

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 776**

51 Int. Cl.:

C08F 263/06 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 291/00 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/106 (2014.01)
C09D 131/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2016** **PCT/JP2016/052375**
87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016** **WO16125663**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2016** **E 16746494 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 3211015**

54 Título: **Composición de resina fotocurable, tinta y revestimiento**

30 Prioridad:

03.02.2015 JP 2015019430

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2024

73 Titular/es:

OSAKA SODA CO., LTD. (100.0%)
12-18 Awaza 1-chome, Nishi-ku
Osaka-shi, Osaka 550-0011, JP

72 Inventor/es:

YOKOYAMA, KATSUTOSHI;
OHASHI, SHINICHIRO;
KOHARA, MASAHIRO y
INOUE, SATOSHI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 986 776 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina fotocurable, tinta y revestimiento

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina fotocurable que contiene un polímero alílico (A) y una resina fijadora (B), y también se refiere a una tinta y un material de revestimiento que incluye la composición de resina. Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina fotocurable que tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos.

Antecedentes de la técnica

Se han utilizado diversas composiciones de resina que se pueden curar con luz (por ejemplo, rayos ultravioleta) en tintas, materiales de revestimiento, adhesivos, materiales fotorresistentes y otras aplicaciones. Por ejemplo, las tintas de impresión curables con UV son muy valoradas porque, por ejemplo, tienen una alta velocidad de curado de modo que se pueden curar en un tiempo corto; son respetuosas con el medio ambiente debido a que no usan disolventes; y pueden ahorrar recursos y energía. Por consiguiente, se utilizan cada vez más en la práctica.

Entre tales composiciones de resina, las que contienen resinas de ftalato de dialilo derivadas de ftalato de dialilo (orto-ftalato de dialilo, iso-ftalato de dialilo o tere-ftalato de dialilo) se utilizan como tintas *offset* UV para papel.

Sin embargo, en aplicaciones de tinta *offset*, se sabe que la incorporación de resinas de ftalato de dialilo da como resultado una adhesión insuficiente a sustratos plásticos (véase, por ejemplo, la bibliografía de patente 1). Hoy en día, productos de diversos tipos de materiales plásticos, incluyendo el tere-ftalato de polietileno (PET) y el polipropileno (PP), están en el mercado. Por lo tanto, existe la necesidad de mejorar la adhesión a sustratos plásticos con respecto a los cuales las resinas de ftalato de dialilo presentan problemas.

La bibliografía de patente 2 describe que, entre las composiciones de tinta curables con rayos de energía activa que contienen cada una un monómero de acrilato fotopolimerizable, un pigmento, un fotoiniciador y una resina derivada de petróleo que es soluble en el monómero de acrilato fotopolimerizable, aquellas que contienen resinas específicas derivadas de petróleo tienen una excelente capacidad de transferencia y adhesión a películas de resina de olefina tales como películas de polietileno o polipropileno. Sin embargo, estas composiciones de tinta curables con rayos de energía activa tienen un problema de versatilidad en el sentido de que las resinas de ftalato de dialilo son compatibles con limitadas resinas derivadas de petróleo.

La bibliografía de patente 3 se refiere a una composición de resina curable con rayos de energía activa particular que comprende un prepolímero de ftalato de dialilo hidratado entre los compuestos curables por irradiación con rayos de energía.

La bibliografía de patente 4 se refiere a una composición curable específica basada en eno-tiol que comprende un compuesto de tiol que tiene dos o más grupos específicos en la molécula, y un oligómero eno que tiene una estructura alicíclica, o de anillo aromático y dos o más grupos etilénicamente insaturados en la molécula, con un peso molecular promedio en número de 500 a 20.000 en términos de poliestireno.

Listado de citas**Bibliografía de patentes**

Bibliografía de patentes 1: JP S52-4310 A
Bibliografía de patentes 2: JP 2010-189537 A
Bibliografía de patentes 3: JP H01-131223 A
Bibliografía de patentes 4: WO 2014/203779 A1

55 **Sumario de la invención****Problema técnico**

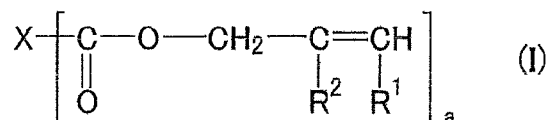
La presente invención tiene como objeto proporcionar una composición de resina fotocurable que tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos y que puede formar una composición con buena compatibilidad.

Solución al problema

Como resultado de estudios exhaustivos, los presentes inventores han descubierto que una composición de resina fotocurable que contiene un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico que tiene una estructura específica, y una resina fijadora (B) tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos y puede formar

una composición con buena compatibilidad, logrando así la presente invención.

Específicamente, la composición de resina fotocurable de la presente invención contiene: un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico representado por la fórmula (I) a continuación; y una resina fijadora (B) del tipo y cantidad especificados en la reivindicación 1,



en donde R¹ y R² representan cada uno H o CH₃; X representa un grupo con valencia a que tiene una estructura cíclica con de cuatro a ocho miembros saturada o parcialmente insaturada no sustituida; y a representa 2 o 3.

Una composición de resina fotocurable que contiene un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico de fórmula (I) y una resina fijadora (B) tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos.

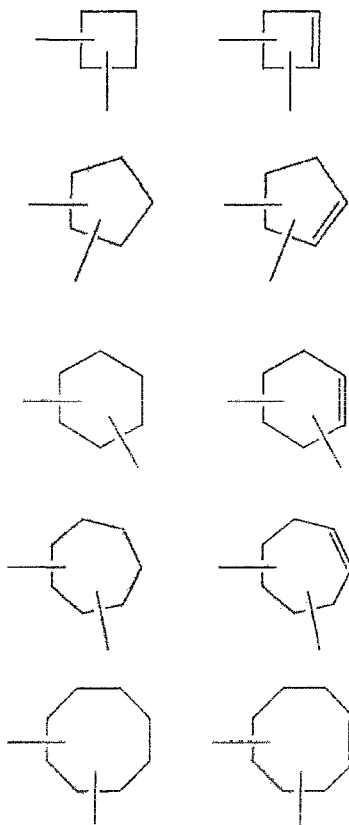
Asimismo, dicha composición de resina fotocurable muestra una excelente adhesión particularmente a la resina de polipropileno (PP).

Esto se debe presumiblemente a que el polímero alílico (A) y la resina de PP tienen polaridades similares y, por otra parte, la resina fijadora (B) y la resina de PP tienen también polaridades similares y, por lo tanto, la combinación del polímero alílico (A) y la resina fijadora (B) en la composición fotocurable es favorable para la adhesión a la resina de PP.

Además, la composición de resina fotocurable que contiene el polímero alílico (A) y la resina fijadora (B) en combinación con otros componentes de resina puede formar una composición con buena compatibilidad.

Por lo tanto, la composición de resina fotocurable es adecuada como componente de tintas o materiales de revestimiento para una resina de PP, a la que las composiciones de resina de ftalato de dialilo convencionales les resulta difícil adherirse estrechamente.

En la composición de resina fotocurable de la presente invención, X en la fórmula (I) tiene preferentemente cualquiera de las siguientes estructuras cíclicas:



Preferentemente, la composición de resina fotocurable de la presente invención contiene además un compuesto etilénicamente insaturado (C).

- 5 El compuesto etilénicamente insaturado (C) tiene buena compatibilidad con el polímero alílico (A) y la resina fijadora (B) y, por lo tanto, es adecuado para proporcionar una composición con buena compatibilidad.

Preferentemente, la composición de resina fotocurable de la presente invención contiene además un iniciador de fotopolimerización.

- 10 La composición que contiene un iniciador de fotopolimerización se puede polimerizar con facilidad mediante exposición a la luz, de modo que se puede producir un polímero con un peso molecular más alto en un tiempo corto.

La tinta de la presente invención incluye la composición de resina fotocurable de la presente invención.

- 15 Esta tinta es adecuada para imprimir sobre sustratos de plástico, y especialmente sobre sustratos de resina de PP (por ejemplo, láminas o películas).

El material de revestimiento de la presente invención incluye la composición de resina fotocurable de la presente invención.

- 20 Este material de revestimiento es adecuado para pintar sobre sustratos de plástico, y especialmente sobre sustratos de resina de PP (por ejemplo, láminas o películas).

El material de revestimiento de la presente invención es preferentemente un barniz de sobreimpresión.

- 25 El material de revestimiento de la presente invención es preferentemente un barniz de sobreimpresión.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona una composición de resina fotocurable que tiene buena adhesión a sustratos de polímeros sintéticos, particularmente sustratos plásticos, cuando se usa como componente de tintas, materiales de revestimiento, adhesivos o materiales fotorresistentes y que, además, es excelente en compatibilidad.

- 30 La presente invención proporciona una composición de resina fotocurable que tiene buena adhesión a sustratos de polímeros sintéticos, particularmente sustratos plásticos, cuando se usa como componente de tintas, materiales de revestimiento, adhesivos o materiales fotorresistentes y que, además, es excelente en compatibilidad.

Descripción de realizaciones

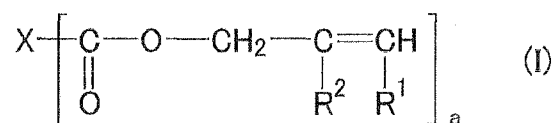
La presente invención se describe con detalle a continuación.

- 35 La presente invención se describe con detalle a continuación.

Polímero alílico (A)

La composición de resina fotocurable de la presente invención contiene un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico representado por la fórmula (I) siguiente:

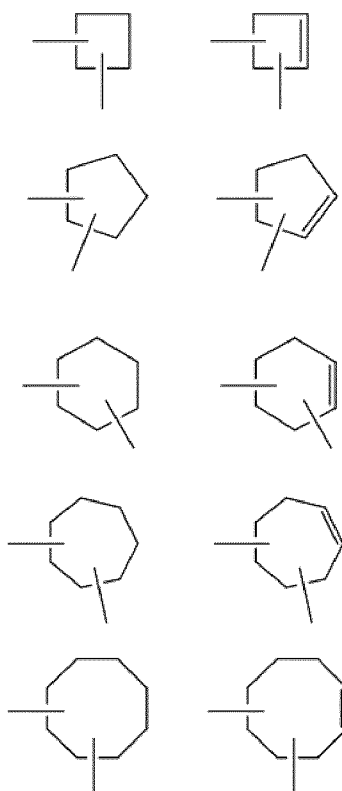
- 40 La composición de resina fotocurable de la presente invención contiene un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico representado por la fórmula (I) siguiente:



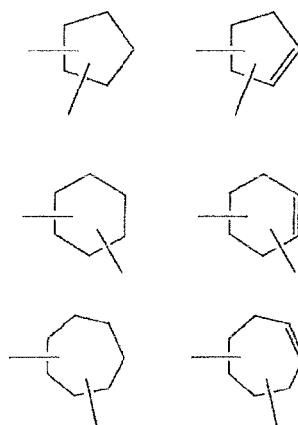
en donde R¹ y R² representan cada uno H o CH₃; X representa un grupo con valencia a que tiene una estructura cíclica con de cuatro a ocho miembros saturada o parcialmente insaturada no sustituida; y a representa 2 o 3.

- 45 en donde R¹ y R² representan cada uno H o CH₃; X representa un grupo con valencia a que tiene una estructura cíclica con de cuatro a ocho miembros saturada o parcialmente insaturada no sustituida; y a representa 2 o 3.

Ejemplos preferentes de X en la fórmula (I) incluyen aquellos que tienen las siguientes estructuras cíclicas:



Ejemplos más preferentes de X en la fórmula (I) incluyen aquellos que tienen las siguientes estructuras cíclicas:



5

Otros ejemplos más preferentes de X en la fórmula (i) incluyen aquellos que tienen las siguientes estructuras cíclicas:



10

X puede ser de varios tipos y puede tener una estructura cíclica distinta de las mencionadas anteriormente. Cuando X tiene una estructura cíclica parcialmente insaturada, el número de dobles enlaces en la estructura cíclica no está limitado a uno, y puede ser dos o más. Sin embargo, X no tiene una estructura cíclica aromática de seis miembros.

15 X puede estar reticulado intramolecularmente. Ejemplos de X reticulado intramolecularmente incluyen adamantano, norborneno y norbornano.

Puesto que X es un grupo con valencia a, donde a es 2 o 3, X es un grupo divalente o trivalente. Un número "a (2 o

3)" de grupos éster alílico [$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^2=\text{CHR}^1$] mostrados en la fórmula (I) están unidos a la estructura cíclica de X.

Se puede usar cualquier combinación de las posiciones de los grupos éster alílico [$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^2=\text{CHR}^1$] sustituidos en el anillo de X.

El compuesto alílico puede ser una mezcla de compuestos que difieren en la combinación de las posiciones de sustitución. En particular, cuando dos grupos éster alílico están unidos a un X de seis miembros, los dos grupos éster alílico pueden estar en orientación *orto*, *meta* o *para*, preferentemente en orientación *orto* o *para*.

Ejemplos específicos del compuesto alílico de fórmula (I) incluyen 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo, 1,3-ciclohexanodicarboxilato de dialilo, 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dialilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dialilo y 2-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dialilo. De estos son preferentes el 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo, el 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dialilo y el 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dialilo, siendo más preferente el 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo.

Un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos alílicos mencionados anteriormente se puede usar en la composición de resina fotocurable. Asimismo, copolímeros producidos mediante copolimerización del compuesto alílico de fórmula (I) y otros compuestos polimerizables se pueden usar en la composición de resina fotocurable. Ejemplos de compuestos copolimerizables incluyen ftalato de 3-metil-hexahidro-1,2-dialilo, ftalato de 4-metil-hexahidro-1,2-dialilo, ftalato de 3-metil-1,2,3,6-tetrahidro-1,2-dialilo y ftalato de 4-metil-1,2,3,6-tetrahidro-1,2-dialilo.

Los compuestos alílicos ilustrativos específicos de fórmula (I) se pueden producir, por ejemplo, mediante una reacción de esterificación entre ácido ciclohexanodicarboxílico o anhídrido ciclohexanodicarboxílico y alcohol alílico o cloruro de alilo, o una reacción de esterificación entre ácido ciclohexenodicarboxílico o anhídrido ciclohexenodicarboxílico y alcohol alílico o cloruro de alilo.

También se pueden usar productos comerciales de los compuestos alílicos ilustrativos específicos de fórmula (I).

El compuesto alílico de fórmula (I) se puede polimerizar mediante cualquier método, incluyendo reacciones de polimerización habituales. Un iniciador de polimerización adecuado, si fuera necesario, se puede añadir a la reacción de polimerización. El uso de un iniciador de polimerización permite la producción de un polímero con un peso molecular más alto en un tiempo corto.

Ejemplos del iniciador de polimerización usado en la reacción de polimerización del compuesto alílico incluyen iniciadores azo tales como azobisisobutironitrilo y 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo; iniciadores de peróxido tales como peróxidos de cetona, peroxicetales, hidroperóxidos, peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peróxido de benzoílo; e iniciadores de fotopolimerización, que incluyen: iniciadores de acetofenona tales como 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona y 1-hidroxiciclohexil fenil cetona; iniciadores de benzoína tales como benzoína y éter etílico de benzoína; iniciadores de benzofenona tales como benzofenona; iniciadores de fósforo tales como óxido de acilfosfina; iniciadores de azufre tales como tioxantona; e iniciadores de bencilo tales como bencilo y 9,10-fenantrenoquinona.

La cantidad del iniciador de polimerización con respecto a 100 partes en peso del compuesto alílico de fórmula (I) como monómero es preferentemente de 5,0 partes en peso o menos, más preferentemente de 3,0 partes en peso o menos. Asimismo, la cantidad es particularmente preferente de 0,001 a 3,0 partes en peso.

La temperatura de reacción durante la polimerización es preferentemente de 60 a 240 °C, por ejemplo de 80 a 220 °C. El tiempo de reacción es preferentemente de 0,1 a 100 horas, por ejemplo, de 1 a 30 horas.

Un polímero alílico (A) que tiene una unidad monomérica basada en el compuesto alílico de fórmula (I) se puede preparar mediante polimerización del compuesto alílico de fórmula (I) tal como se describe anteriormente o por otros métodos.

La cantidad de la unidad monomérica basada en el compuesto alílico de fórmula (I), basada en el 100 % en peso del polímero alílico (A), es preferentemente del 20 % en peso o más, más preferentemente del 50 % en peso o más, aún más preferentemente del 80 % en peso o más, particularmente preferentemente del 98 % en peso o más, y puede ser del 100 % en peso.

El polímero alílico (A) tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 300.000 o menos, más preferentemente de 200.000 o menos. El peso molecular promedio en peso es más preferentemente de 2000 a 150.000, de forma particularmente preferente de 5000 a 140.000.

La cantidad del polímero alílico (A) en la composición de resina fotocurable de la presente invención es preferentemente del 1 % al 50 % en peso, más preferentemente del 1 % al 40 % en peso, aún más preferentemente

del 1 % al 30 % en peso de la cantidad total de la composición de resina fotocurable. Cuando una resina fijadora (B) y un compuesto etilénicamente insaturado (C), que se describirán a continuación, se añaden al polímero alílico (A) dentro del intervalo indicado anteriormente, estos pueden mantenerse suficientemente solubles para que la composición tenga una compatibilidad excelente.

5

Resina fijadora (B)

Los ejemplos de resinas fijadoras (B) que se pueden usar en la composición de resina fotocurable de la presente invención incluyen una resina de poliéster insaturado, una resina de poliamida, una resina epoxídica, una resina fenólica, una resina de cloruro de vinilo, una resina de acetato de vinilo, una resina de uretano, una resina de ABS, una resina de AS, una resina de AAS, una resina de copolímero de etileno/ cloruro de vinilo, una resina de butiral, una resina de copolímero de etileno/ acetato de vinilo, una resinas de poliimida, una resina de poliactal, una resina de polietileno, una resina de policarbonato, una resina de estireno, una resina de estireno-ácido maleico, una resina de polisulfona, una resina de melamina, una resina de urea, una resina de xileno, una resina de cumarona, una resina de cetona, una resina de ácido maleico, de alcohol polivinílico, de éter polivinílico, una resina de politerpeno, una resina terpeno fenólica y una resina acrílica.

10

15

Para una mayor adhesión a películas de resina de olefina tales como películas de polipropileno, entre estas son preferentes las resinas con baja polaridad. En la presente invención, la resina fijadora (B) tiene un valor de SP, que es una medida de la polaridad, de 7,0 a 10,0, preferentemente de 8,0 a 10,0 y más preferentemente de 9,0 a 10,0.

20

Ejemplos de tales resinas incluyen: resina de polietileno (valor SP: 8.1), resina de estireno (valor de SP: 9.1), resina de acetato de vinilo (valor de SP: 9.4), resina de cloruro de vinilo (valor de SP: 9.6), resina de policarbonato (valor de SP: 9.8) y resina de estireno-ácido maleico (valor de SP: 9,85).

25

El valor de SP se puede calcular mediante el método de Fedors descrito en *Polymer Engineering and Science*, 14, (2), 147 (1974).

Para aumentar la adhesión a películas de resina de olefina, tales como películas de polipropileno, y en vista de la compatibilidad con el polímero alílico (A) y el compuesto etilénicamente insaturado (C) al que se añade en la composición de resina fotocurable, la resina es preferentemente una resina que contiene un anillo de benceno, más preferentemente una resina basada en estireno que tiene una unidad monomérica basada en estireno. Ejemplos de la resina basada en estireno incluyen una resina de AS, una resina de ABS, una resina de estireno y una resina de estireno-ácido maleico, siendo particularmente preferente la resina de estireno o la resina de estireno-ácido maleico.

35

La cantidad de resina fijadora (B) contenida en la composición de resina fotocurable es de 50 a 1000 partes en peso, preferentemente de 100 a 900 partes en peso, más preferentemente de 200 a 800 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del polímero alílico (A) de la composición de resina fotocurable. Cuando la cantidad está dentro del intervalo indicado anteriormente, la composición tiene suficiente adhesión a sustratos plásticos, y el polímero alílico (A) y la resina fijadora (B) se mantienen suficientemente solubles para que la composición tenga una compatibilidad excelente. Además, cuando se añade el compuesto etilénicamente insaturado (C), pueden mantenerse suficientemente solubles.

40

Compuesto etilénicamente insaturado (C)

45

La composición de resina fotocurable de la presente invención contiene preferentemente un compuesto etilénicamente insaturado (C) que se puede curar mediante exposición a la luz. El compuesto etilénicamente insaturado (C) tiene preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 10, aún más preferentemente de 2 a 6 dobles enlaces carbono-carbono. El compuesto etilénicamente insaturado (C) puede ser, por ejemplo, un compuesto éster de ácido (met)acrílico, un compuesto de (met)alilo o un compuesto de vinilo. Igualmente, el compuesto etilénicamente insaturado también puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

50

Ejemplos del compuesto éster de ácido (met)acrílico incluyen compuestos éster de ácido (met)acrílico de alcoholes tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerol, polietilenglicol o polipropilenglicol y aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de estos compuestos éster de ácido (met)acrílico; compuestos éster de ácido (met)acrílico de aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de bisfenoles tales como bisfenol A o bisfenol F; compuestos éster de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de epoxi, (met)acrilato de uretano y (met)acrilato alquídico; y compuestos éster de ácido (met)acrílico tales como acrilato de aceite de soja epoxidado. Son preferentes compuestos éster de ácido (met)acrílico de alcoholes tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerol, polietilenglicol o polipropilenglicol y aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de estos compuestos éster de ácido (met)acrílico. Más preferentes son los compuestos éster de ácido (met)acrílico de alcoholes tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano o ditrimetilolpropano y aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de estos compuestos éster de ácido (met)acrílico.

60

65

Ejemplos del compuesto de (met)alilo incluyen ftalato de di (met)alilo e isocianurato de tri(met)alilo.

Ejemplos del compuesto de vinilo incluyen estireno, divinilbenceno, N-vinilpirrolidona y/o acetato de vinilo.

- 5 En vista de la compatibilidad con el polímero alílico (A) y la capacidad de curado en el fotocurado, entre estos es preferente el tetraacrilato de ditrimetilolpropano o el triacrilato de trimetilolpropano, siendo más preferente el tetraacrilato de ditrimetilolpropano.

- 10 La cantidad de compuesto etilénicamente insaturado (C) contenido en la composición de resina fotocurable de la presente invención es preferentemente de 50 a 1000 partes en peso, más preferentemente de 100 a 950 partes en peso, aún más preferentemente de 250 a 950 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del polímero alílico (A) de la composición de resina fotocurable.

- 15 La cantidad del compuesto etilénicamente insaturado (C) que va a estar contenido en la composición de resina fotocurable se añade preferentemente de modo que la composición de resina fotocurable tenga una viscosidad en el intervalo de 100 a 300 Pa-s (25 °C). Específicamente, la relación entre la resina fijadora (B) y el compuesto etilénicamente insaturado (C) (resina fijadora (B):compuesto etilénicamente insaturado (C)) añadido a la composición de resina fotocurable está preferentemente en el intervalo de 10:90 a 70:30, más preferentemente de 20:80 a 60:40.

- 20 Otros aditivos

- 25 La composición de resina fotocurable de la presente invención puede contener un iniciador de polimerización y, en particular, preferentemente un iniciador de fotopolimerización. Ejemplos de iniciadores de fotopolimerización que pueden estar contenidos en la composición de resina fotocurable incluyen iniciadores de acetofenona tales como 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona y 1-hidrox ciclohexil fenil cetona; iniciadores de benzoína tales como benzoína y éter etílico de benzoína; iniciadores de benzofenona tales como benzofenona; iniciadores de fósforo tales como óxido de acilfosfina; iniciadores de azufre tales como tioxantona; e iniciadores de bencilo tales como bencilo y 9,10-fenantroquinona.

- 30 La cantidad del iniciador de fotopolimerización contenido en la composición de resina fotocurable está preferentemente en el intervalo del 0,1 % al 15 % en peso, más preferentemente del 0,5 % al 12 % en peso, aún más preferentemente del 1 % al 10 % en peso de la composición de resina fotocurable total.

- 35 Se puede usar un adyuvante de fotoiniciación (por ejemplo, un adyuvante de fotoiniciación de amina tal como trietanolamina) en combinación en la composición de resina fotocurable.

La cantidad del adyuvante de fotoiniciación está preferentemente en el intervalo del 0,1 % al 5 % en peso, más preferentemente del 0,5 % al 3 % en peso del peso de la composición de resina fotocurable total.

- 40 La composición de resina fotocurable de la presente invención puede contener diversos aditivos dependiendo del fin, y ejemplos de los aditivos incluyen estabilizadores (por ejemplo, inhibidores de polimerización tales como hidroquinona y metoquinona), agentes de coloración tales como pigmentos (por ejemplo azul cianina, disazo amarillo, carmín 6b, rojo laca C, negro de carbono, blanco de titanio), cargas y modificadores de la viscosidad. La cantidad del estabilizador contenido en la composición de resina fotocurable está preferentemente en el intervalo del 0,01 % al 2 % en peso, más preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso del peso de la composición de resina fotocurable total.

La cantidad del agente de coloración está preferentemente en el intervalo del 1 % al 50 % en peso, más preferentemente del 1 % al 45 % en peso del peso de la composición de resina fotocurable total.

- 50 La composición de resina fotocurable de la presente invención se puede preparar mezclando un polímero alílico (A) con una resina fijadora (B) y, opcionalmente, un compuesto etilénicamente insaturado (C), así como un iniciador de fotopolimerización, un adyuvante de fotoiniciación y aditivos (por ejemplo, un estabilizador, un pigmento). La composición de resina fotocurable de la presente invención se cura mediante exposición a la luz. La luz utilizada en el curado normalmente son rayos ultravioleta.

- 55 La reacción de curado de la composición de resina fotocurable se puede llevar a cabo con cualquier aparato de curado en cualquier condición de curado, y se pueden usar los métodos comúnmente utilizados para las reacciones de fotocurado.

- 60 La composición de resina fotocurable de la presente invención se puede usar en cualquier aplicación. Se puede usar en varios campos técnicos, tales como tintas (por ejemplo, tintas de impresión tales como tintas de impresión fotocurables para litografía, tintas de serigrafía y tintas de huecograbado), materiales de revestimiento (por ejemplo, materiales de revestimiento para papel, plásticos, metales, madera u otros sustratos, tales como barnices de sobreimpresión), adhesivos y materiales fotorresistentes.

- 65 Una tinta que incluye la composición de resina fotocurable de la presente invención es la tinta de la presente invención.

Un material de revestimiento que incluye la composición de resina fotocurable de la presente invención es el material de revestimiento de la presente invención. El material de revestimiento de la presente invención es preferentemente un barniz de sobreimpresión.

Por ejemplo, la tinta normalmente se puede producir de la siguiente forma. Un polímero alílico (A), una resina fijadora (B) y un estabilizador o similares se disuelven en un compuesto etilénicamente insaturado (C) con agitación a una temperatura de 60 °C a 100 °C para preparar un barniz. El barniz se mezcla con un pigmento, un iniciador de fotopolimerización y otros aditivos con agitación en un mezclador de mariposa y se muelen después usando, por ejemplo, un molino de tres rodillos para obtener una tinta.

Se puede producir un barniz de sobreimpresión de la misma manera que la descrita para la tinta con la excepción de que no se usa ningún pigmento.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle a continuación con referencia, pero sin limitación, a ejemplos.

Medición del peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) de polímeros alílicos. El peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) se midieron mediante GPC. El Mw y el Mn son el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número, respectivamente, con respecto a patrones de poliestireno.

Columna: KF-806L, KF-804, KF-803, KF-802 y KF-801 de Shodex conectadas en serie

Caudal: 1,0 ml/min

Temperatura: 40 °C

Detección: RID-6A

Muestra: Se preparó una muestra de medición disolviendo 20 mg de una muestra en 10 ml de tetrahidrofurano.

Ejemplo de producción 1: Síntesis de polímero de 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo

El 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo se preparó mediante una reacción de esterificación entre anhídrido ciclohexanodicarboxílico y alcohol alílico.

A un matraz separable de 3 l se añadieron 2400 g de 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo y 60 g de peróxido de benzoílo, seguido de agitación con calentamiento a 80 °C. Después de 2,5 horas de reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta 30 °C. Después del enfriamiento, se añadió metanol al matraz para precipitar un polímero. El polímero se secó a presión reducida a 40 °C durante 16 horas para obtener un polímero (cantidad producida: 408 g, rendimiento: 17 %, Mw = 32.000, Mw/Mn = 2,8), que se usó como Polímero 1.

Ejemplos 1 a 2 y Ejemplos comparativos 1 a 3

Se prepararon las composiciones de resina fotocurables con las formulaciones descritas en la tabla 1 y se evaluaron sus propiedades.

1) Evaluación de compatibilidad de composiciones de resina fotocurables

Se añadieron el polímero alílico (A) preparado en el Ejemplo de producción 1 o resina DAP, resinas fijadoras (B), un compuesto etilénicamente insaturado (C) y un inhibidor de polimerización en las cantidades de formulación indicadas en la tabla 1 y se mezclaron con calor a 100 °C para preparar composiciones de resina fotocurables. Las composiciones de resina fotocurables se enfriaron a temperatura ambiente y se dejaron en reposo durante una noche. Posteriormente, se evaluó el aspecto de cada composición en cuanto a la transparencia para determinar la compatibilidad. Las composiciones que tenían un aspecto transparente después del enfriamiento se calificaron como "buenas", y las que tenían un aspecto turbio se calificaron como "malas". La tabla 2 muestra los resultados.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Polímero alílico (A) o resina DAP	Polímero 1	10	7,5	-	-	30
	Resina DAP	-	-	10	30	-
Resina fijadora (B)	Piccolastic A75	30	-	30	-	-
	SMA2625	-	22,5	-	-	-
Compuesto etilénicamente insaturado (C)	SR355	60	70	60	70	70
Inhibidor de polimerización	Irganox 1076	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Los componentes distintos del Polímero 1 enumerados en la tabla 1 se describen a continuación.

Las cantidades de formulación indicadas en la tabla 1 se expresan en partes en peso.

5

Resina DAP: resina de ftalato de dialilo comercializada por Osaka Soda Co., Ltd.

Piccolastic A75: Resina de estireno comercializada por Eastman Chemical Company

10 SMA2625: resina de estireno-ácido maleico comercializada por CRAY VALLEY

SR355: tetraacrilato de ditrimetilolpropano comercializada por Sartomer

15 Irganox 1076: 3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo comercializada por BASF Japón

2) Ensayo de adhesión

A cada una de las composiciones de resina fotocurable preparadas en 1), Evaluación de la compatibilidad de las composiciones de resina fotocurables, se añadió Irgacure 907 (2-metil-1-[4-(metiltio) fenil] -2-morfolinopropan-1-ona comercializada por BASF Japón) como iniciador de fotopolimerización, y se mezclaron con calor para preparar una muestra para un ensayo de adhesión.

20

La cantidad del iniciador de fotopolimerización se ajustó a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total del polímero alílico (A) o resina DAP, la resina fijadora (B) y el compuesto etilénicamente insaturado (C) en la composición de resina fotocurable.

25

Las muestras preparadas para el ensayo de adhesión se recubrieron con una película de plástico (sustrato de polipropileno, lámina de PP colada altamente transparente comercializada por Tatsuta Chemical Co., Ltd., nombre comercial: High P Crystal ST-500, espesor: 0,3 mm) usando un RI Tester, tras lo cual se curaron usando una lámpara de haluro metálico con una salida de 120 W/cm (distancia a la lámpara: 11 cm, una pluralidad de pasadas a una velocidad de la cinta transportadora de 5 m/min hasta que la película de revestimiento perdió la pegajosidad). El aparato de curado por UV utilizado era un aparato de tipo cinta transportadora de curado UV comercializado por Eye Graphics Co., Ltd. Una tira de 18 mm de ancho de Cellotape (marca registrada) (Nichiban Co., Ltd., producto n.º LP-18, fuerza adhesiva: 4,01 N/10 mm) se unió a las películas de revestimiento resultantes. Después de frotar fuerte con el pulgar cinco veces, se despegó la tira de Cellotape (marca registrada). Los criterios de evaluación se describen a continuación. La tabla 2 muestra los resultados.

30

35

Cabe señalar que la composición de resina fotocurable del Ejemplo comparativo 1 tenía poca compatibilidad y no se pudo someter a un ensayo de adhesión (el resultado de la evaluación se indica con el símbolo "-").

40

5: La película de revestimiento no se desprendió por despegado rápido.

4: La película de revestimiento no se desprendió en absoluto por despegado gradual, sino que se desprendió ligeramente por despegado rápido.

45

3: La película de revestimiento no se desprendió en absoluto por despegado gradual, sino que se desprendió por despegado rápido.

2: Aproximadamente el 50 % de la película de revestimiento se desprendió incluso por despegado gradual.

50

1: La película de revestimiento se desprendió incluso por despegado gradual.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Compatibilidad	Buena	Buena	Mala	Buena	Buena
Adhesión	3	4	-	1	2

Una comparación entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1 revela que una combinación del Polímero 1, que era un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico de fórmula (I), y una resina fijadora (B), tenía mejor compatibilidad con un compuesto etilénicamente insaturado (C) que una combinación de resina DAP y la resina fijadora (B). Asimismo, como se observa por comparación de los Ejemplos 1 y 2 con los Ejemplos comparativos 2 y 3, el uso combinado del Polímero 1, que era un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico de fórmula (I), y una resina fijadora (B), también proporcionó una mejor adhesión a una lámina de polipropileno, a la cual son difíciles de adherir las composiciones fotocurables convencionales preparadas a partir de resinas de ftalato de dialilo, en comparación con cuando se usó la resina DAP o el Polímero 1 solos.

55

60

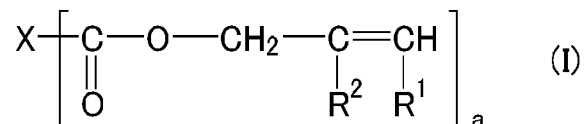
Aplicabilidad industrial

5 La composición de resina fotocurable de la presente invención se puede usar en tintas (por ejemplo, tintas *offset*), materiales de revestimiento, adhesivos, materiales fotorresistentes y otras aplicaciones para sustratos plásticos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina fotocurable, que comprende:

- un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico representado por la fórmula (I) a continuación; y
una resina fijadora (B) que tiene un valor de SP de 7,0 a 10,0 calculado mediante el método de Fedors descrito en *Polymer Engineering and Science*, 14, (2), 147 (1974), en donde la cantidad de la resina fijadora (B) es de 50 a 1000 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del polímero alílico (A) en la composición de resina fotocurable;

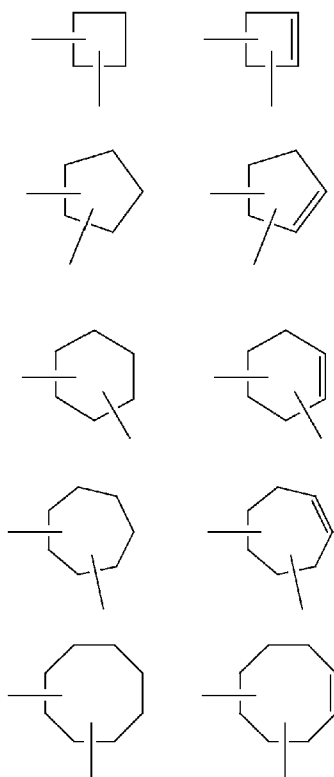


en donde R¹ y R² representan cada uno H o CH₃; X representa un grupo con valencia a que tiene una estructura cíclica con de cuatro a ocho miembros saturada o parcialmente insaturada no sustituida; y a representa 2 o 3.

2. La composición de resina fotocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina fijadora se selecciona del grupo que consiste en una resina de polietileno, una resina de estireno, una resina de acetato de vinilo, una resina de cloruro de vinilo, una resina de policarbonato y una resina de estireno-ácido maleico.

3. La composición de resina fotocurable de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la resina fijadora se selecciona del grupo que consiste en una resina de estireno y una resina de estireno-ácido maleico.

4. La composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde X en la fórmula (I) tiene cualquiera de las siguientes estructuras cíclicas:



5. La composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un compuesto etilénicamente insaturado (C).

6. La composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un iniciador de fotopolimerización.

7. Una tinta que comprende la composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Un material de revestimiento que comprende la composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. El material de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que es un barniz de sobreimpresión.