能である）と、15重量部の黒色色料と、2重量部のタルクと、1重量パートの光開始剤（Aceto化学社からQuantacureITXとして入手可能）と、3重量部のCiba-GeigyからIrgacure907として入手可能な光開始剤と、Ciba-GeigyからIrgacure369として入手可能な1重量部の光開始剤とを混合することにより調製する事ができる。

フロントページの続き

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開昭55-023143(JP,A)
特公昭48-039040(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 63/00 - 63/10

C08K 3/00 - 13/08

C08G 59/00 - 59/72

C08L 77/00 - 77/12