

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>6</sup> C09D 11/10		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월05일 10-0505913 2005년07월27일
(21) 출원번호	10-1999-7005294	(65) 공개번호	10-2000-0069460
(22) 출원일자	1999년06월14일	(43) 공개일자	2000년11월25일
번역문 제출일자	1999년06월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/020085	(87) 국제공개번호	WO 1998/27171
국제출원일자	1997년11월04일	국제공개일자	1998년06월25일
(81) 지정국			
<p>국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 세르비아 앤 몬테네그로, 가나, 짐바브웨, 인도네시아, 시에라리온,</p> <p>AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨, 가나,</p> <p>EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,</p> <p>EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,</p> <p>OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,</p>			
(30) 우선권주장	08/767,743	1996년12월17일	미국(US)
(73) 특허권자	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터		
(72) 발명자	크리스찬폴디 미국미네소타주55133-3427세인트폴,피.오.박스33427		
(74) 대리인	나영환 김성기 이상섭		

심사관 : 김봉기

(54) 경화성 잉크 조성물

## 요약

본 발명은 지방족 (메트)아크릴레이트 작용성 거대단량체, 반응성 아크릴레이트 단량체 및 광개시제를 포함하는 방사선 경화성 잉크 조성물 및 코팅 조성물에 관한 것이다. 또한, 잉크 조성물은 유효량의 착색제 또는 안료를 포함한다. 이러한 잉크를 화학선 노출에 의해 경화시키는 경우, 잉크는 내구성, 내후성 및, 폴리메틸메타크릴레이트와 같은 아크릴레이트 기재에 대한 접착력이 우수해진다.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 자외선과 같은 화학선 노광에 의해 경화될 수 있으며, 지방족 아크릴레이트 작용성 거대단량체를 포함하는 잉크 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 거대단량체를 포함하는 보호 코팅 조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

자외선과 같은 화학선을 사용하여 잉크 조성물을 경화시키는 것은 일반적으로 당업계에서 공지되어 있다. 자외선은 티올렌 잉크, 아릴 디아조늄염과 에폭시 수지로 형성된 잉크, 아크릴레이트화 에폭시 및 우레탄을 비롯한 아크릴레이트를 함유 잉크와 같은 다양한 유형의 잉크를 경화시키는데 사용될 수 있다. 이 중에서, 아크릴레이트 함유 잉크는 이의 잉크로서의 유용성 이외에도 적절한 가격 및 우수한 저장 안정성으로 인해서 바람직하다.

아크릴레이트형 UV 경화성 잉크는 통상적으로 광개시제, 반응성 단량체 또는 올리고머, 방부제, 유동조절제 등을 포함할 수 있는 반응성 기재에 분산된 안료로 형성된다. 잉크의 점도, 광택도 및 가교 밀도와 같은 특성은 제제에 사용된 반응성 희석제의 유형 및/또는 비율을 달리함에 따라 조절될 수 있다.

미국 특허 제3,856,744호(Radlove et al.)에는 에틸렌형 불포화  $\beta$ -히드록시 에스테르, 폴리이타코네이트 및, 임의로 반응성 희석제로서 작용하는 폴리아크릴레이트를 포함하는 광중합성 잉크 조성물이 기재되어 있다. Radlove et al.의 문헌에 기재된 조성물은 필수 성분으로 폴리이타코네이트 2~10 중량%를 포함한다.

미국 특허 제4,826,890호(Gupta)에는 디알킬 무코네이트 및 p-아세톡시스티렌의 공중합체, 폴리에틸렌형 불포화 방사중합성 화합물 및 임의로 모노에틸렌형 불포화 단량체, 예를 들면 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물이 기재되어 있다. 방사선 경화성 조성물에 대한 추가 문헌의 예로는 EP 457,499(Wojnarowicz); 미국 특허 제4,668,601호(Kistner); 미국 특허 제5,106,885호(Liu et al.); 미국 특허 제4,265,723호(Hesse et al.) 등이 있다.

또한, 고분자량 단량체로 알려진 거대단량체는 단량체성 반복 단위로 형성되고 중합성 말단기로 종결된 거대 분자이다. 이러한 거대단량체는 균일한 측쇄 또는 분지쇄를 제공하는 그래프트 공중합체의 제조에 오랫동안 사용되어 왔다. 미국 특허 제3,786,116호 및 제3,842,059호(Milkovich)는 그래프트 공중합체의 합성에 거대단량체를 사용하는 예의 특허들이다. 아크릴레이트 함유 거대단량체는 예를 들면 미국 특허 제5,147,952호(Mori)에서와 같이 공지되어 있다.

UV 경화성 잉크에 거대단량체를 혼입시키는 시도가 이루어져 왔었다. EP 187,045(Kerr)에는 방사선 경화성 인쇄 잉크의 제조에 거대단량체를 사용하는 것이 기재되어 있다. 이 문헌에서 사용된 거대단량체는 비닐 방향족 단량체인 반복 단위를 갖는다. 이 문헌에 의하면 저장 안정성, 접착성, 내구성 등과 같은 특성이 거대단량체내의 대량의 비닐 방향족 화합물로 인한 것으로 기재되어 있다. 그러나, 고비율의 방향족 단량체를 포함하는 조성물은 바람직하지 못한 특성을 지닐 수 있다. 예를 들면, 이러한 조성물은 자외선광에 의해 분해되기가 쉬우며, 그리하여 옥외 노출되는 용도에 대해서는 내구성이 불량하고 제품 수명도 짧게 된다. 방향족 거대단량체 함유 잉크 조성물은 폴리메틸메타크릴레이트와 같은 비방향족 중합체 기재에 잘 접착되지 않아서 이들은 전술한 물질을 포함하는 구조물에 사용하는 것은 적절치 않다.

따라서, 일단 경화되면 내구성이 있고, 자외선 광에 대해 내성이 있으며 아크릴레이트 기재에 잘 접착되는 방사선 경화성 잉크 조성물이 요구되고 있다.

본 발명은 지방족 아크릴레이트 작용성 거대단량체, 반응성 아크릴레이트 단량체, 유효량의 착색제, 유효량의 광개시제로 형성된 방사선 경화성 잉크를 제공한다. 이러한 잉크는 일단 경화되면 자외선광에 대한 내성이 우수하고, 폴리메틸메타크릴레이트와 같은 아크릴레이트 필름 지지체에 대한 접착력이 우수하며, 투명 또는 불투명하게 존재할 수 있다.

추가로 본 발명은 지방족 아크릴레이트 작용성 거대단량체, 반응성 아크릴레이트 단량체, 유효량의 광개시제를 포함하는 방사선 경화성 코팅을 제공한다. 본 발명에 의한 방사선 경화성 코팅은 다양한 기재에 대해 내구성이 있는 보호층을 제공할 수 있다.

본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "지방족"은 모든 비방향족 비고리형 또는 고리형 작용기를 포함하는 것을 의미한다. 지방족 잔기는 포화 또는 불포화될 수 있으며 치환될 수 있다.

본 발명에 사용된 거대단량체는 지방족 반복 단위 1 개 이상을 포함하며 중합성 말단기를 포함한다. 이러한 거대단량체는 일반적으로 수평균 분자량이 약 3,000~15,000이다.

잉크의 내구성 및 자외선 광에 대한 내성은 특히 옥외용으로 사용하고자 하는 용도에 유용한데, 이러한 용도의 예를 들면 내구성 교통 신호계 용도로서의 역반사성 시이트의 영상화 등이 있다. 본 발명의 코팅은 단독으로 사용하거나 또는 잉크와 함께 사용하여 자외선 광으로부터의 보호 및 내후성을 추가로 제공할 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

잉크 조성물의 거대단량체 성분은 수평균 분자량(Mn)이 약 3,000~15,000, 바람직하게는 약 6,000~10,000이고, 지방족 반복 단위 1 개 이상으로 형성되고 중합성 말단기를 포함하는 지방족 분자이다. 이러한 거대단량체를 포함함으로써 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 아크릴레이트형 필름에 대한 잉크의 접착성이 개선되며, 우수한 내용제성이 제공된다.

거대단량체를 형성하는 반복 단위는 지방족 기로 이루어진다. 즉 이 단위는 방향족 작용기를 포함하지 않는다. 이러한 고리형 또는 비고리형 지방족 반복 단위는 포화 또는 불포화될 수 있으며, 이는 비방향족 치환기로 원하는 만큼 치환될 수 있다. 적절한 반복기의 예로는 지방족 에틸렌형 불포화 카르복실산, 에스테르 및 기타의 잉크의 경화를 방해하지 않는 것이 있다. 이 중에서, 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 에틸렌 불포화 산이 잉크의 거대단량체 성분내에 존재하는 바람직한 반복기가 될 수 있다. 이들 거대단량체에 존재하는 반복기는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

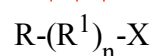
거대단량체의 중합성 말단기는 통상적으로 잉크의 제조에 사용되는 반응성 아크릴레이트 단량체 1 종 이상과 반응할 수 있는 지방족 에틸렌형 불포화기가 있다. 이러한 반응성 작용기는 거대단량체가 자외선에 노출되므로써 개시되는 자유 라디칼 중합 반응에 의해 특정의 필름 지지체에 직접 가교되도록 한다. 이와 같은 거대단량체의 말단기로서 유용한 예로는 에틸렌형 불포화 카르복실산, 예를 들면 아크릴산 및 메타크릴산 등이 있다.

바람직한 거대단량체의 예로는 하기 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물 등이 있다.

#### 화학식 I

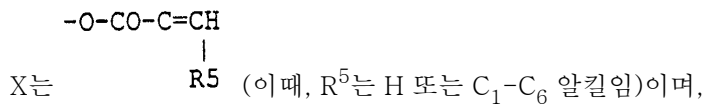
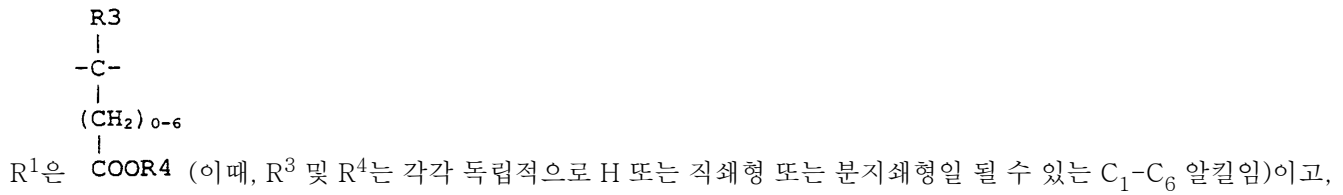


#### 화학식 II



상기 식에서, R은 H, 직쇄형 또는 분지쇄형이 될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 또는 직쇄형 또는 분지쇄형이 될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알콕시이고,

R<sup>2</sup>는 직쇄형 또는 분지쇄형이 될 수 있으며 -CONR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>CO-, -COO- 또는 -OCO- 결합 1 이상이쇄 중간에 포함될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬이며,



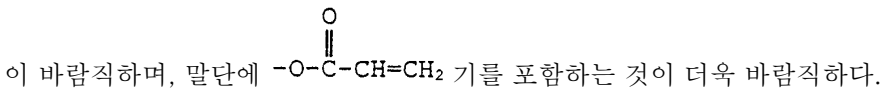
n은 소정의 분자량을 제공하는데 충분한 수, 통상적으로는 약 10~210이다.

바람직한 거대단량체의 예로는 메틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트 또는 이소부틸 메타크릴레이트/이소옥틸 아크릴레이트 반복 단위를 포함하는 것이 있다. 특히 바람직한 거대단량체는 메틸/메타크릴레이트 반복 단위 및 메타크릴 산 말단기를 포함한다. 적절한 메틸 메타크릴레이트 거대단량체는 일본 도쿄도에 소재하는 도아고세이 가부시키가이샤에서 거대단량체 수지 AA-10 및 AA-6, 미국 델라웨어주 월밍턴에 소재하는 아이씨아이 아크릴릭스, 인코포레이티드에서 거대단량체 수지 ELVACITE EP-M1010으로 시판된다.

거대단량체는 소정의 접착력, 내후성 및 내용제 특성을 갖는 잉크를 제공하는데 있어서 유효량으로 본 발명의 잉크에 존재한다. 일반적으로, 거대단량체는 잉크 중량을 기준으로 하여 약 10~60 중량%, 바람직하게는 약 10~40 중량%, 가장 바람직하게는 25~35 중량%로 형성된다.

1 종 이상의 반응성 아크릴레이트 단량체는 잉크 조성물에 존재한다. 이러한 반응성 단량체는 거대단량체 및 기타의 성분에 대한 희석제 또는 용제로서, 안료 결합제, 점도 저하제 및 가교제로서 작용한다.

일반적으로 에틸렌형 불포화 모노카르복실산 또는 폴리카르복실산의 임의의 방사선 경화성 치환 또는 비치환 에스테르는 잉크 조성물의 반응성 아크릴레이트 성분으로서 사용할 수 있다. 아크릴레이트 단량체는 말단에 비닐기를 포함하는 것



반응성 아크릴레이트 단량체의 특히 바람직한 예로는 헥사디올 디아크릴레이트, 테트라히드로프루푸릴 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 프로폭시화 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 등이 있다.

반응성 아크릴레이트 단량체 또는 혼합 반응성 아크릴레이트 단량체의 예로는 잉크 조성물을 기준으로 하여 일반적으로 약 25~70 중량%, 바람직하게는 약 40~60 중량%, 가장 바람직하게는 45~55 중량%로 형성된다. 반응성 아크릴레이트 단량체의 혼합물을 사용하는 경우, 각기 사용된 단량체의 함량은 소정의 복합 특성을 갖는 최종 조성물을 제공하는데 필요한 만큼 변화시킬 수 있다.

비반응성 용제는 필요할 경우 잉크에 포함시켜 개선된 유동 또는 수화 특성과 같은 특성을 제공할 수 있다. 이러한 용제의 예로는 유기 용제, 예를 들면 에탄올, 이소프로판올, 메틸 에틸 케톤 등이 있다.

잉크 조성물에 사용된 안료는 소정의 색상을 제공한다. 내구성 안료는 본 발명의 잉크에 사용하기에 바람직하며, 이는 이들이 우수한 옥외 내구성을 지니며 햇빛 및 원(element)에 노출시 변색을 방지할 수 있다는 것을 의미한다.

본 발명에 유용한 안료의 예로는 유기 또는 무기 화합물 등이 있다. 적절한 무기 안료로는 카본 블랙 및 티타니아(TiO<sub>2</sub>) 등이 있으며, 적절한 유기 안료의 예로는 프탈로시아닌, 안트라퀴논, 페르렌, 카르바졸, 모노아조벤즈이미다졸론, 디아조벤즈이미다졸론, 이소인돌리논, 모노아조나프톨, 디아릴리데피라졸론, 로드아민, 인디고이드, 퀴나크리돈, 디아조피르

안트론, 디니트르아닐린, 피라졸론, 디아니시딘, 피르안트론, 테트라클로로이소인돌리논, 디옥사진, 모노아조아크릴리드, 안트라피리미딘 등이 있다. 유기 안료는 주 분자에 부착된 작용기에 따라서 서로 다른 색조를 띌 수 있거나 또는 심지어는 여러가지의 다른 색상을 지닐 수 있다.

시판되는 유용한 유기 안료 착물의 예로는 상표명 PB 1, PB 15, PB 15:1, PB 15:2, PB 15:3, PB 15:4, PB 15:6, PB 16, PB 24 및 PB 60(청색 안료); PB 5, PB 23, PB 25(갈색 안료); PY 3, PY 14, PY 16, PY 17, PY 24, PY 65, PY 73, PY 74, PY 83, PY 95, PY 97, PY 108, PY 109, PY 110, PY 113, PY 128, PY 129, PY 138, PY 139, PY 150, PY 154, PY 156 및 PY 175(황색 안료); PG 1, PG 7, PG 10 및 PG 36(녹색 안료); PO 5, PO 15, PO 16, PO 31, PO 34, PO 36, PO 43, PO 48, PO 51, PO 60 및 PO 61(오렌지색 안료); PR 4, PR 5, PR 7, PR 9, PR 22, PR 23, PR 48, PR 48:2, PR 49, PR 112, PR 122, PR 123, PR 149, PR 166, PR 168, PR 170, PR 177, PR 179, PR 190, PR 202, PR 206, PR 207 및 PR 224(적색 안료); PV 19, PV 23, PV 37, PV 32 및 PV 42(보라색 안료); 및 PBLACK(흑색 안료) 등이 있다.

일반적으로 안료를 소정의 반응성 단량체 또는 거대단량체 수지로 분쇄하여 안료를 잉크 조성물에 혼입시킨다. 잉크가 역반사 백킹과 함께 사용되는 용도로 사용되는 경우, 안료는 역반사를 가능케 하고, 역반사 색상을 제공하는데 충분한 투명도를 제공하는 입자 크기로 분쇄하여야만 한다. 이는 예를 들면 안료를 분쇄(milling)하여 얻을 수 있다. 입자 크기는 사용된 안료의 성질에 따라 달라질 수 있지만, 안료를 약 10~100 nm의 입자 크기로 분쇄하는 경우 원하는 투명도를 제공하게 된다. 유효량의 안료를 사용하여 잉크에 원하는 색상 및 강도를 제공한다. 일반적으로, 잉크 조성물에 약 1~15 중량%의 안료가 사용된다. 사용된 정확한 함량은 사용된 안료 및 원하는 색상에 따라 다르게 된다.

자외선과 같은 화학선의 노출시 조성물이 경화되도록 잉크에 광개시제를 첨가한다. 알파 절단형 또는 수소 제거형 광개시제와 같이 당업계에 공지된 임의의 광개시제를 사용할 수 있다. 바람직한 광개시제의 예로는 미국 뉴욕주 아드시에 소재하는 시바 가이키 인코포레이티드에서 시판하는 IRGACURE 상표명 184, 651, 369, 1700, 1800 및 1850 및 DAROCUR 상표명 1173 및 4265 등이 있다.

광개시제는 잉크 조성물에 통상적으로 약 1~6 중량%, 바람직하게는 2~6 중량%로 조성물의 경화를 일으키기에 충분한 정도로 존재한다.

또한, 기타의 첨가제를 본 발명의 잉크 조성물에 사용하여 원하는 추가의 성질을 제공할 수 있다. 이러한 첨가제를 사용하는 경우, 거대단량체와 반응성을 갖되, 잉크의 경화에 해로운 영향을 미치지 않아야 한다. 사용 가능한 첨가제의 예로는 유동조절제, 균염제, 점도 개질제, 산화방지제, 힌더트 아민 광 안정화제(HALS), 수분 제거제, 자외선 광 흡수제(UVA) 등이 있다. 이러한 첨가제를 사용하는 경우, 이는 잉크 조성물을 기준으로 하여 약 0.5~5 중량% 범위내의 함량으로 각각 존재한다.

본 발명의 잉크는 분쇄법에 의해 1 종 이상의 아크릴레이트 단량체 또는 거대단량체 수지를 선택된 안료와 혼합하여 밀 베이스 또는 분산물을 제조한다. 일반적으로 안료는 페이스트 분산물로서 또는 고형 칩 또는 분말 분산물로서 첨가될 수 있다. 거대단량체가 액체 형태가 아닌 경우, 이를 적량의 반응성 아크릴레이트 단량체에 용해시킬 수 있다. 그후, 밀베이스 및 거대단량체 용액을 임의의 추가의 반응성 아크릴레이트 단량체, 광개시제 및 기타의 성분과 혼합한다. 이러한 성분은 임의의 효과적인 순서로 교반하면서 첨가 단계 사이에서 혼합할 수 있다. 또한, 이들은 단일의 단계에서, 반응 용기내에서의 "원 포트(one pot)" 공정으로 혼합할 수 있다.

"원 포트" 공정이 일반적으로 바람직하다. 이 방법에서, 안료는 우선 삼중 물을 사용하여 액체 단량체(들)로 분쇄하여 페이스트를 형성하거나 또는 이중 물을 사용하여 고형 수지로 분쇄하여 칩 또는 분말 분산물을 형성한다. 추가의 단량체(들)를 교반하면서 혼합 용기에 첨가한다. 광개시제를 제외한 나머지 모든 성분을 중간 속도로 교반하면서 용기에 첨가하였다. 모든 성분이 첨가된 후, 모든 고형물이 용해되어 균질한 용액을 얻을때 까지 혼합 속도를 증가시켰다. 일정한 온도에서 혼합을 유지하는데 필요한 만큼 혼합 속도를 조절한다. 그후, 혼합 속도를 낮추고, 용액을 광으로부터 차단시키고, 광개시제가 완전 혼입될 때까지 중간의 속도에서 혼합하면서 광개시제를 첨가한다. 고형의 칩 또는 분말 분산물로서 안료를 첨가하는 방법이 특히 바람직하다.

2 단계의 제조 단계후의 절차는 첨가된 안료 분산물의 유형에 따라 다르다. 안료가 페이스트 분산물로서 첨가되는 경우, 안료는 삼중 물을 사용하여 액체 단량체(들)로 분쇄하여 페이스트를 형성한다. 고형 거대단량체 수지를 고속으로 교반하면서 충분한량의 액체 단량체(들)에 첨가하여 거대단량체를 용해시키고, 점성의 액체를 형성한다. 광개시제를 제외한 나머지 모든 성분과 함께 안료 및 점성 액체를 합하고, 균질한 용액이 얻어질 때까지 교반하였다. 혼합 속도를 낮추고, 용액을 광으로부터 차단하며, 광개시제가 완전 혼입될 때까지 중간 속도로 혼합하면서 첨가하였다.

안료를 고형 칩 또는 분말 분산물로서 첨가하는 경우, 안료는 이중 물을 사용하여 충분한 고형 거대단량체 수지로 분쇄하여 칩 또는 분말 분산물을 형성한다. 이 분산물을 고속으로 충분한 액체 단량체(들)에 혼합시킴으로써 거대단량체를 용해시켜 균질한 점성의 안료 용액을 얻었다. 나머지 거대단량체를 고속으로 교반하면서 충분한 액체 단량체(들)와 혼합하여 거대단량체를 용해시키고, 점성 액체를 형성하였다. 안료 용액, 점성의 거대단량체 용액 및 광개시제를 제외한 나머지 모든 성분을 합하고, 균질한 용액이 얻어질 때까지 교반하였다. 혼합 속도를 낮추고, 용액을 광으로부터 차단시키고, 광개시제가 완전 혼입될 때까지 중간 속도로 혼합하면서 첨가하였다.

조성물의 방사선 경화성 잉크는 일반적으로 소정의 물품 또는 기재상에 잉크를 스크린 인쇄하고, 잉크 층을 자외선과 같은 방사선으로 처리하여 경화시키는데 사용된다. 잉크를 사용하여 임의의 소정의 영상을 형성할 수 있다. 예를 들면, 영상은 선택적이거나 또는 불연속적이 될 수 있으며, 문구, 문자와 숫자의 조합, 그래프 부호 또는 디자인 등은 기재의 전체 표면에 연속 층을 형성할 수 있다. 기재는 미소구형 또는 입방체 코너형 역반사 시이트를 비롯한 밀폐된 또는 캡슐화된 렌즈 역반사 시이트와 같은 역반사 시이트가 바람직하다. 캡슐화된 렌즈 시이트의 예로는 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제3,190,178호, 제4,025,159호, 제4,896,943호, 제5,064,272호 및 제5,066,098호 등이 있다. 입방체 코너 시이트는 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제3,648,348호, 제4,801,193호, 제4,895,428호 및 제4,938,563호 등이 있다.

방사선 경화성 잉크 이외에, 본 발명은 방사선 경화성 내구성 코팅 조성물을 제공한다. 이 조성물은 잉크에 대해 전술한 바와 같은 지방족 거대단량체, 1 종 이상의 반응성 아크릴레이트 단량체, 광개시제 및 첨가제를 포함하나, 안료는 포함하지 않는다. 코팅 조성물은 안료 배합 단계를 제외하고, 잉크와 같은 방법으로 제조한다.

방사선 경화성 코팅 조성물은 단독으로 사용하여 임의의 선택된 기재에 대해 광택도, 내용제성, 세정성, 내구성 및 내후성을 제공할 수 있거나 또는 본 발명의 잉크에 대한 탑 코트로서 사용될 수 있다. 본 발명의 방사선 경화성 잉크 및 본 발명의 코팅 조성물의 조합으로 우수한 세정성, 내구성 및 내후성을 제공하면서 물품에 색상을 부여하게 된다.

본 발명의 잉크 및 코팅은 하기의 실시예에서 추가로 기재된다. 이러한 실시예는 단순한 예시용이지, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 실시예는 전술한 임의의 방법으로 제조할 수 있는 코팅 및 잉크 배합의 실시예가 될 수 있다. 실시예 8은 고형 칩 안료 분산물을 사용하여 제조하였다.

## 실시예

본 실시예에서는 하기와 같은 약어를 사용한다.

HDDA-헥산디올 디아크릴레이트

THFFA-테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트

IBOA-이소보르닐 아크릴레이트

EEEE-에톡시에톡시에틸 아크릴레이트

NPGPDA-네오펜틸글리콜 디아크릴레이트

(PO)NPGPDA-프로폭시화 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트

TMPTA-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

PEA-펜옥시에틸 아크릴레이트

IRGACURE 1700-비스(2,6-디메틸벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논의 광개시제 혼합물

DC163-폴리디메틸 실록산

Modaflow-아크릴 공중합체 유동 조절 첨가제

실시예 1

성분	중량%
도아고세이 AA-10 아크릴 거대단량체	23.0
HDDA	30.0
THFFA	20.0
프탈로 블루 안료	6.2
NPGPDA	16.7
Modaflow	0.9
IRGACURE 1700	3.2

실시예 2

성분	중량%
EEEE/(PO)NPGDA 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트내의 PB7 흑색 안료 20%	20
HDDA내의 도아고세이 AA-6 거대단량체의 50/50 혼합물	58
THFFA	14
HDDA	1
IRGACURE 1700	5
DC163	2

실시예 3

성분	중량%
(PO)NPGDA내의 PB7 흑색 안료 20%	20
HDDA내의 AA-6 거대단량체의 50/50 혼합물	58
THFFA	14
HDDA	1
IRGACURE 1700	5
DC163	2

실시예 4

성분	중량%
EEEE/(PO)NPGDA내의 PB7 흑색 안료 20%	19
AA-6/HDDA(50/50)	16
AA-6/THFFA(50/50)	42
HDDA	16
IRGACURE 1700	5
DC163	2

실시예 5

성분	중량%
(PO)NPGDA내의 PB7 흑색 안료 20%	20.5
AA-6/HDDA(50/50)	27
AA-6/THFFA(50/50)	30
HDDA	9
THFFA	7
IRGACURE 1700	5
Modaf flow	1.5

#### 실시예 6

성분	중량%
HDDA	38.1
THFFA	21.4
도아고세이 AA-6	28.8
Acryloid B-67 아크릴 수지 롬 앤드 하스에서 시판하는 비반응성 이소부틸메타크릴레이트 중합체	3.2
광개시제	3.0
실리콘 유동조절제	1.5
힌더드 아민 광 안정화제	2.0
페놀성 산화방지제	2.0

#### 실시예 7

성분	중량%
HDDA	35.0
THFFA	12.5
IBOA	12.0
도아고세이 AA-6	30.0
Acryloid B-67 아크릴 수지 롬 앤드 하스에서 시판하는 비반응성 이소부틸메타크릴레이트 중합체	6.0
광개시제	3.0
실리콘 유동조절제	1.5

#### 실시예 8

성분	중량%
HDDA	30.0
THFFA	30.0
50% 피그먼트 레드 179/AA-6 칩 분산물	14.0
도아고세이 AA-6 거대단량체	19.5
광개시제	5.0
실리콘 유동조절제	1.5

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.



(a) 잉크의 경화를 방해하지 않는 1 또는 그 이상의 지방족 반복 단위로 이루어지고, 지방족, 에틸렌계 불포화 말단기를 가지는 지방족 (메트)아크릴레이트 작용성 거대단량체, 10 내지 40 중량%;

(b) 가교제로 작용하는 반응성 아크릴레이트 단량체, 40 내지 60 중량%;

(c) 잉크 조성물의 1 내지 15 중량%인 착색제; 및

(d) 잉크 조성물의 2 내지 6 중량%인 광개시제

를 포함하는 방사선 경화성 잉크로서,

여기서, 거대단량체 (a)의 지방족, 에틸렌계 불포화 말단기가 반응성 아크릴레이트 단량체(b)와 반응할 수 있는 것인 방사선 경화성 잉크.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 지방족 (메트)아크릴레이트 작용성 거대단량체가 메틸메타크릴레이트 거대단량체를 포함하는 것인 잉크.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 지방족 (메트)아크릴레이트 작용성 거대단량체가 메타크릴로일 말단기를 갖는 것인 잉크.

## 청구항 4.

삭제

## 청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응성 아크릴레이트 단량체가 모노아크릴레이트 및 디아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 것인 잉크.

## 청구항 6.

제5항에 있어서, 디아크릴레이트:모노아크릴레이트의 비가 2:1 내지 0.85:1인 잉크.

## 청구항 7.

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응성 아크릴레이트 단량체가 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 프로폭시네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 잉크.

## 청구항 8.

제1항에 있어서, 광개시제가  $\alpha$ -히드록시 아세토펜과 혼합된 비스-아세토-포스핀 옥시드를 포함하는 것인 잉크.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제1항에 있어서, 광개시제가 포스핀 옥사이드, 알파 분절형 또는 수소 제거형 광개시제를 포함하는 것인 잉크.

청구항 16.

(a) 잉크의 경화를 방해하지 않는 1 또는 그 이상의 지방족 반복 단위로 이루어지고, 지방족, 에틸렌계 불포화 말단기를 가지는 지방족 (메트)아크릴레이트 작용성 거대단량체, 10 내지 40 중량%;

(b) 가교제로 작용하는 반응성 아크릴레이트 단량체, 30 내지 70 중량%;

(c) 코팅 조성물의 1 내지 6 중량%인 광개시제

를 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물로서,

여기서, 거대단량체 (a)의 지방족, 에틸렌계 불포화 말단기가 반응성 아크릴레이트 단량체(b)와 반응할 수 있는 것인 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서, 지방족 (메트)아크릴레이트 작용성 거대단량체가 메틸메타크릴레이트 거대단량체를 포함하는 것인 코팅 조성물.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

제16항 또는 제17항에 있어서, 반응성 아크릴레이트 단량체가 모노아크릴레이트 및 디아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 것인 코팅 조성물.

#### 청구항 20.

제19항에 있어서, 디아크릴레이트:모노아크릴레이트의 비가 2:1 내지 0.85:1인 코팅 조성물.

#### 청구항 21.

제16항, 제17항, 제19항 및 제20항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응성 아크릴레이트 단량체가 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 프로폭시네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 프로폭시트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 코팅 조성물.

#### 청구항 22.

제16항에 있어서, 광개시제가  $\alpha$ -히드록시 케톤과 혼합된 포스핀 옥시드를 포함하는 것인 코팅 조성물.

#### 청구항 23.

삭제

#### 청구항 24.

역반사층 및 제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제8항 및 제15항 중 어느 하나의 항에 따른 방사선 경화성 잉크로부터 그 층 위에 형성된 영상을 포함하는 역반사 시이트(retroreflective sheeting).

#### 청구항 25.

제24항에 있어서, 제16항, 제17항 및 제19항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 따른 방사선 경화성 탑 코트(top coat)를 더 포함하는 시이트.

#### 청구항 26.

기재에 부착된 제24항의 역반사 시이트를 포함하는 신호계 물품(signage article).