

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶

C09J 4/02

C08F 2/46

C09J 7/02

(11) 공개번호 특1999-0077227

(43) 공개일자 1999년10월25일

(21) 출원번호	10-1998-0705369	(87) 국제공개번호	WO 1997/25389
(22) 출원일자	1998년07월10일	(87) 국제공개일자	1997년07월17일
번역문제출일자	1998년07월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/20381		
(86) 국제출원출원일자	1996년12월16일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀랜 드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브 라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일 본 북한		
(30) 우선권주장	8/584252 1996년01월11일 미국(US)		
(71) 출원인	애버리 데니슨 코포레이션 미국 씨에이 91103 파사데나 엔. 오렌지 그로브 보울레바드 150 큐라톨로, 베네딕트 에스. 미국, 오하이오 44125, 밸리 뷰, 브라이언 코트 6830		
(72) 발명자	박경재		
(74) 대리인			

심사청구 : 없음**(54) 방사 경화가능한 코팅 조성물****요약**

본 발명의 방사-경화 가능한 코팅 조성물은 (A) 최소한 하나의 내부 가요성 유니트를 함유하는 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 모노머 약 70-99중량% ; (B) 반응성 비닐 또는 불포화된 모노머 (B)가 (A)의 모노머와 같지 않다면 최소한 하나의 다른 반응 비닐 또는 불포화된 모노머 1-30중량% ; 및 (C) 조성물에 메타크릴성 관능화된 콜로이드 실리카가 없다면 최소한 하나의 광개시제 0-10중량%를 포함하는 것으로 특징된다. 본 발명의 방사 경화 가능한 조성물을 사용하는 기판을 코팅하는 방법과 본 발명의 방법에 따라 코팅된 기판도 기술된다.

명세서**기술분야**

본 발명은 코팅 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 인쇄특성과 다른 표면 특성을 개선시키기 위해 폴리머성 필름과 같은 기판에 침착될 수 있는 방사 경화가능한 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경기술

폴리머성 필름은 일반적으로 부드럽고 그들의 고유특성 때문에 낮은 표면 장력을 갖는다. 처리되지 않는 필름위의 인쇄는 종종, 불충분한 표면습윤과 불충분한 잉크 정착 때문에 불만족한 인쇄의 질을 가져온다. 인쇄의 질을 더 감소시킬 수 있는 필름 표면상의 표면오염 가능성이 또한 있다.

다양한 코팅물은 그들의 인쇄성을 개선시키기 위해 폴리머성 필름과 같은 기판에 도포되어 왔다. 이 코팅된 필름의 개선된 잉크성능은 개선된 표면장력, 변경된 극성, 다른 미세 거칠정도 또는 다른 물리적 또는 화학적 요소 때문이다. 폴리머성 코팅물은 용액, 에멀전, 분산액, 현탁액 또는 100% 고체 시스템으로서 롤 코팅, 그라비아 코팅, 로드 코팅과 같은 많은 방법과 본 기술분야에 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 다른 방법에 의해 도포될 수 있다.

100%고체 시스템의 자외선(UV)광 또는 전자 빔(EB) 경화는 고효율, 고생산성 및 개선된 환경 수용성을 포함하는 많은 이유 때문에 바람직하다. UV 또는 EB 기술에 의해 경화된 100% 고체 시스템에서는 어떤 용매도 요구되지 않는데 이것은 오염 가능성 뿐만 아니라 고가의 장치 및 용매 증발과 회수 요건이 없어짐으로 인한 처리비용을 감소시킨다. 또한, 용매의 부재는 오픈 건조 능력의 제한 없이 보다 높은 라인 속

도를 가져오고 경화가 열민감성일 수 있는 기판에 처리영향을 감소시키는 저온에서 빠르게 발생한다. 코팅물 그 자체는 일반적으로 경화시 코팅물 이외에 용매 분자를 확산시키는 것을 필요로 하지 않기 때문에 보다 적은 결정, 결과적으로 개선된 성질을 갖는다. 상기 약속된 이유 때문에, 공간요구, 폐기물 및 에너지 소비는 방사 경화 가능한 시스템에서 보다 낮다.

폴리머성 시스템의 방사 경화는 전자 빔경화 또는 자외선 경화를 사용할 수 있다. 폴리머 시스템의 UV경화는 최소한 하나의 광개시제 존재를 요구하는 반면에 EB기술에 의한 경화는 광개시제를 요구하지 않는다. 광개시제의 존재 또는 부재의 경우를 제외하고는 UV 또는 EB기술에 의해 경화된 제형이 동일할 수 있다.

미국 특허 제 4,008,115호 (페어뱅크(Fairbanks) 등)는 각각 용매와 내연마성 방사경화된 과코팅물을 갖는 일련의 레이드 온(laid-on) 라벨을 제조하기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 특허권자는 말단 중합가능한 아크릴레이트기 또는 이들과 공중합 가능한 아크릴레이트 모노머에 용해될 수 있는 아크릴레이트화된 폴리에테르-폴리아이소시아네이트 프리폴리머 또는 올리고머를 제공하도록 아크릴화된 에폭시 프리폴리머일 수 있는 방사경화 가능한 액체를 기술하고 있다. 적당한 모노머로는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트등을 포함한다.

미국 특허 제 4,643,730호(첸(chen) 등)는 폐기 가능한 지지거와 관련한 폴리에틸렌 필름 강화를 위한 방사 경화가능한 제제를 기술하고 있다. 이 특허권자는 기본적으로 성분물질이 총 100중량%라는 조건하에서 (a) 약 30-60중량%, 우레탄 아크릴레이트 아크릴성 올리고머, 아크릴레이트화 아크릴성 올리고머 및 에폭시 아크릴레이트 아크릴성 올리고머로 이루어진 그룹으로부터 선택된 최소한 한 화합물 ; (b) 30-50중량%, 단관능성 아크릴레이트 모노머, 이관능성 아크릴레이트 모노머 및 아크릴성 모노머로 이루어진 그룹으로부터 선택된 최소한 하나의 화합물 및 (c) 약 0-15중량%의 삼관능성 아크릴레이트 모노머로 이루어진 혼합물인 경화가능한 코팅조성물을 기술하고 있다.

미국 특허 제 4,942,060호(그로사(Grossa))는 상 분리에 의한 자기 제한 두께의 광경화 가능한 조성물을 사용하는 고체 영상화 방법에 관한 것이다. 이 특허에 기술된 광경화 가능한 조성물은 최소한 하나의 광경화가능한 모노머 또는 올리고머와 최소한 하나의 광개시제를 함유한다. 적당한 모노머 리스트는 칼럼 5, 라인 42- 칼럼 6, 라인 27에서 발견된다. 적당한 모노머의 리스트에 포함된 것은 트리메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 프로폭실레이트화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.

미국 특허 제 5,418,016호 (콘포스(Cornforth) 등)는 N-비닐 포름알데히드와 에폭시-아크릴레이트 수지, 폴리에스테르-아크릴레이트 수지, 폴리우레탄-아크릴레이트 수지, 아크릴성 아크릴레이트 수지, 비닐-에테르 수지 등을 포함하는 올리고머를 포함하는 방사 경화성 조성물을 기술하고 있다.

유럽 특허출원 제 505 737 AI은 메타크릴성 관능화된 콜로이드 실리카와 아크릴성 에스테르 모노머를 조합한 아크릴화된 지방족 우레탄을 포함하는 UV 경화가능한 코팅 조성물을 기술하고 있다. 코팅물은 열가소성 기판에 도포될 수 있다.

미국 특허 제 5,436,073호(윌리엄스(Williams) 등)은 (A) 종이로 이루어진 기판 시트 ; (B) (i) 아크릴화 또는 메타크릴화 유기 폴리아미노 화합물과 (ii) 아크릴화 또는 메타크릴화 유기 폴리하이드록시 화합물을 경화시키기 전에, 방사 경화된 아크릴성 조성물을 포함하는 기판의 한 표면에 접착된 제 1코팅물 및 (C) 기판의 다른 표면에 접착된 폴리올레핀 필름을 포함하는 제 2코팅물을 포함하는 복합체 라미네이트를 기술하고 있다.

다관능성 모노머와 코팅물의 사용은 나쁜 부착성을 나타내고 단관능성 모노머의 사용은 경화 속도를 늦추고, 화학물질 저항성 및 강도 특성을 감소시킨다. 예를들면, 미국특허 제 5,418,016호는 우수한 화학물질 저항성을 갖는, 높은 경도와 인장강도의 필름이 되도록 고 관능성 모노머가 빠른 경화 속도와 높은 가교결합 밀도를 제공한다고 기술하고 있다. 그러나 이 필름은 감소된 점착성을 갖는다. 역으로 단관능성 모노머는 보다 낮은 경도, 인장강도 및 감소된 화학물질 저항성을 갖는 경화된 필름이 되도록 느린 경화 속도와 낮은 가교결합밀도를 제공한다.

발명의 요약

본 발명의 방사 경화가능한 코팅조성물은 (A) 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 모노머 약 70-90중량% ; (B) 반응성 모노머가 (A)의 모노머와 같지 않다면 최소한 하나의 다른 반응성 비닐 또는 불포화 모노머 약 1-30중량% ; 및 (C) 조성물에 메타크릴성 관능화 콜로이드 실리카가 없을 경우 최소한 하나의 광개시제 약 0-10중량%를 포함한다.

바람직한 실시예에서, 반응성 비닐 모노머 (B)는 비닐 에테르, 단 또는 다관능성 아크릴레이트 모노머 또는 올리고머 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 본 발명의 방사 경화가능한 조성물을 사용하여 기판을 코팅하는 방법과 본 발명의 방법에 따라 코팅된 기판이 또한 기술된다.

발명의 상세한 설명

한 실시예에서, 본 발명은 (A) 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 모노머 약 70-99중량% ; (B) 비닐 또는 불포화된 모노머(B)가 (A)의 모노머와 같지 않을 경우 최소한 하나의 다른 반응성 비닐 또는 불포화 모노머 약 1-30중량% ; (C) 조성물에 메타크릴성 관능화 콜로이드 실리카가 없을 경우 최소한 하나의 광개시제 약 0-10중량%를 포함하는 방사 경화가능한 코팅 조성물이다. 또 다른 실시예에서, 코팅 조성물에는 N-비닐 포름아미드가 없다.

본 발명 코팅 조성물의 제 1 필수성분은 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 모노머이다. 본 명세서와 청구범위에 있는 '아크릴성'과 '아크릴레이트'란 용어는 명백히 다르게 표시되지 않는다면 일반적으로 아크릴산 뿐만 아니라 메타크릴산, 에타크릴산 등과 같은

치환된 아크릴산의 유도체를 포함하는 것으로 사용된다. 내부 가요성 유니트란 용어는 유니트에 함유된 원자가 일반적으로 원자를 결합하는 결합체 주위를 회전하고 이러한 유니트가 말단이 아니라쇄 내부에 있는 유니트를 포함한다. 본 발명에 유용한 가요성 유니트의 특정 예로는 에테르기 (또는 하이드로카빌렌옥시기), 특히 지방족 에테르기, 최소한 8개의 탄소원자를 함유하는 하이드로카빌렌기 등을 포함한다. 내부 에스테르 유니트는 가요성인 것으로 간주되지 않는다. 에테르기는 알콕시화 폴리하이드록시 화합물을 형성하도록 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 조합물과 같은 지방족 산화물과 폴리하이드록시 화합물을 반응시키고, 그 후에 알콕시화 폴리하이드록시 화합물을 아크릴산 또는 아크릴 에스테르와 반응시키므로써 다관능성 아크릴레이트 모노머에 도입될 수 있다. 에테르기를 함유하는 폴리하이드록시 화합물은 또한 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 등과 같은 유도체를 형성하도록 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등과 같은 폴리하이드록시 화합물을 축합(또는 다imer화 또는 트리머화 등)하고, 그 후 아크릴산 또는 아크릴 에스테르와 에테르 함유 폴리하이드록시 화합물을 반응시키므로써 얻어질 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물에 사용된 다관능성 아크릴레이트 모노머에 있는 내부 가요성 유니트의 존재는 기판에 대한 개선된 점착성 및 우수한 잉크 점착성을 나타내는 코팅 조성물을 이루게한다. 이들 모노머의 다관능 특성은 빠른 경화와 높은 가교결합 밀도를 가져온다. 내부 가요성 유니트를 함유하는 다관능성 아크릴레이트 모노머의 사용은 기판에 대한 점착성과 이어지는 페인트 잉크의 점착성이 강화되도록 가교결합 사이에 가요성을 갖는 3차원 네트워크를 가져온다. 어떤 이론에 의해 결합되는 것을 바라지는 않지만 가요성 유니트를 함유하는 다관능성 아크릴레이트 모노머의 사용으로 얻어진 가요성은 전형적인 딱딱하고 가교결합된 코팅물이 관찰되거나 그렇지 않으면 감소된 점착성을 갖게 하는 경계면에서 압착을 감소시키는 것으로 믿어진다.

한 바람직한 실시예에서, 최소한 하나의 내부 가요성 유니트를 함유하는 다관능성 아크릴레이트 모노머(A)는 하기 식에 의해 특징될 수 있다.



여기에서 R은 4-20개의 탄소원자와 하나 이상의 가요성 유니트를 함유하는 하이드로카르빌기이고; X는 수소 또는 1-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬기이며; n은 최소한 2이다. 바람직한 실시예에서 가요성 유니트는 에테르기이고, X는 수소 또는 메틸이며 n은 2,3 또는 4이다. 하이드로카르빌기 R은 지방족 그룹 또는 방향족 그룹일 수 있지만 바람직하게는 지방족 그룹이다. 본 발명에 유용한 내부 가요성 유니트를 함유하고 식 1에 의해 대표되는 것들을 포함하는 다관능성 아크릴레이트 모노머는 본 기술분야에 통상의 지식을 가진 자들에게 잘 알려진 과정에 의해 제조될 수 있다. 이러한 모노머를 제조하는 방법으로는 하나 이상의 에테르 또는 알킬렌옥시 결합을 형성하도록 폴리하이드록시 화합물을 축합시키거나 에테르(또는 알킬렌옥시) 결합을 형성하도록 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드와 같은 알칼린 옥사이드와 폴리하이드록시 화합물을 반응시킨 후 소정의 다관능성 아크릴레이트를 형성하도록 충분한 아크릴산 또는 아크릴 에스테르 또는 이들의 유도체와 중간 에테르 및 하이드록시 함유하는 화합물을 반응시키는 것을 포함한다. 예를들면, 유용한 다관능성 아크릴레이트 모노머는 디에틸렌 글리콜을 형성하도록 에틸렌 글리콜을 축합 또는 다imer화하고 그 후 디에틸렌 글리콜 1몰 당 최소한 2몰의 아크릴산 또는 아크릴 에스테르와 디에틸렌 글리콜을 반응시키므로써 제조될 수 있다.

최소한 하나의 내부 가요성 유니트를 함유하는 적당한 다관능성 아크릴레이트 모노머의 특정 예로는 하기 화합물을 포함한다. 하기 실시예 뿐만 아니라 명세서와 청구범위에서 특별히 다르게 표시되지 않는다면 '아크릴레이트'란 용어는 치환된 아크릴레이트 뿐만 아니라 비치환된 아크릴레이트도 포함한다. 특히, '아크릴레이트'란 용어는 1-8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 아크릴레이트 및 보다 상세하게는 해당 메타아크릴레이트 유도체를 포함한다.

디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트

트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트

테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트

폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트

디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트

트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트

테트라프로필렌 글리콜 디아크릴레이트

폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트

글리세릴 에톡실레이트 디아크릴레이트

글리세릴 프로폭실레이트 디아크릴레이트

글리세릴 에톡실레이트 트리아크릴레이트

글리세릴 프로폭실레이트 트리아크릴레이트

트리에틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트

트리에틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트

네오펜틸글리콜 에톡실레이트 디아크릴레이트

네오펜틸글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트

모노메톡시 트리메틸올프로판 에톡실레이트 디아크릴레이트

펜타에리트리톨 에톡실레이트 테트라아크릴레이트

펜타에리트리톨 프로폭실레이트 테트라아크릴레이트

디펜타에리트리톨 에톡실레이트 펜타아크릴레이트

디펜타에리트리톨 프로폭실레이트 펜타아크릴레이트

디-트리메틸올프로판 에톡실레이트 테트라아크릴레이트

비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트

비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트

하이드록카르빌렌기인 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 다관능성 아크릴레이트 모노머의 예로는 1,8-옥탄디올 디아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디아크릴레이트, 폴리부타디엔 디아크릴레이트등을 포함한다.

본 발명의 코팅 조성물은 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 약 70-99중량%의 다관능성 아크릴레이트 모노머를 함유한다. 다른 실시예에서, 방사 경화가 가능한 코팅 조성물은 내부 가요성 유닛을 함유하는 최소한 75-80중량%의 다관능성 아크릴레이트 모노머를 함유한다. 다관능성 아크릴레이트 모노머 (A)의 분자량은 약 300-15,000, 바람직하게는 약 300-5,000, 보다 바람직하게는 약 300-3,000 범위일 수 있다. 분자량은 계산된 분자량 또는 말단기 분석에 의해 측정된 Mn일 수 있다.

본 발명의 방사 경화 코팅 조성물은 반응성 비닐 모노머 (B)가 상기 기술된 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 다관능성 아크릴레이트 모노머와 같지 않다면 최소한 하나의 다른 반응성 비닐 또는 불포화 모노머를 함유한다. 본 발명의 방사 경화가 가능한 코팅 조성물에 포함되는 이러한 다른 비닐 모노머의 양으로는 약 1-30중량% 범위일 수 있고 바람직하게는 약 1-20 또는 25중량%이다. 본 발명에 유용한 반응성 비닐 또는 불포화 모노머 (B)로는 비닐 에테르, 단 및 다관능성 아크릴레이트 모노머 또는 올리고머, 비닐 에스테르, 비닐 카르복실산, 비닐 카르복실산 염, 비닐 아마이드와 불포화 디카르복실산 및 말레인산과 푸마르산 및 이들 유도체와 같은 이들의 유도체를 포함한다. 한 바람직한 실시예에서, 반응성 비닐 모노머 (B)는 비닐 에테르와 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 그룹으로부터 선택되고 올리고머는 내부 가요성 유닛을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 어떤 경우, 가요성 유닛을 함유하는 올리고머가 경화시 가교 결합 사이에 가요성을 갖는 추가적인 3차원 네트워크를 제공하기 때문에 바람직하다. 현재 바람직한 실시예에서, 본 발명의 방사 경화가 가능한 코팅 조성물에 포함되는 반응성 물질은 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 또는 이들 올리고머와 최소한 하나의 비닐에테르의 혼합물이다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 반응성 물질(B)은 어떤 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머가 없는 최소한 하나의 비닐 에테르이다.

다양한 비닐 에테르가 본 발명의 코팅 조성물에 포함될 수 있고 이들로는 하나 이상의 비닐기를 함유하는 에테르를 포함한다. 비닐 에테르는 아크릴레이트와 공중합하여 혼합물에 낮은 점도특성을 제공하고 경화된 코팅 조성물에 가요성을 제공한다. 유용한 비닐 에테르의 특징으로는 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 하이드록시 부틸 비닐 에테르, 사이클로헥실 부틸 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 옥틸 비닐 에테르, 데실 비닐 에테르, 도데실 비닐 에테르 (Rapi-Cure DDVE), 옥타데실 비닐 에테르, 사이클로헥산 디메탄올 모노비닐 에테르, 페닐 비닐 에테르, 1,6-헥산디올 디비닐 에테르, 1,4-사이클로헥산 디메탄올 디비닐 에테르 (Rapi-Cure CHVE), 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 (Rapi-Cure DVE-3), 테트라에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 및 프로필렌 카보네이트(Rapi-Cure PEPC)의 프로필렌 에테르를 포함한다. 1-헥산디올 디비닐 에테르, 1,4-사이클로헥산 디메탄올 디비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디비닐 에테르 및 테트라프로필렌 글리콜 디비닐 에테르와 같은 하나 이상의 비닐기를 갖는 에테르가 바람직하다. 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 디비닐 에테르 및 트리프로필렌 글리콜 디비닐 에테르가 가장 바람직하다. Rapi-Care 비닐 에테르는 뉴저지 웨인의 International Specialty Products로부터 상업적으로 입수가능하다.

본 발명의 방사 경화 조성물에 유용한 적당한 다관능성 아크릴레이트 올리고머의 예로는 하기의 아크릴레이트 형태를 포함한다 :

지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ;

지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ;

방향족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ;

방향족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ;

폴리에스테르 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ;

폴리에테르 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ;

에폭시 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ;

폴리아민 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ; 및

아크릴화된 아크릴 올리고머.

아크릴레이트는 일반적으로 보다 높은 경화속도 때문에 메타크릴레이트 보다 바람직하다.

바람직한 아크릴화 올리고머는 지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ; 지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ; 방향족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ; 및 폴리에테르 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트와 같은 내부 가요성 유닛을 함유하는 것들이다. 가장 바람직한 올리고머는 지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ; 지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 ; 및 지방족 폴리에테르 아크릴레이트, 디아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트이다.

다관능성 아크릴레이트 올리고머는 다양한 출처로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 상표명 Uvithane 782 와 Uvithane 783로 Morton Thiokol로부터 입수가 가능하고, 상표명 PURELAST로 플로리다, 올란도의 Polymer Systems Corp.로부터 입수가 가능하다. Ebecryl 270은 조지아, 애틀란타의 UCB Radcure로부터 입수가 가능한 아크릴화 지방족 우레탄 올리고머이다. 에폭시 아크릴레이트 올리고머는 예를들면 상표명 Novacure[®] 3600로 조지아, 애틀란타의 UCB Radcure로부터 입수가 가능하고, 상표명 Epocryl 25A60로 Shell Chemical Company로부터 입수가 가능하다. Epocryl 25A60은 어떤 휘발성 용매를 함유하고 있지만 생성물은 예를들면 1,6-헥산디올 디아크릴레이트와 같은 아크릴레이트 모노머와 혼합될 수 있어서 원래부터 존재하는 용매가 제거될 수 있다. 상업적으로 입수가 가능한 아크릴성 아크릴레이트 올리고머의 예는 UCB Radcure로부터 입수가 가능한 Novacure 6700이다. 상업적으로 입수가 가능한 폴리마인 아크릴레이트 올리고머의 예는 UCB Radcure로부터의 Novacure 7100이다. 이 아크릴레이트 관능성 올리고머 아민은 25°C에서 500-1500CPS 범위의 점도와 이론적인 분자량 800을 갖는 액체이고 올리고머는 10%이하의 헥산디올 디아크릴레이트를 함유한다.

상기한 바와같이, 본 발명의 경화 조성물에 사용된 반응성 물질은 다관능성 아크릴레이트 모노머가 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 다관능성 아크릴레이트 모노머 (A)와 다르다면 최소한 하나의 단 또는 다관능성 아크릴레이트 모노머일 수 있다. 그러나, 반응성 물질(B)도 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유할 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물에 반응성 물질로서 사용될 수 있는 단 및 다관능성 아크릴레이트 모노머의 특정 예로는 하기 중 하나 이상을 포함한다 : 에틸헥실 아크릴레이트 ; 2-에폭시 에틸 아크릴레이트 ; 사이클로헥실 아크릴레이트 ; 라우릴 아크릴레이트 ; 스테아릴 아크릴레이트 ; 알콕시화된 페놀 아크릴레이트 ; 알콕시화된 노닐페놀아크릴레이트 ; 노닐페놀아크릴레이트 ; 이소보르닐아크릴레이트 ; 아크릴화된 에폭시 소야 오일 ; 아크릴화된 에폭시 아마인유 ; 카프로락톤 아크릴레이트 ; 2-페녹시에틸 아크릴레이트 ; 벤질 아크릴레이트 ; 모노메톡시 트리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트 ; 모노메톡시 네오펜틸 글리콜 프로폭실레이트 모노아크릴레이트 ; 1,3-부탄디올 디아크릴레이트 ; 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 ; 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 ; 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 ; 글리세릴 트리아크릴레이트 ; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 ; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 ; 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 ; 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 ; 트리스(2-하이드록시 에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 테트라하이드로퓨릴 아크릴레이트 ; 이소옥틸 아크릴레이트 ; 이소데실 아크릴레이트 ; 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트 ; 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 ; 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 ; 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 ; 사이클로펜타닐 옥시에틸 아크릴레이트 ; 9-안트라세닐 메틸 아크릴레이트 ; 1-피레닐메틸 아크릴레이트 ; 형광 디아크릴레이트 ; 및 3,8-디아크릴로일 에티딘 브로마이드.

아크릴레이트 모노머는 일반적으로 보다 높은 경화 속도 때문에 메타크릴레이트 모노머보다 바람직하다. 이관능성 및 다관능성 아크릴레이트 모노머는 보다 높은 경화 속도 때문에 바람직하다. 일반적으로, 보다 높은 분자량을 갖는 아크릴레이트 모노머는 보다 낮은 휘발성과 보다 낮은 향기 때문에 바람직하다. 그러나, 분자량이 증가함에 따라 일반적으로 모노머와 올리고머에 대한 분자량의 상한이 점도 고려에 기초하여 결정될 수 있도록 정도의 증가가 있다. 낮은 전체 점도는 일반적으로 고속에서 빠른 적층과 코팅이 바람직하다. 본 발명에서 반응물질 (B)로서 유용한 모노머와 올리고머는 약 150-15,000 바람직하게는 약 300-5,000 또는 10,000, 보다 바람직하게는 300-3,000의 계산된 분자량을 갖는다. 분자량은 모노머 또는 올리고머를 만드는 원자의 원자량 합계에 기초하여 계산된 분자량이거나 분자량이 말단기 분석에 의해 측정될 수 있는 수 평균 분자량(Mn)이다.

비닐에스테르의 예로는 비닐 프로피오네이트, 비닐 아세테이트, 비닐 2-에틸 헥사노에이트 등을 포함한다.

한 바람직한 실시예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 하기를 포함한다.

(A) (1) 1몰의 에톡실화되거나 프로폭실화된 지방족 디올과 2몰의 아크릴산 또는 메탈아크릴산을 반응시키므로써 얻어진 최소한 하나의 디아크릴레이트 모노머와 (2) 1몰의 에톡실화되거나 프로폭실화된 지방족 트리올과 3몰의 아크릴산 또는 메탈아크릴산을 반응시키므로써 얻어진 최소한 하나의 트리아크릴레이트를 포함하는 약 70-99중량%의 제 1혼합물 ;

(B) 임의적으로 에톡시와 프로폭시기와 같은 내부 가요성 유닛을 함유할 수 있는 약 1-30중량%의 최소한 하나의 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 ; 및

(C) 0-10중량%의 최소한 하나의 광개시제.

제 1혼합물에 함유된 디아크릴레이트 모노머 대 트리아크릴레이트 모노머의 중량비는 약 1:9-약9:1 범위일 수 있다. 바람직하게 코팅조성물은 약 75중량% 또는 80-99중량%의 (A), 약 1-20 또는 25중량%의 (B) 및 0-5중량%의 (C)를 함유한다.

최소한 하나의 디아크릴레이트 모노머와 최소한 하나의 트리아크릴레이트 모노머를 포함하는 제 1혼합물의 특징으로는 : 글리세릴 프로폭실레이트 디아크릴레이트와 글리세릴 에톡실레이트 트리아크릴레이트 ; 글리세릴 에톡실레이트 디아크릴레이트와 글리세릴 에톡실레이트 트리아크릴레이트 ; 네오펜틸 글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트와 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트 ; 등을 포함한다.

또 다른 바람직한 예에서, 디아크릴레이트 모노머와 트리아크릴레이트 모노머의 제 1혼합물(A), 최소한 하나의 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 (B) 및 광개시제(C)를 포함하는 상기 코팅 조성물은 또한 최소한 하나의 비닐 에테르를 함유할 수 있다. 상기 기술된 비닐 에테르 중 어떤 것은 이러한 조합에 사용될 수 있다. 비닐 에테르는 아크릴레이트와 공중합하고 그들의 사용은 본 발명 조성물의 가요성과 낮은 점도특성을 개선시킨다. 이러한 조성물에 포함된 비닐 에테르의 양은 약 1-10중량% 범위일 수 있다.

본 발명의 코팅조성물은 방사 경화가능하고 따라서 코팅조성물은 약 0-10중량%, 보다 바람직하게는 0-5중량%의 최소한 하나의 광개시제를 함유할 수 있다. 광개시제는 코팅 조성물이 전자 빔(EB) 처리에 의해 경화될 때는 요구되지 않는다. 광개시제는 조성물이 자외선(UV)광에 의해 경화될 때 필요하다. 광개시제는 작용형태에 따라 2개의 주요그룹으로 분류된다. 분열형태 광개시제로는 아세토페논, 벤조인 에테르, 벤조일 옥심 및 아실 포스핀을 포함한다. 추출형 광개시제로는 벤조페논, 미클러의 케톤, 티옥산톤, 안트라퀴논, 캄포르퀴논 및 케토코우마린을 포함한다. 추출형 광개시제는 불안정한 수소원자를 추출에 제공하기 위해 첨가된 아민과 다른 수소 공여(doner) 물질과 같은 물질 존재시 보다 우수한 작용을 한다. 이러한 첨가된 물질 부재시, 광개시가 시스템의 모노머, 올리고머 또는 다른 성분으로부터 수소추출을 거쳐 발생할 수 있다.

사용될 수 있는 광개시제의 예로는 하기 중 하나 이상을 포함한다 :

벤조페논

벤질디메틸 케탈

이소프로필티옥산톤

비스(2,6-디메톡시벤조일)(2,4,4-트리메틸펜틸) 포스핀옥사이드

2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판

디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드

1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤

2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르포리닐)페닐]-1-부탄

α , α -디메톡시- α -페닐아세토페논

2,2-디메톡시아세토페논

2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르포리닐)-1-프로판

2-하이드록시-1-[4-(하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판

코팅 조성물의 경화를 통해 우수한 표면을 이루기 위해 광개시제의 조합물을 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 중합가능한 기를 함유하는 반응성 광개시제는 광개시제 분자를 가교 결합된 폴리머 매트릭스에 반응시키기 위해 사용될 수 있다. 광개시제는 바람직하게 공정의 라인 속도에서 경화의 개시를 얻기에 필요한 최소량으로 사용된다. 경화과정은 일반적으로 산소 부재시 예를들면 질소 존재시 보다 효율적이고 따라서 산소 존재시 일반적으로 보다 많은 양이 광개시제가 요구된다.

광개시제와의 조합에 사용될 수 있는 수소 공여 물질의 예는 제한되지는 않지만 하기 중 하나 이상을 포함한다 :

에틸-4-디메틸아미노벤조에이트

옥틸-p-(디메틸아미노)벤조에이트

N-메틸디에탄올아민

디메틸에탄올아민

트리에탄올아민

트리-n-프로필아민

디에틸에탄올아민

트리에틸아민

디이소프로필에틸아민

디이소프로필에탄올아민

디메틸아미노메틸페놀

트리스(디메틸아미노메틸)페놀

벤질디메틸아민

아민 아크릴레이트

아민 메타크릴레이트

어떤 적절한 형태의 램프 예를들면, 수은 증기, 펄스된 제논 또는 무전극이 UV경화에 사용될 수 있다. 특징적인 흡광 스펙트럼을 갖는 광개시제 또는 광개시제 조합물의 선택은 가장 높은 경화 효율을 위해 전

구, 예를들면 H 전구, D 전구, O 전구 또는 V 전구의 스펙트럼 출력과 조화되어야 한다.

상기 기술된 성분에 더하여 본 발명의 다양한 조성물은 본 기술 분야에 통상의 지식을 가진자에게 알려진 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 제한되지는 않지만 안료, 충전제, 형광 첨가제, 유동 및 수준화 첨가제, 습윤제, 계면활성제, 향품제, 유동 변성제, 안정제 및 산화방지제를 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 해당 파장에서 현저한 흡수를 갖지 않는 것들이다.

안료와 충전 물질의 예로는 제한되지는 않지만 티타늄 디옥사이드, 친수성 실리카, 소수성 무정형 그을려진 실리카, 무정형 침전된 실리카, 카본 블랙 및 폴리머 분말을 포함한다. 유동 및 수준화 첨가제, 습윤제 및 향품제의 예로는 실리콘, 변성된 실리콘, 실리콘 아크릴레이트, 탄화수소, 불소함유 화합물과 비실리콘 폴리머 및 코폴리아크릴레이트와 같은 코폴리머를 포함한다.

안정화제의 예로는 제한되지는 않지만,

테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나메이트)]메탄 ;

티오디메틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나메이트) ;

옥타데실 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시하이드로-신나메이트 ;

비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트 ;

메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트 ; 및

데칸디온산, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)에스테르, 1,1-디메틸-에틸하이드로퍼옥사이드와 옥탄과의 반응생성물을 포함한다.

본 발명의 방사 경화성 코팅 조성물은 일반적으로 EP 특허출원 0 505 737 A에 기술된 형태의 메타크릴성 관능화된 콜로이드 실리카가 없거나 거의 없다. 또 다른 실시예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 또한 N-비닐 포름알데히드가 없거나 거의 없다.

본 발명의 방사 경화가능한 코팅조성물은 상기 기술된 성분을 혼합함으로써 제조된다. 이 성분들은 실온에서 교반하면서 혼합될 수 있고 어떤 경우 혼합을 촉진시키기 위해 약한 가열이 사용될 수 있다. 조성물의 성분들은 저장 동안 약간의 분리가 있을 수 있기 때문에 사용전에 약한 교반 또는 혼합이 성분을 재분산시키기에 효과적이고 권유된다.

실시예

하기 실시예는 본 발명의 방사 경화성 조성물을 설명한다. 하기 실시예, 명세서 및 첨부된 청구범위에 기술된 것은 달리 표시되지 않는다면 모든 부와 퍼센트는 중량에 따른 것이고 온도는 섭씨이고 압력은 대기압 또는 그 근처이다.

하기 실시예에서 상업적인 성분은 하기와 같다.

상 표 명	화 학 물 질	공 급 처
Novacure ^R 3600	에폭시 아크릴레이트 올리고머	UCB-Radcure
Ebecryl ^R 270	아크릴화된 지방족 우레탄 올리고머	UCB-Radcure
Ebecryl ^R 8402	지방족 우레탄 디아크릴레이트 올리고머	UCB-Radcure
Photomer ^R 4127	네오펜틸글리콜 프로폭실레이트	
디아크릴레이트	Henkel	
Photomer ^R 4072	트리메틸올프로판 프로폭실레이트	
트리아크릴레이트	Henkel	
Rapi-Cure ^R CHVE	1,4-사이클로헥산 디메탄올 디비닐에테르	International Specialty Pro-
ducts (ISP)		
Rapi-Cure ^R DDVE	도데실 비닐 에테르	ISP
Rapi-Cure ^R DVE-3	트리메틸렌 글리콜 디비닐 에테르	ISP
Rapi-Cure ^R PEPC	프로필렌 카보네이트 프로페닐 에테르	ISP
BYK ^R -080	폴리실록산 폼제거제	BYK-Chemie
BYK ^R -361	아크릴 코폴리머 습윤제	BYK-Chemie
Darocur ^R 1173	2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판	Ciba-Geigy
Irgacure ^R 500	벤조페논과 1-하이드록시 사이클로헥실	

페닐 케톤의 혼합물	Ciba-Geigy	
CGI-1700	비스(2,6-디메톡시벤조일)	Ciba-Geigy
(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 옥사이드와		
2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판의 혼합물		
실 시 예 1		
중 량 부		
네오펜틸 글리콜 프로폭살레이트 디아크릴레이트		75
Novacure ^R 3600		25
실 시 예 2		
트리메틸올프로판 프로폭살레이트 트리아크릴레이트		80
Novacure ^R 6700		20
실 시 예 3		
디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트		30
글리세릴 에톡살레이트 트리아크릴레이트		50
Novacure 3600		20
실 시 예 4		
디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트		30
글리세릴 에톡살레이트 트리아크릴레이트		50
Novacure 3600		17.5
CGE-1700		2.5
실 시 예 5		
Photomer 4127		35.1
Photomer 4072		49.3
Ebecryl 270		10.0
BYK-080		0.4
BYK-361		0.2
Darocur 1173		5.0
실 시 예 6		
Photomer 4127		35.0
Photomer 4072		49.4
Ebecryl 270		10.0
BYK-080		0.4
BYK-361		0.2
Rapi-Cure CHVE		5.0
Darocur 1173		5.0
실 시 예 7		
Photomer 4127		35.0
Photomer 4072		49.4
Ebecryl 270		10.0
BYK-080		0.4
BYK-361		0.2
Rapi-Cure DDVE		5.0
Darocur 1173		5.0
실 시 예 8		

Photomer 4127	35.0
Photomer 4072	49.4
Ebecryl 270	10.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DVE-3	5.0
Darocur 1173	5.0
실 시 예 9	
Photomer 4127	35.0
Photomer 4072	49.4
Ebecryl 270	10.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
CGI-1700	5.0
실 시 예 10	
Photomer 4127	15.4
Photomer 4072	64.0
Ebecryl 270	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DVE-3	10.0
Irgacure 500	3
실 시 예 11	
Photomer 4127	15.4
Photomer 4072	64.0
Ebecryl 270	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DVE-3	10.0
Irgacure 500	5.0
실 시 예 12	
Photomer 4127	16.2
Photomer 4072	65.2
Ebecryl 270	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure PEPC	10.0
Irgacure 500	3.0
실 시 예 13	
Photomer 4127	16.4
Photomer 4072	66.0
Ebecryl 8402	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DVE-3	10.0

상기 기술된 바와같이 본 발명의 코팅 조성물은 폴리머 필름, 종이기판, 금속 또는 금속화된 필름, 압력 민감성 부착 필름 및 종이 구조물과 같은 기판에 개선된 점착성을 나타낸다. 코팅 조성물은 또한 잉크 결합제 및 이중인쇄 와니스로서 사용될 수 있다. 본 발명의 방사 경화된 코팅조성물은 일반적으로 개판에 대한 개선된 잉크 점착성, 화학물질 저항성, 습기 저항성, 온도 저항성 및 내후성을 제공한다.

본 발명의 방사 경화가능한 코팅 조성물은 롤러 코팅, 브러싱, 스프레이, 역 롤코팅, 침지, 옅트 그라비아 등으로 알려진 통상적인 방법에 의해 코팅물로서 다양한 기판에 도포될 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물은 코팅과정을 촉진시키고 경화전 기판에 액체의 깊이 또는 침투를 변화시키기 위해 가열 또는 냉각될 수 있다.

기판의 한 표면에 도포된 방사 경화가능한 조성물의 양은 기판의 특성, 기판에 제공되는 소정의 특성 및 경화가능한 혼합물의 특별한 제형에 따라 다양할 수 있다. 과량의 코팅 조성물이 기판에 도포될 경우 기판의 물리적 특성이 바람직하지 않은 쪽으로 영향이 미칠 수 있다. 또한, 경제적인 이유로 소정의 결과를 얻기 위해 요구되는 최저량의 코팅물을 도포하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 도포된 코팅물 중량은 기판과 의도된 용도에 따라 약 $0.1\text{--}25\text{g/m}^2$ 범위일 수 있다. 보다 종종, 도포된 코팅물 중량은 약 $0.5\text{--}1.5\text{g/m}^2$ 이다. 이들 수준에서, 코팅된 기판은 증가된 치수 안정성, 증가된 강도, 증가된 열 안정성, 용매와 습기에 대한 저항성 및 개선된 인쇄성을 갖는 것으로 특징된다. 방사 경화가능한 코팅 조성물로 코팅된 기판은 알려진 형태의 이온화 또는 화학선 비이온화 방사선에 노출되므로써 경화될 수 있다. 방사선의 유용한 형태로는 가시광, 자외선광, 전자 빔, X선, 감마선, 베타선 등을 포함한다. 상기한 바와같이 가시광 또는 자외선 광은 방사선의 형태로서 사용되어야 한다면 상기에 기술된 것들과 같은 공개시제가 경화가능한 코팅조성물에 포함된다. 전자 빔 경화에서는 공개시제가 요구되지 않는다. 조성물의 경화를 달성하기 위한 방사선 사용의 잇점 중 하나는 중합이 상온에서 빠르게 일어나고 가열이 필요하지 않다는 것이다. 이러한 형태의 방사를 생성하기 위한 장치는 본 기술분야에 통상의 지식을 가진자들에게 잘 알려져 있다. 전자 빔 방사선과 자외선 광은 현재 본 발명의 조성물에 사용되는 방사선의 바람직한 형태이다.

코팅 조성물의 경화는 완전히 코팅물을 경화시키기 위해 충분한 체류시간으로 코팅된 기판을 제공하기 위해 고안된 방사장치를 통해 코팅된 기판을 통과함으로써 연속하는 방법으로 이루어질 수 있다. 경화는 대기압 또는 그 근처에서 또는 질소나 아르곤과 같은 불활성 분위기에서 달성될 수 있다. 불활성 분위기가 바람직하다. 코팅 조성물을 경화시키는데 필요한 노출길이는 사용된 특정제형, 방사형태와 파장, 조사속도, 분위기, 에너지 플럭스, 공개시제의 농도(요구될 때) 및 코팅물의 두께와 같은 요소에 따라 다양하다. 전자 빔 경화의 경우, $0.1\text{--}10\text{메가라드}$, 일반적으로 4메가라드 이하의 조사 속도가 바람직한 경화를 제공한다. UV경화의 경우, 일반적으로 $100\text{--}500\text{밀리줄}$ (Joules)의 조사 속도가 소정의 경화를 제공한다. 일반적으로 노출은 상당히 짧고 경화는 약 $0.001\text{--}0.1\text{초}$ 이하에서 완료된다. 다양한 코팅물에 적당한 경화를 제공하기 위해 요구되는 실제적인 노출시간은 최소실험으로 본 기술분야에 통상의 지식을 가진 자에 의해 쉽게 측정될 수 있다. 코팅물의 과량의 경화는 일반적으로 피해야 한다.

본 발명에 따라 복합체 라미네이트가 제조될 수 있는데 상기 복합체 라미네이트는 하기를 포함한다.

(A) 기판 ;

(B) 상기 기판의 한 표면에 접합된 상기한 바와같은 본 발명의 방사 경화된 조성물을 포함하는 인쇄가능한 코팅물 ; 및

(C) 상기 기판의 다른 표면상의 접착제.

본 발명의 복합체 라미네이트에 포함되는 기판은 종이, 시트와 스트립 형태의 폴리머 필름등과 같은 상기 기술된 기판 물질 중 어떤 것일 수 있다. 한 바람직한 실시예에서, 기판은 폴리머 필름이고 보다 바람직한 실시예에서 기판은 폴리에틸렌, 폴리프로피렌, 폴리비닐리덴, 폴리에스테르등과 같은 열가소성 물질로부터 형성된 폴리머 필름이다.

복합체 라미네이트는 상기 기술된 과정과 양으로 본 발명의 방사 경화가능한 코팅 조성물을 기판의 표면에 코팅함으로써 제조될 수 있다. 기판에 경화가능한 코팅조성물의 도포 후 경화가능한 코팅물이 방사에 의해 경화된다.

기판의 한 표면에 방사 경화가능한 코팅 조성물의 도포에 이어 접착코팅물이 기판의 다른 표면에 도포된다. 접착제는 경화 가능한 코팅이 방사경화되기 전 또는 후에 다른 표면에 도포될 수 있다. 바람직하게, 경화가능한 코팅물은 접착제가 기판의 다른 표면에 도포되기 전에 경화된다.

기판의 다른 표면에 도포된 접착제의 양은 약 $1\text{--}100\text{g/m}^2$ 범위일 수 있고 보다 종종 그 양은 약 $15\text{--}45\text{g/m}^2$ 범위이다. 어떤 적당한 접착제가 고온 용융물과 압력 민감성 접착제는 포함하는 것으로 사용될 수 있을 지라도 한 바람직한 실시예에서 접착제는 압력 민감성 접착제이다. 어떤 접착제도 기판에 대하여 우수한 접착 결합을 형성하는 기판에 도포될 수 있고 기판이 점착되어야 하는 어떤 다른 표면에 도포될 수 있다.

본 기술분야에 알려진 압력 민감성 접착제가 본 발명의 복합체를 제조하는데 사용될 수 있는데 압력 민감성 접착 조성물은 예를들면 'Adhesion and Bonding' Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1권, pp 476-546, 인터사이언스 출판, 2판, 1985에 기술되어 있는데 그 내용은 여기에 참고로 도입된다. 이러한 조성물은 일반적으로 주성분으로서 천연, 재생 또는 스티렌 부타디엔 고무, 점착성 천연 및 합성 고무, 스티렌-부타디엔 또는 스티렌-이소프렌 블록 코폴리머, 에틸렌과 비닐 아세테이트의 랜덤 코폴리머, 에틸렌-비닐-아크릴성 터폴리머, 폴리이소부틸렌, 폴리(비닐 에테르), 폴리(아크릴성)에스테르 등과 같은 접착 폴리머를 함유한다. 예를들면 로진 에스테르, 지용성 페놀류 또는 폴리테르펜을 포함하는 수지 점착화제 ; 산화방지제 ; 미네랄 오일 또는 액체 폴리이소부틸렌과 같은 가소제 ; 및 산화 아연 또는 수산화 알루미늄과 같은 충전재와 같은 다른 물질들이 압력민감성 접착제에 포함될 수 있다. 본 발

명의 어떤 복합체에 사용되는 압력 민감성 접착제의 선택은 본 발명에 중요하지 않고 본 기술분야에 통상의 지식을 가진 자들은 특정 적용을 위한 많은 적당한 압력 민감성 접착제에 익숙하다.

본 발명의 복합체는 롤 형태일 수 있고 소정의 치수의 스트립 또는 시트로 절단 분리될 수 있는 웨브를 포함하는 다양한 형태로 제조될 수 있다. 방사 경화 가능한 코팅물과 접착 코팅물이 기판에 도포되는 순서는 중요하지 않다. 한 실시예에서, 방사 경화 가능한 코팅 조성물은 기판의 한 표면에 도포되고 접착제는 기판의 다른 표면에 도포되며 방사 경화 가능한 코팅 조성물의 경화가 이어진다. 또 다른 실시예에서, 방사 경화 가능한 코팅 조성물은 기판의 표면에 도포되어 경화된다. 그후, 접착제는 기판의 다른 표면에 도포된다. 접착제는 방사 경화 가능한 코팅물이 경화된 바로 직후에 기판에 도포될 수 있거나 사용하기 바로 전과 같은 훨씬 늦은 시간에 접착제가 도포될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 경화 가능한 코팅물은 접착 후에 도포될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명의 코팅된 기판과 복합체를 설명한다.

실 시 예 A

(A) 기판 : 폴리에틸렌

(B) 방사 경화된 코팅물 : 실시예 10

실 시 예 B

(A) 기판 : 이축 배향 폴리프로필렌 필름

(B) 방사 경화된 코팅물 : 실시예 13

실 시 예 C

(A) 기판 : 폴리에틸렌 필름

(B) 방사 경화된 코팅물 : 실시예 13

(C) 접착제 : 압력 민감성 접착제

실 시 예 D

(A) 기판 : 이축 배향 폴리프로필렌 필름

(B) 방사 경화된 코팅물 : 실시예 13

(C) 접착제 : 압력 민감성 접착제

본 발명의 방사 경화된 조성물로 코팅된 기판과 기판이 본 발명의 방사 경화된 조성물로 코팅된 복합체 라미네이트는 개선된 잉크 접착성, 화학물질 저항성, 습기 저항성, 온도 저항성 및 내후성을 갖는 것으로 특징된다. 본 발명의 코팅 조성물은 특히 사실상 자외선 광에 의해 경화된 잉크의 점착성을 개선하는데 매우 적합하다.

본 발명은 바람직한 실시예와 관련하여 설명되었지만 이들의 다양한 변형이 본 명세서를 읽을 때 본 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자들에게 명백한 것으로 이해되어야 한다. 따라서 여기에 기술된 발명은 첨부된 청구범위 내에 해당하는 이러한 변경을 커버하는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 모노머 약 70-99중량%

(B) 반응성 모노머가 (A)의 모노머와 같지 않다면 최소한 하나의 다른 반응성 비닐 또는 불포화 모노머 약 1-30중량%; 및

(C) 조성물에 메타크릴성 관능화된 콜로이드 실리카가 없다면 최소한 하나의 광개시제 약 0-10중량%를 포함하는 방사 경화 가능한 코팅 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 약 75-99중량%의 다관능성 아크릴레이트 모노머(A)를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, N-비닐포름아미드가 또한 없는 코팅 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 모노머 (A)의 내부 가요성 유닛이 최소한 8개의 탄소원자를 함유하는 하이드로카르빌렌기 또는 지방족 에테르기인 코팅 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 모노머 (A)가 최소한 하나의 지방족 에테르기를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, 에테르기가 에톡시, 프로폭시 또는 에폭시와 프로폭시기의 조합물로부터 선택되는 코팅 조성물.

청구항 7

(A) 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 모노머 약 70-99중량% ;

(B) 다관능성 아크릴레이트 모노머가 (A)의 모노머와 같지 않다면 비닐 에테르, 단 또는 다관능성 아크릴레이트 모노머 또는 올리고머 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 최소한 하나의 반응성 비닐 모노머 1-30중량% ;

(C) 조성물에 메타크릴성 관능화된 콜로이드 실리카가 없다면 최소한 하나의 광개시제 0-10중량%를 포함하는 방사 경화 가능한 코팅 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 약 75-99중량%의 다관능성 아크릴레이트 모노머(A)를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 9

제 7항에 있어서, N-비닐포름아미드가 또한 없는 코팅 조성물.

청구항 10

제 7항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 모노머 (A)의 내부 가요성 유닛이 최소한 8개의 탄소원자를 함유하는 하이드로카르빌렌기 또는 지방족 에테르기인 코팅 조성물.

청구항 11

제 7항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 모노머 (A)가 최소한 하나의 지방족 에테르기를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서, 에테르기가 에톡시, 프로폭시 또는 에폭시와 프로폭시기의 조합물로부터 선택되는 코팅 조성물.

청구항 13

제 7항에 있어서, 최소한 하나의 내부 가요성 유닛을 함유하는 최소한 2개의 다관능성 아크릴레이트 모노머를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 14

제 7항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 모노머 (A)가 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 글리세릴 에톡실레이트 디아크릴레이트, 글리세릴 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 글리세릴 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 글리세릴 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 에톡실레이트 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트 및 이들의 조합물로부터 선택된 코팅 조성물.

청구항 15

제 7항에 있어서, 반응물질(B)가 지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트, 방향족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 방향족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 및 폴리에테르 아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 16

제 7항에 있어서, 반응물질(B)가 지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 및 지방족 폴리에테르 아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올리고머인 코팅 조성물.

청구항 17

제 7항에 있어서, 반응물질(B)가 약 300-15,000의 분자량을 갖는 것으로 특징되는 단 또는 다관능성 아크릴레이트 모노머인 코팅 조성물.

청구항 18

제 7항에 있어서, 반응물질(B)가 비닐 에테르를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 19

제 7항에 있어서, 반응물질(B)가 최소한 하나의 비닐에테르와 최소한 하나의 단 또는 다관능성 아크릴레

이트 올리고머의 혼합물을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 20

제 7항에 있어서, 안료, 충전제, 형광 첨가제, 유동과 수준화 첨가제, 습윤제 계면활성제, 향품제, 유동 변성제, 안정제 및 산화 방지제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 또한 함유하는 코팅 조성물.

청구항 21

(A) 최소한 하나의 내부 에테르기를 함유하는 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 모노머 약 70-99중량 %.

(B) 다관능성 아크릴레이트 모노머가 (A)의 모노머와 같지 않다면 비닐 에테르, 단 또는 다관능성 아크릴레이트 모노머 또는 올리고머 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 최소한 하나의 반응성 물질 약 1-30중량% ; 및

(C) 조성물에 메타크릴성 관능화된 콜로이드 실리카가 없다면 최소한 하나의 광개시제 0-10중량%를 포함하는 방사 경화가능한 코팅 조성물.

청구항 22

제 21항에 있어서, 약 75-99중량%의 다관능성 아크릴레이트 모노머(A)를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 23

제21항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 모노머(A)가 하기 식으로 특징되는 코팅조성물.



여기에서 R은 4-20개의 탄소원자와 하나이상의 에테르 결합을 함유하는 하이드로카르빌기이고 ; X는 수소 또는 1-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬기이며 ; n은 최소한 2이다.

청구항 24

제 23항에 있어서, X가 수소 또는 메틸기인 코팅 조성물.

청구항 25

제 23항에 있어서, n이 2,3 또는 4인 코팅 조성물.

청구항 26

제 21항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 모노머(A)가 아크릴산 또는 메타크릴산과 에톡실화 또는 프로폭실화된 폴리하이드록시 화합물의 반응생성물인 코팅 조성물.

청구항 27

제 21항에 있어서, 반응물질(B)가 지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 및 지방족 폴리에테르 아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 최소한 하나의 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머인 코팅 조성물.

청구항 28

제 21항에 있어서, (B)가 최소한 하나의 비닐 에테르와 최소한 하나의 다관능성 아크릴레이트 올리고머의 혼합물을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 29

(A) (1) 1몰의 에톡실화되거나 프로폭실화된 지방족 디올과 2몰의 아크릴산 또는 메타크릴산을 반응시킴으로서 얻어진 최소한 하나의 디아크릴레이트 모노머와 (2) 1몰의 에톡실화되거나 프로폭실화된 지방족 트리올과 3몰의 아크릴산 또는 메타크릴산을 반응시킴으로서 얻어진 최소한 하나의 트리아크릴레이트를 포함하는 제 1혼합물 약 70-99중량% ;

(B) 다관능성 아크릴레이트 모노머가 (A)의 모노머와 다르다면 최소한 하나의 단 또는 다관능성 아크릴레이트 모노머 또는 올리고머 약 1-30중량% ; 및

(C) 조성물에 메타크릴성 관능화된 콜로이드 실리카가 없다면 최소한 하나의 광개시제 약 0-10중량%를 포함하는 방사 경화 가능한 코팅 조성물.

청구항 30

제 29항에 있어서, 단 또는 다관능성 아크릴레이트 모노머 또는 올리고머(B)가 지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트, 지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 및 지방족 폴리에테르 아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올리고머인 코팅 조성물.

청구항 31

제 29항에 있어서, (B)는 최소한 하나의 단 또는 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 최소한 하나의 비닐 에테르의 혼합물을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 32

제 29항에 있어서, 약 80-99중량%의 (A), 1-20중량%의 (B) 및 0-5중량%의 (C)를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 33

상기 기판에, 제 1항의 방사 경화가능한 조성물을 도포하고 코팅조성물을 경화시키기 위해 방사원에 코팅된 기판을 노출시키는 것을 포함하는 기판을 코팅하는 방법.

청구항 34

제 33항에 있어서, 조성물이 광개시제를 함유하고 조성물이 자외선 방사 또는 가시광선에 의해 경화되는 방법.

청구항 35

제 33항에 있어서, 조성물이 광개시제를 함유하지 않고 조성물이 전자 빔 방사에 의해 경화되는 방법.

청구항 36

제 33항에 있어서, 기판이 폴리머 필름인 방법.

청구항 37

상기 기판에 제 7항의 방사 경화 가능한 조성물을 도포하고 코팅 조성물을 경화시키기 위해 방사원에 코팅된 기판을 노출시키는 것을 포함하는 기판을 코팅하는 방법.

청구항 38

제 37항에 있어서, 조성물이 광개시제를 함유하고 조성물이 자외선 방사 또는 가시광선에 의해 경화되는 방법.

청구항 39

제 37항에 있어서, 조성물이 광개시제를 함유하지 않고 조성물이 전자 빔 방사에 의해 경화되는 방법.

청구항 40

제 37항에 있어서, 기판이 폴리머 필름인 방법.

청구항 41

제 33항의 방법에 따라 코팅된 기판.

청구항 42

제 37항의 방법에 따라 코팅된 기판.

청구항 43

(A) 폴리머 기판 ;

(B) 상기 기판의 한 표면에 있는 제 1항의 방사 경화되는 조성물을 포함하는 인쇄가능한 코팅물 ;

(C) 상기 기판의 다른 표면 상의 접착제를 포함하는 다층 복합체.

청구항 44

(A) 폴리머 기판 ;

(B) 상기 기판의 한 표면에 있는 제 7항의 방사 경화되는 조성물을 포함하는 인쇄가능한 코팅물 ;

(C) 상기 기판의 다른 표면 상의 접착제를 포함하는 다층 복합체.

청구항 45

제 44항에 있어서, 기판이 폴리머 필름인 복합체.

청구항 46

제 45항에 있어서, 폴리머 필름이 열가소성 물질로부터 형성되는 복합체.

청구항 47

제 43항에 있어서, 접착제 (C)가 압력 민감성 접착제인 복합체.