



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110997732 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 201880052883.7

(22) 申请日 2018.07.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110997732 A

(43) 申请公布日 2020.04.10

(30) 优先权数据
2017-161632 2017.08.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/027321 2018.07.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/039158 JA 2019.02.28

(73) 专利权人 株式会社大阪曹达
地址 日本大阪府

(72) 发明人 藤山卓也 岩崎令奈 大桥伸一郎
井上聪

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
C08F 263/06 (2006.01)
C08L 31/06 (2006.01)
C09D 11/02 (2014.01)
C09D 157/10 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 157/10 (2006.01)
C08F 18/16 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106715498 A, 2017.05.24
JP 特開2004-26934 A, 2004.01.29
CN 107075042 A, 2017.08.18
CN 105073790 A, 2015.11.18
CN 103865470 A, 2014.06.18
CN 103834237 A, 2014.06.04

审查员 孟熙

权利要求书2页 说明书12页

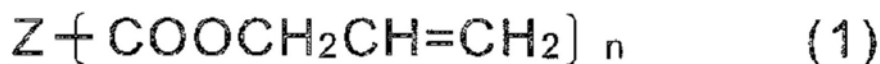
(54) 发明名称

光固化性树脂组合物、墨和涂料

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供:能构成与塑料基
材的密合性优异的组合物的光固化性树脂组
合物。本发明涉及一种光固化性树脂组合物,其特
征在于,含有烯丙基聚合物(A)和硅烷偶联剂
(B),所述烯丙基聚合物(A)是使下述通式(1)所
示的烯丙基化合物聚合而得到的。[式中,n表示2
~4中的任意整数,Z为任选具有烷基的n价的脂
环式烃基。] $Z-\left(\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\right)_n$ (1)

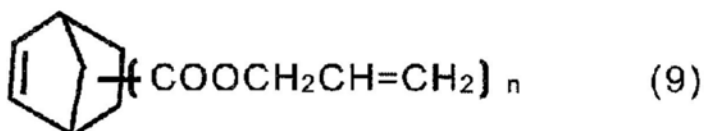
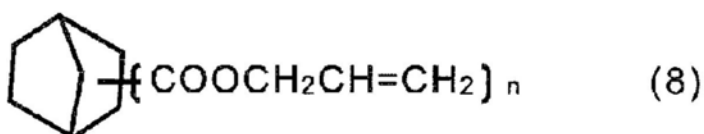
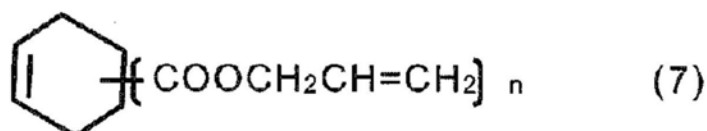
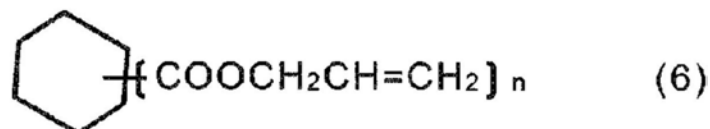
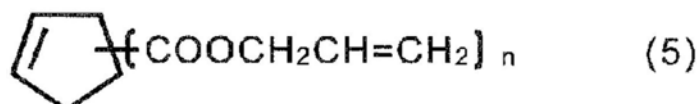
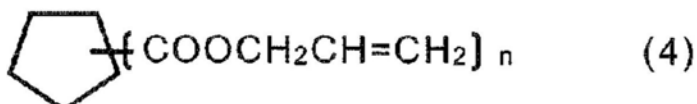
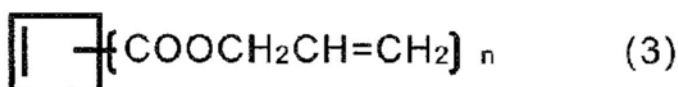
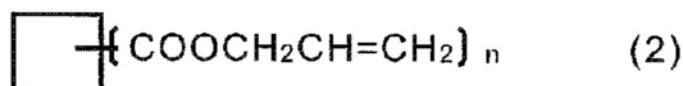
1. 一种光固化性树脂组合物, 其特征在于, 含有烯丙基聚合物 (A) 和硅烷偶联剂 (B), 所述烯丙基聚合物 (A) 是使下述式 (1) 所示的烯丙基化合物聚合而得到的,



式中, n 表示 2~4 中的任意整数, Z 为任选具有烷基的 n 价的脂环式烃基,

其中, 所述硅烷偶联剂 (B) 为选自由乙烯基系硅烷偶联剂、环氧系硅烷偶联剂、苯乙烯基系硅烷偶联剂、甲基丙烯酸类硅烷偶联剂、丙烯酸类硅烷偶联剂、脲系硅烷偶联剂、巯基系硅烷偶联剂、硫醚系硅烷偶联剂、多硫醚系硅烷偶联剂、烷基系硅烷偶联剂、氯烷基系硅烷偶联剂、异氰脲酸酯系硅烷偶联剂和异氰酸酯系硅烷偶联剂组成的组中的 1 种,

所述式 (1) 所示的烯丙基化合物为下述通式 (2)~(9) 所示的化合物中的任意者,



式中, n 为 2~4 中的任意整数,

所述硅烷偶联剂 (B) 的含量相对于所述烯丙基聚合物 (A) 100 重量份, 为 0.1~30 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的光固化性树脂组合物, 其中, 还含有烯属不饱和化合物 (C)。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的光固化性树脂组合物, 其中, 还含有光聚合引发剂。

4. 一种墨,其特征在于,包含权利要求1~3中任一项所述的光固化性树脂组合物。
5. 一种涂料,其特征在于,包含权利要求1~3中任一项所述的光固化性树脂组合物。
6. 根据权利要求5所述的涂料,其为罩印清漆。

光固化性树脂组合物、墨和涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及含有烯丙基聚合物(A)和硅烷偶联剂(B)的光固化性树脂组合物、以及包含该树脂组合物的墨、涂料。更详细而言,涉及与塑料基材的密合性优异的光固化性树脂组合物。

背景技术

[0002] 以往,通过光(例如紫外线)而固化的各种树脂组合物用于墨、涂料、粘接剂、光致抗蚀剂等。例如,紫外线固化型的印刷墨在固化速度快、能在短时间内固化;不使用溶剂因此有利于环境;为节约资源/节约能源等方面有较高评价,且推进了实用化。

[0003] 这样的树脂组合物中,含有衍生自苯二甲酸二烯丙酯(邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯)的苯二甲酸二烯丙酯树脂的树脂组合物作为纸用的UV胶版墨被采用。

[0004] 然而,已知的是,作为胶版墨使用时,如果配混苯二甲酸二烯丙酯树脂,则与塑料基材的密合性不充分(例如专利文献1)。近年来,市售有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)之类的各种塑料制品,要求改善作为苯二甲酸二烯丙酯树脂的缺点的与塑料基材的密合性。

[0005] 另外,记载了对于烯烃系树脂,添加具有氨基的硅烷偶联剂作为固化覆膜强、耐水密合性优异的活性能量射线固化型墨组合物(专利文献2)。然而,必须组合特定的丙烯酸酯,丙烯酸酯受到限定,缺乏通用性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭52-4310号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-199591号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于,提供:能构成与塑料基材的密合性优异的组合物的光固化性树脂组合物。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人进行了深入研究,结果发现:含有使具有特定结构的烯丙基化合物聚合而得到的烯丙基聚合物(A)、和硅烷偶联剂(B)的光固化性树脂组合物在与塑料基材的密合性方面优异,想到了本发明。

[0014] 即,本发明的光固化性树脂组合物的特征在于,

[0015] 含有烯丙基聚合物(A)和硅烷偶联剂(B),所述烯丙基聚合物(A)是使下述通式(1)所示的烯丙基化合物聚合而得到的。



[0017] [式中,n表示2~4中的任意整数,Z为任选具有烷基的n价的脂环式烃基。]

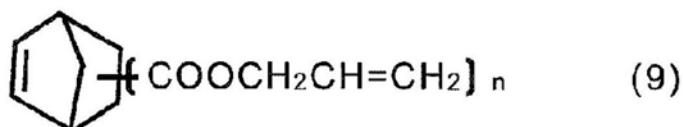
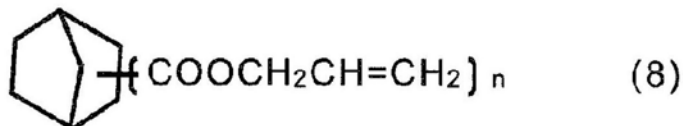
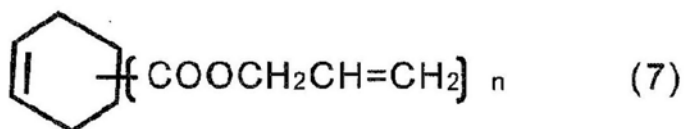
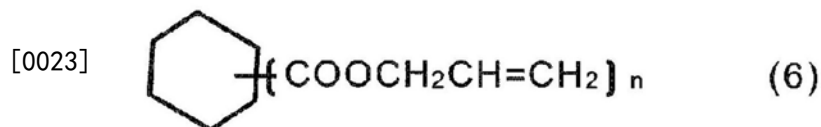
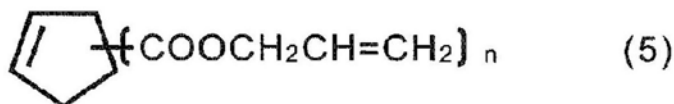
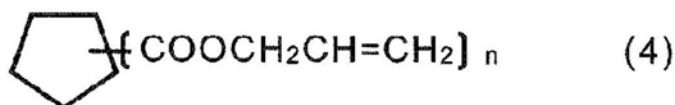
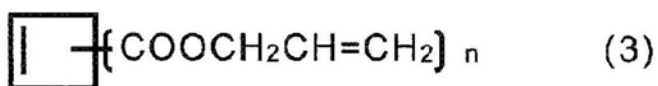
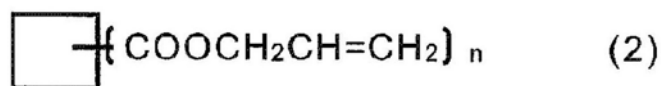
[0018] 如果含有使上述通式(1)所示的烯丙基化合物聚合而得到的烯丙基聚合物(A)和硅烷偶联剂(B),则成为对塑料基材的密合性优异的光固化性树脂组合物。进而,通过组合使用烯丙基聚合物(A)与硅烷偶联剂(B),从而可以协同地改善对塑料基材的密合性。

[0019] 另外,该光固化性树脂组合物特别是对PP(聚丙烯)树脂的密合性优异。

[0020] 认为这是由于,硅烷偶联剂(B)作为连接PP树脂与烯丙基聚合物(A)的粘接助剂发挥作用,包含烯丙基聚合物(A)和硅烷偶联剂(B)的光固化性组合物在对PP树脂的密合性的观点上成为优选的组合。

[0021] 因此,以往的使用苯二甲酸二烯丙酯树脂的组合物中,适合作为难以提高密合性的PP树脂用的墨、涂料的成分。

[0022] 本发明的光固化性树脂组合物中,上述通式(1)所示的烯丙基化合物优选为下述通式(2)~(9)所示的化合物中的任意者。



[0024] [式中,n为2~4中的任意整数。]

[0025] 本发明的光固化性树脂组合物优选还含有烯属不饱和化合物(C)。

[0026] 烯属不饱和化合物(C)跟烯丙基聚合物(A)和硅烷偶联剂(B)的相容性良好,因此,适于形成相容性良好的组合物。

[0027] 本发明的光固化性树脂组合物优选还含有光聚合引发剂。

[0028] 通过含有光聚合引发剂,从而利用光照射的聚合顺利进行,因此,可以在短时间内得到更高分子量的聚合物。

[0029] 本发明的墨的特征在于,包含本发明的光固化性树脂组合物。

[0030] 该墨适合作为用于印刷在塑料基材上的墨,特别适合作为印刷在PP树脂制的片、薄膜等基材上的墨。

[0031] 本发明的涂料的特征在于,包含本发明的光固化性树脂组合物。

[0032] 该涂料适合作为用于描绘在塑料基材上的涂料,特别适合作为用于描绘在PP树脂制的片、薄膜等基材上的涂料。

[0033] 另外,本发明的涂料优选为罩印清漆。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,作为墨、涂料、粘接剂和光致抗蚀剂的成分使用的情况下,可以得到对合成高分子的基材、特别是塑料基材的密合性良好的光固化性树脂组合物。

具体实施方式

[0036] 以下,对本发明详细地进行说明。

[0037] 烯丙基聚合物(A)

[0038] 本发明的烯丙基聚合物(A)只要为通过使下述式(1)所示的烯丙基化合物聚合而得到的聚合物就可以没有特别限制地使用,



[0040] [式中,n表示2~4中的任意整数,Z为任选具有烷基的n价的脂环式烃基。]。

[0041] 需要说明的是,n价基于与Z键合的COOH的数量,式(1)中,是指与Z键合的-COOCH₂CH=CH₂的数量。“任选具有烷基的n价的脂环式烃基”这样的表现也同样地,不排除除烷基以外的取代基键合于脂环式烃基的方式,但可以不具有除烷基以外的取代基。

[0042] 烯丙基聚合物(A)的重均分子量(Mw)优选2000~150000、更优选5000~140000。特别是n为2、且Z为形成脂环式烃基的环结构的碳数为4~10的脂环式烃基时的烯丙基聚合物(A)的重均分子量更优选8000以上、进一步优选10000以上、更优选120000以下、进一步优选100000以下、特别优选60000以下。需要说明的是,说明书中,“重均分子量”是指,用凝胶渗透色谱法(株式会社岛津制作所制、GPC系统)在常温(25℃)下测定,可以用标准聚苯乙烯标准曲线求出。

[0043] 基于上述式(1)所示的烯丙基化合物的单体单元的含量在烯丙基聚合物(A)100重量%中,优选20重量%以上、更优选50重量%以上、进一步优选80重量%以上、特别优选98重量%以上,也可以为100重量%。烯丙基聚合物(A)可以为上述式(1)所示的烯丙基化合物中的2个以上的不同种化合物、即、脂环式烯丙基化合物和芳香族系烯丙基化合物中的2个以上的共聚物。另外,烯丙基聚合物(A)可以为上述式(1)所示的烯丙基化合物、与除该式

(1)所示的烯丙基化合物以外的化合物、例如苯乙烯单体那样的具有C=C双键的不同种单体的共聚物。特别优选使式(1)所示的烯丙基化合物中的一者均聚而成的均聚物。

[0044] 烯丙基聚合物(A)的含量相对于光固化性树脂组合物总量,优选1~60重量%、更优选1~55重量%、进一步优选1~50重量%。烯丙基聚合物(A)的含量如果超过60重量%,则与烯属不饱和化合物(C)的溶解性变差,粘度也变高,操作性有时变差。烯丙基聚合物(A)的含量如果低于1重量%,则光固化性树脂组合物中有时无法得到充分的干燥性。烯丙基聚合物(A)的含量的前述下限值更优选5重量%以上、更进一步优选10重量%以上、特别优选20重量%以上。

[0045] 从更进一步改善深部固化性的观点出发,上述式(1)中的Z为任选具有烷基的n价的脂环式烃基。

[0046] (i) 任选具有烷基的n价的脂环式烃基

[0047] 上述式(1)中的Z为任选具有烷基的n价的脂环式烃基的情况下,脂环式烃基的形成环结构的碳数优选3~18、更优选4~12、更进一步优选4~10、特别优选5~7。

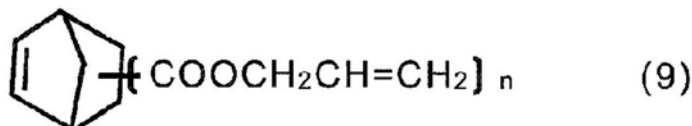
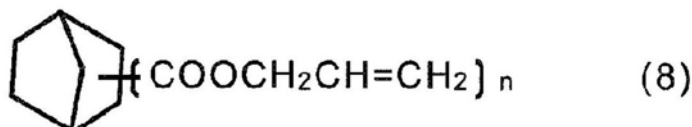
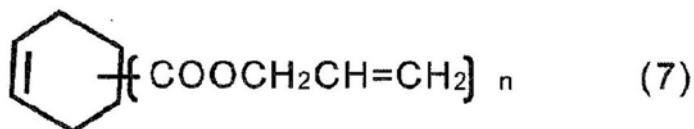
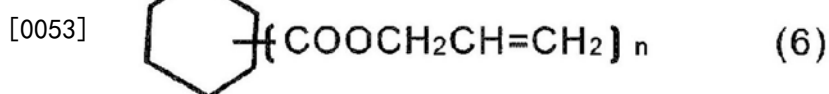
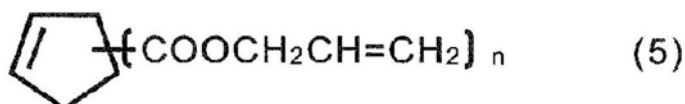
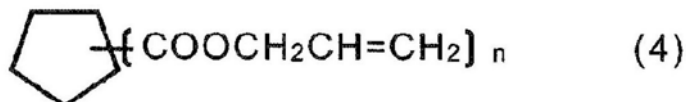
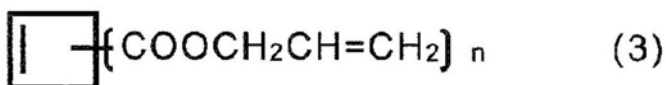
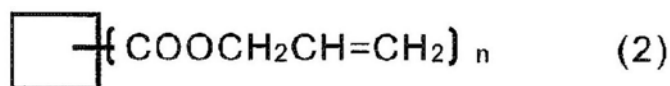
[0048] n价的脂环式烃基可以为饱和的n价的脂环式烃基,也可以在一部分中具有不饱和键,但优选饱和的n价的脂环式烃基。即,不饱和键的数量优选2以下、更优选1以下、特别优选0。需要说明的是,本发明中,脂环式是指,具备不具有芳香性的环状结构的烃基。

[0049] 而且,环的数量优选1个或2个,特别优选1个,也可以为3个以上。环的数量为2个以上的情况下,可以为稠环型,也可以为桥接环,还可以具有稠环和桥接环这两者的结构,但优选具有桥接环者。

[0050] 对于式(1)中的Z,在n价的脂肪族链状烃基中,n优选2或3、更优选2。

[0051] 另外,n价的脂环式烃基可以具有烷基,也可以不具有烷基。烷基只要为碳数1~10的直链或支链即可,优选碳数1~5、更优选甲基或乙基。烷基可以在脂环式烃基的能取代的位置存在1个或2个以上。进一步,n价的脂环式烃基可以具有除烷基以外的取代基,也可以不具有除烷基以外的取代基。

[0052] 作为上述式(1)中的Z为n价的脂环式烃基时的具体的烯丙基化合物,可以示例下述通式(2)~(9)(特别优选式(4)~式(7))的化合物。



[0054] [式中,n为2~4中的任意整数。]

[0055] 式(2)~(9)中,可以在环结构内进行桥接,作为在环结构内进行桥接的例子,可以示例金刚烷、降冰片烷等。

[0056] 式(2)~(9)的环上的 $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 基的取代位置可以为任意组合,也可以为它们的混合物。特别是,2个 $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 基键合于六元环时,2个 $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 基可以为邻位取向(1、2位的2取代)、或间位取向(1、3位的2取代)、或对位取向(1、4位的2取代)中的任意者,优选邻位取向(1、2位的2取代)、或对位取向(1、4位的2取代)。

[0057] 作为上述式(1)中的Z为n价的脂环式烃基时的具体的烯丙基化合物,可以示例环丁烷二羧酸二烯丙酯、环戊烷二羧酸二烯丙酯、环己烷二羧酸二烯丙酯(六氢苯二甲酸二烯丙酯)、降冰片烷二羧酸二烯丙酯、环丁烯二羧酸二烯丙酯、环戊烯二羧酸二烯丙酯、环己烯二羧酸二烯丙酯(四氢苯二甲酸二烯丙酯)、和降冰片烯二羧酸二烯丙酯、3-甲基-六氢-苯二甲酸1,2-二烯丙酯、4-甲基-六氢-苯二甲酸1,2-二烯丙酯、3-甲基-1,2,3,6-四氢-苯二甲酸1,2-二烯丙酯、4-甲基-1,2,3,6-四氢-苯二甲酸1,2-二烯丙酯、3,6-内亚甲基-3-甲基-1,2,3,6-四氢-苯二甲酸1,2-二烯丙酯、3,6-内亚甲基-4-甲基-1,2,3,6-四氢-苯二甲酸1,2-二烯丙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二烯丙酯、2-环己烯-1,2-二羧酸二烯丙酯等。Z更

特别优选为不具有不饱和键的环状结构,且碳数为4~7、进一步碳数为5或6、最优选碳数为6。其中,优选1,2-环己烷二羧酸二烯丙酯、1,3-环己烷二羧酸二烯丙酯、1,4-环己烷二羧酸二烯丙酯、降冰片烷二羧酸二烯丙酯,更优选1,2-环己烷二羧酸二烯丙酯。

[0058] 以下,有时将Z为任选具有烷基的n价的脂环式烃基的烯丙基化合物称为“脂环式烯丙基化合物”。

[0059] (ii) 烯丙基化合物的制造方法

[0060] 本发明的烯丙基化合物可以如下制造:在根据需要能使用的、酸性物质、碱性物质、催化剂、溶剂等的存在下、使下述通式(10)所示的羧酸化合物、或它们的酸酐与烯丙基卤化物或烯丙醇进行反应,从而可以制造。通式(10)所示的羧酸化合物可以以试剂、工业药品获得。作为式(1)所示的烯丙基化合物,当然可以使用式(1)所示的烯丙基化合物的市售品。

[0061] $Z-(COOH)_n \cdots (10)$

[0062] [式中,关于n和Z,跟前述通式(1)中的n和Z为相同的含义。]

[0063] 作为烯丙基卤化物,例如可以举出烯丙基氯、烯丙基溴、烯丙基碘等。对烯丙基卤化物的用量没有特别限制,相对于通式(10)所示的羧酸化合物,通常优选2~20当量的范围,从反应速度和容积效率的观点出发,更优选2.3~10当量的范围。这些烯丙基卤化物化合物可以以试剂、工业药品来获得。

[0064] 烯丙醇可以以试剂、工业药品来获得。对烯丙醇的用量没有特别限制,相对于通式(10)所示的羧酸化合物,通常优选2~10摩尔当量的范围、更优选2~5摩尔当量的范围。

[0065] 作为酸性物质,可以举出十二烷基苯磺酸、硫酸,酸性物质的用量相对于通式(10)所示的羧酸化合物,优选0.001~0.1当量的范围、更优选0.005~0.05当量的范围。

[0066] 作为碱性物质,例如通常使用氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;氢化钠、氢化钾等碱金属的氢化物、碳酸钠、碳酸钾等碳酸化物、碳酸氢钠、碳酸氢钾等碳酸氢化物、醇盐等,但也可以使用碱土金属的氢氧化物、氢化物、碳酸化物、碳酸氢化物、季铵化合物、脂肪族胺、芳香族胺那样的有机碱。碱性物质的用量相对于通式(10)所示的羧酸化合物,优选0.5~30当量的范围、更优选2~15当量的范围。

[0067] 作为催化剂,例如可以使用铜、铁、钴、镍、铬、钒等过渡金属、过渡金属盐,其中适合使用铜化合物。

[0068] 作为铜化合物,没有特别限定,可以使用大部分的铜化合物,优选氯化亚铜、氯化铜、溴化亚铜、溴化铜、碘化亚铜、氧化亚铜等卤代铜、氰化亚铜、硫酸亚铜、硫酸铜、磷酸铜、硝酸亚铜、硝酸铜等无机酸的铜盐、氢氧化铜、碳酸铜、乙酸亚铜、乙酸铜等。其中,在能容易获得且廉价的方面,特别适合的是,氯化亚铜、氯化铜、溴化亚铜、溴化铜、碘化亚铜、铜的硫酸化物、乙酸铜。

[0069] 反应可以在溶剂的存在下或不存在下实施。作为溶剂,只要不对反应造成不良影响就没有特别限制,例如可以举出苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃;己烷、庚烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷等饱和脂肪族烃;乙醚、二乙二醇二甲基醚、1,4-二氧杂环己烷、四氢呋喃等醚;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤代烃;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、环丁酮等。它们可以单独使用一种,也可以组合使用二种以上。使用溶剂的情况下,对其用量没有特别限制,相对于通式(10)所示的羧酸化合物,通常优选0.01~20倍重量的范

围、更优选0.1~10倍重量的范围。本反应的情况下,即使不特别使用溶剂,也可以效率良好地制造烯丙基化合物。

[0070] 特别是,将碱性物质作为水溶液用于反应的情况下,为了促进反应,优选使用相转移催化剂。对相转移催化剂没有特别限制,例如可以举出三辛基甲基氯化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等季铵盐;四丁基氯化磷等磷盐;15-冠-5、18-冠-6等冠醚等。使用相转移催化剂的情况下,其用量相对于通式(10)所示的羧酸化合物,通常优选0.001~1当量的范围、更优选0.01~0.4当量的范围。

[0071] 反应温度在得到充分的反应速度、且有效地抑制副反应而得到高收率的意义下,通常优选-30~150℃的范围、更优选-10~130℃的范围。另外,反应时间优选10分钟~15小时的范围,从抑制副反应的观点出发,优选10分钟~10小时的范围。

[0072] 反应优选在氮气、氩气那样的非活性气体气氛下实施。另外,反应可以在大气压下实施,也可以在加压下实施,从制造设备面的观点出发,优选在大气压下实施。反应例如可以如下进行:在搅拌型反应装置中一次性或分批投入原料,在上一段落中记载的规定温度下使其反应规定时间,从而可以进行。

[0073] 反应结束后,将得到的反应混合液中和后,根据需要用水、饱和食盐水等进行清洗后浓缩,进一步进行蒸馏、柱色谱法等有机化合物的纯化中通常使用的纯化操作,从而可以获得纯度高的烯丙基化合物。

[0074] (iii) 烯丙基聚合物(A)的制造方法

[0075] 烯丙基化合物的聚合方法没有特别限定,可以利用通常的聚合反应。另外,聚合反应中,根据需要可以适宜添加聚合引发剂。通过使用聚合引发剂,从而可以在短时间内得到更高分子量的聚合物。

[0076] 作为烯丙基化合物的聚合反应中使用的聚合引发剂,可以举出偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯等偶氮系聚合引发剂、酮过氧化物、过氧化缩酮、氢过氧化物、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧化酯、过氧化苯甲酰等过氧化物系聚合引发剂、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、1-羟基环己基苯基酮等苯乙酮系光聚合引发剂、苯偶姻、苯偶姻乙醚等苯偶姻系光聚合引发剂、二苯甲酮等二苯甲酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦等磷系光聚合引发剂等。前述光聚合引发剂可以与噻吨酮等硫系化合物、苯偶酰、9,10-菲醌等苯偶酰系化合物等敏化剂组合使用。

[0077] 聚合引发剂的添加量相对于烯丙基化合物100重量份,优选5.0重量份以下、更优选3.0重量份以下、更进一步优选0.001~3.0重量份。

[0078] 聚合时的反应温度优选60~240℃、更优选80~220℃。反应时间优选0.1~100小时、更优选1~30小时。

[0079] 通过上述方法等使上述通式(1)所示的烯丙基化合物聚合,从而可以制备具有基于上述通式(1)所示的烯丙基化合物的单体单元的烯丙基聚合物(A)。以下中,将使“脂环式烯丙基化合物”聚合而得到的烯丙基聚合物有时称为“脂环式烯丙基聚合物”。

[0080] 硅烷偶联剂(B)

[0081] 硅烷偶联剂(B)只要为具有与有机材料进行化学键合的官能团(反应性官能团)、和与无机材料进行化学键合的官能团(体现水解性的有机官能团)的化合物就没有特别限定,典型地,具有通式:Y-Si(CH₃)_n-(R)_{3-n}所示的化学结构。此处,式中Y为反应性官能团,

可以为乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、脲基、巯基、(多)硫醚基、烷基、氯烷基、异氰酸酯基等。另外,R为体现水解性的有机官能团,例如可以为甲氧基、乙氧基等烷氧基。另外,n为0、1或2。作为硅烷偶联剂,具体而言,根据反应性官能团的种类而可以举出例如乙烯基系硅烷偶联剂、环氧系硅烷偶联剂、苯乙烯基系硅烷偶联剂、甲基丙烯酸类硅烷偶联剂、丙烯酸类硅烷偶联剂、脲系硅烷偶联剂、巯基系硅烷偶联剂、(多)硫醚系硅烷偶联剂、烷基系硅烷偶联剂、氯烷基系硅烷偶联剂、异氰酸酯系硅烷偶联剂、和异氰酸酯系硅烷偶联剂等。

[0082] 需要说明的是,本发明人的研究的结果表明如果添加具有氨基的硅烷偶联剂(氨基系硅烷偶联剂),则有变得容易引起组合物的凝胶化的倾向,在操作的方面有不便的倾向。因此,硅烷偶联剂优选不具有氨基。即,硅烷偶联剂优选除氨基系硅烷偶联剂以外的硅烷偶联剂。

[0083] 作为乙烯基系硅烷偶联剂,可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、三氯乙烯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、二乙氧基甲基烯丙基硅烷、4-乙烯基苯基三甲氧基硅烷等。

[0084] 作为环氧系硅烷偶联剂,可以举出2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基甲基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷等。

[0085] 作为苯乙烯基系硅烷偶联剂,可以举出对苯乙烯基三甲氧基硅烷。

[0086] 作为甲基丙烯酸类硅烷偶联剂,可以举出甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基二甲基甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷等。其中,优选3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷,更优选3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0087] 作为丙烯酸类硅烷偶联剂,可以举出丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基二甲基甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷等。

[0088] 作为脲系硅烷偶联剂,例如可以举出3-脲丙基三乙氧基硅烷。

[0089] 作为巯基系硅烷偶联剂,可以举出3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0090] 作为(多)硫醚系硅烷偶联剂,可以举出双(3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基)-二硫醚、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基)-三硫醚、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基)-四硫醚、

双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫醚、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫醚、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫醚、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫醚等。另外,可以举出3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫醚、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫醚、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫醚、2-三甲氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫醚、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫醚、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫醚等。

[0091] 另外,优选双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫醚(简称TESPD)、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚(简称TESPT)。具体而言,可以示例商品名“Cabrus-2”、“Cabrus-4”(以上,OSAKA SODA CO.,LTD.制)、“Si75”、“Si69”(Degussa公司制)、“A-1289”(Momentive公司制)、“KBE-846”(信越化学工业株式会社制)等。

[0092] 其中,优选双(3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基)-二硫醚、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基)-四硫醚,更优选双(3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基)-二硫醚。

[0093] 作为烷基系硅烷偶联剂,可以示例甲基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、甲基三氯硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷等。

[0094] 作为氯烷基系硅烷偶联剂,可以举出3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷等。其中,优选3-氯丙基三乙氧基硅烷。

[0095] 作为异氰脲酸酯系硅烷偶联剂,例如可以举出三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、三-(三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

[0096] 作为异氰酸酯系硅烷偶联剂,例如可以举出3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷。

[0097] 从提高对聚丙烯等烯烃系树脂薄膜的密合性的观点、和添加至光固化性树脂组合物中时的与烯丙基聚合物(A)、和烯属不饱和化合物(C)的相容性的方面出发,优选选自乙烯基系硅烷偶联剂、环氧系硅烷偶联剂、苯乙烯基系硅烷偶联剂、甲基丙烯酸类硅烷偶联剂、丙烯酸类硅烷偶联剂、脲系硅烷偶联剂、巯基系硅烷偶联剂、(多)硫醚系硅烷偶联剂、烷基系硅烷偶联剂、氯烷基系硅烷偶联剂、异氰脲酸酯系硅烷偶联剂、和异氰酸酯系硅烷偶联剂组成的组中的1种,更优选甲基丙烯酸类硅烷偶联剂、(多)硫醚系硅烷偶联剂、氯烷基系硅烷偶联剂,进一步优选(多)硫醚系硅烷偶联剂、氯烷基系硅烷偶联剂。

[0098] 光固化性树脂组合物中含有的硅烷偶联剂(B)的含量相对于光固化性树脂组合物的烯丙基聚合物(A)100重量份,优选0.1~30重量份、更优选0.5~20重量份、特别优选1~10重量份。如果为上述范围内,则可以得到与塑料基材的充分的密合性,且保持烯丙基聚合物(A)与硅烷偶联剂(B)充分溶解了的状态,成为相容性优异的组合物。进而,即使添加烯属不饱和化合物(C),也可以保持充分溶解了的状态。

[0099] 烯属不饱和化合物(C)

[0100] 本发明的光固化性树脂组合物优选含有通过光照射而能固化的烯属不饱和化合物(C)。烯丙基聚合物(A)对各种烯属不饱和化合物(C)的溶解性高,因此,烯属不饱和化合物(C)没有特别限定,优选具有1~20个碳-碳双键、更优选具有1~10个、进一步优选具有2

~6个。作为烯属不饱和化合物(C),可以举出(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)烯丙基化合物和乙烯基化合物等。另外,烯属不饱和化合物也可以使用2种以上的化合物的混合物。

[0101] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物,可以示例季戊四醇、二季戊四醇、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基)丙烷、新戊二醇、1,6-己二醇、甘油、聚乙二醇、聚丙二醇等醇类的(甲基)丙烯酸酯化合物、和在它们上加成了环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷而成的(甲基)丙烯酸酯化合物;在双酚A、双酚F等双酚类上加成了环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷而成者的(甲基)丙烯酸酯化合物;环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、醇酸(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯化合物;环氧化大豆油丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯化合物,优选为季戊四醇、二季戊四醇、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基)丙烷、新戊二醇、1,6-己二醇、甘油、聚乙二醇、聚丙二醇等醇类的(甲基)丙烯酸酯化合物、和在它们上加成了环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷而成的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为季戊四醇、二季戊四醇、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基)丙烷等醇类的(甲基)丙烯酸酯化合物、和在它们上加成了环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷而成的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0102] 作为(甲基)烯丙基化合物,可以示例苯二甲酸二(甲基)烯丙酯、异氰脲酸三(甲基)烯丙酯等。

[0103] 作为乙烯基化合物,可以示例苯乙烯、二乙烯基苯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯等。

[0104] 其中,在与烯丙基聚合物(A)的相容性、光固化时的固化性的方面,优选二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,更优选二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯。

[0105] 本发明的光固化性树脂组合中含有的烯属不饱和化合物(C)的含量优选以光固化性树脂组合物的粘度成为 $100\sim 300\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25℃)的范围内的方式进行添加。具体而言,相对于光固化性树脂组合物中的烯丙基聚合物(A) 100重量份,优选50~2000重量份、更优选50~1000重量份、进一步优选60~400重量份。

[0106] 其他添加物

[0107] 本发明的光固化性树脂组合物可以包含聚合引发剂,特别优选含有光聚合引发剂。作为光固化性树脂组合中含有的光聚合引发剂,可以举出2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、1-羟基环己基苯基酮等苯乙酮系、苯偶姻、苯偶姻乙醚等苯偶姻系、二苯甲酮等二苯甲酮系、酰基氧化膦等磷系、噻吨酮等硫系、苯偶酰、9,10-菲醌等二苯偶酰系。

[0108] 光固化性树脂组合中含有的光聚合引发剂的量相对于光固化性树脂组合物整体,优选0.1~15重量%的范围、更优选0.5~12重量%的范围、进一步优选1~10重量%的范围。

[0109] 光固化性树脂组合物中可以组合使用光引发助剂(例如三乙醇胺等胺系光引发助剂)。

[0110] 光引发助剂的量相对于光固化性树脂组合物整体,优选0.1~5重量%的范围、更优选0.5~3重量%的范围。

[0111] 本发明的光固化性树脂组合物可以根据目的而含有各种添加剂、如果示例则为稳定剂(例如氢醌、甲氧基苯酚、甲基氢醌等阻聚剂)、颜料(例如酞菁蓝、双偶氮黄、胭脂红6b、色淀红C、炭黑、钛白)等着色剂、填充剂、粘度调节剂等各种添加剂。光固化性树脂组合物中

含有的稳定剂的量相对于光固化性树脂组合物整体,优选0.01~2重量%的范围、更优选0.1~1重量%的范围。

[0112] 着色剂的量相对于光固化性树脂组合物整体,优选1~50重量%的范围、更优选1~45重量%的范围。

[0113] 本发明的光固化性树脂组合物可以通过在烯丙基聚合物(A)中加入硅烷偶联剂(B),根据需要混合烯属不饱和化合物(C)、进一步需要的光聚合引发剂、光引发助剂、添加剂(例如稳定剂、颜料),从而可以制造。本发明的光固化性树脂组合物通过照射光而固化。固化中使用的光通常为紫外线。

[0114] 光固化性树脂组合物的固化反应中使用的固化装置、另外固化条件没有特别限定,只要为通常的光固化反应中使用的方法即可。

[0115] 本发明的光固化性树脂组合物的用途没有特别限定。可以用于墨(例如光固化性平版用印刷墨、丝网印刷墨、凹版印刷墨等印刷墨)、涂料(例如纸用、塑料用、金属用、木工用等的涂料、如果示例则为罩印清漆)、粘接剂、光致抗蚀剂等技术领域。

[0116] 包含本发明的光固化性树脂组合物的墨为本发明的墨,包含本发明的光固化性树脂组合物的涂料为本发明的涂料。另外,本发明的涂料优选为罩印清漆。

[0117] 例如,墨的一般的制备方法如下所述。边在60℃~100℃的温度下搅拌烯丙基聚合物(A)、硅烷偶联剂(B)和稳定剂等边使其溶解于烯属不饱和化合物(C),制作清漆。在该清漆中,将颜料、光聚合引发剂、其他添加剂用蝴蝶搅拌机进行搅拌混合后,用三辊磨等进行研墨,从而可以得到墨。

[0118] 另外,罩印清漆的制作除不使用颜料之外,可以根据与墨同样的步骤进行。

[0119] (实施例)

[0120] 以下,列举实施例,对本发明更具体地进行说明,本发明不限于这些实施例。

[0121] 烯丙基聚合物的重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)的测定

[0122] 重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)用GPC而测定。Mw、Mn为标准聚苯乙烯换算的重均分子量、数均分子量的值。

[0123] 柱:将ShodexKF-806L、KF-804、KF-803、KF-802、KF-801串联连接流速:1.0mL/分钟

[0124] 温度:40℃

[0125] 检测:RID-6A

[0126] 试样:使试样20mg溶解于四氢呋喃10mL,作为测定用的样品。

[0127] 制造例11,2-环己烷二羧酸二烯丙酯聚合物的合成

[0128] 1,2-环己烷二羧酸二烯丙酯可以通过使环己烷二羧酸酐与烯丙醇进行酯化反应而制造。

[0129] 在3L的可拆式烧瓶中加入1,2-环己烷二羧酸二烯丙酯2400g,加入60g的过氧化苯甲酰,在80℃下进行加热搅拌。使其反应2.5小时后,冷却至30℃。冷却后,在烧瓶中加入甲醇,使聚合物沉淀。将得到的聚合物在40℃下进行16小时减压干燥(收量:408g、收率:17%、 $M_w=32000$ 、 $M_w/M_n=2.8$)。将得到的聚合物作为聚合物1。

[0130] 实施例1~6、比较例1

[0131] 制备下述表1中记载的各组成的光固化性树脂组合物,对光固化性树脂组合物的特性进行评价。

[0132] [表1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1
烯丙基聚合物(A)	聚合物1	35	35	35	35	35	35	35
烯属不饱和化合物(C)	SR355	85	85	85	85	85	85	85
[0133] 硅烷偶联剂(B)	3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	0.5			2			
	Cabrus-2		0.5			3		
	3-氯丙基三乙氧基硅烷			0.5			1	
阻聚剂	甲基氢醌	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0134] 表1所示的聚合物1以外的成分如下述。

[0135] 另外,表1所示的组成量以重量份表示。

[0136] SR355:Sartomer Co.,Ltd.制DTMPTA二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯

[0137] 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷:信越化学工业株式会社制KBM-503

[0138] Cabrus-2:OSAKA SODA CO.,LTD.制Cabrus2双(3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基)-二硫醚

[0139] 3-氯丙基三乙氧基硅烷:东京化成工业株式会社制

[0140] 甲基氢醌:富士胶片和光纯药株式会社制

[0141] 1) 密合性试验

[0142] 对于光固化性树脂组合物,添加作为光聚合引发剂的Irgacure907(BASF Japan株式会社制2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮),进行加热混合,从而制备密合性试验中使用的样品。

[0143] 光聚合引发剂的添加量设为相对于光固化性树脂组合物中的烯丙基聚合物(A)、硅烷偶联剂(B)和烯属不饱和化合物(C)的总计量100重量份成为5重量份的量。在塑料薄膜(聚丙烯基材:龙田化学株式会社制无拉伸高透明PP片商品名:High-pie crystal ST-500厚度0.3mm)上涂布用于密合性试验而制备的上述样品,用RI试验仪进行涂布,在功率120W/cm的金属卤化物灯(以灯距离11cm、传送带速度50m/分钟通过多次,直至涂膜变得不粘手)下使其固化。需要说明的是,UV固化装置使用的是,Eye Graphics Co.,Ltd.制的输送带型紫外线固化装置。在得到的涂膜上,粘附Nichiban株式会社制宽18mm的Cellotape(注册商标)(商品编号:LP-18、粘合力:4.01N/10mm),用拇指强烈摩擦10次后,在正上使Cellotape(注册商标)缓慢剥离。将完全未剥离的情况记作○、完全剥离了的情况记作×。将评价结果示于表2。

[0144] [表2]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1
[0145] 密合性	○	○	○	○	○	○	×

[0146] 根据表2的结果可知,通过组合使用烯丙基聚合物(A)与硅烷偶联剂(B),从而可以得到对塑料基材的良好密合性。

[0147] 产业上的可利用性

[0148] 本发明的光固化性树脂组合物可以用于塑料基材用的墨(例如胶版墨)、涂料、粘接剂、光致抗蚀剂等。