



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0110568
(43) 공개일자 2017년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 263/06 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08F 291/00 (2006.01) *C09D 11/101* (2014.01)
C09D 11/106 (2014.01) *C09D 131/06* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 263/06 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7007170
 (22) 출원일자(국제) 2016년01월27일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년03월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/052375
 (87) 국제공개번호 WO 2016/125663
 국제공개일자 2016년08월11일

(30) 우선권주장
 JP-P-2015-019430 2015년02월03일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 오사카소다
 일본 오사카후 오사카시 니시쿠 아와자 1초메 12
 반 18고

(72) 발명자
요코야마 가츠토시
 일본 오사카후 오사카시 니시쿠 아와자 1초메 12
 반 18고 가부시키가이샤 오사카소다 내

오하시 신이치로
 일본 오사카후 오사카시 니시쿠 아와자 1초메 12
 반 18고 가부시키가이샤 오사카소다 내
 (뒷면에 계속)

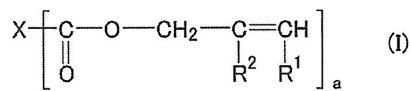
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 수지 조성물, 잉크 및 도료**

(57) 요약

본 발명의 목적은, 플라스틱 기재와의 밀착성이 뛰어나고, 상용성이 좋은 조성물을 구성할 수 있는 광경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명은, 하기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)와, 밀착 부여 수지 (B)를 함유하는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.



(52) CPC특허분류

C08F 291/00 (2013.01)

C09D 11/101 (2013.01)

C09D 11/106 (2013.01)

C09D 131/06 (2013.01)

(72) 발명자

고하라 마사히로

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 아와자 1초메 12반

18고 가부시키키가이샤 오사카소다 내

이노우에 사토시

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 아와자 1초메 12반

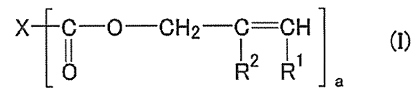
18고 가부시키키가이샤 오사카소다 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)와, 밀착 부여 수지 (B)를 함유하는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.



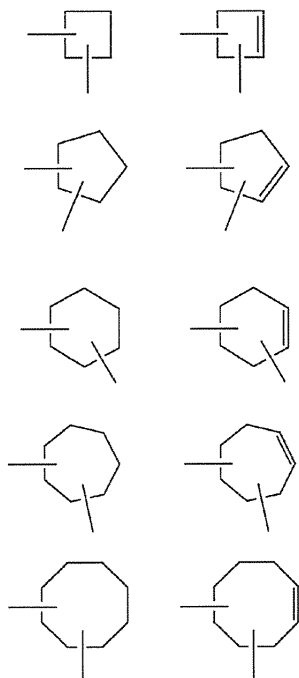
[R¹ 및 R²는, 각각 H 또는 CH₃를 나타내고,

X는 치환기를 갖지 않는 포화 또는 일부 불포화 4-8원환의 환상 골격이며 a개의 기를 나타내고, a는 2 또는 3을 나타낸다.]

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (I) 중의 X가 하기 중 어느 한 환상 골격을 갖는, 광경화성 수지 조성물.



청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

에틸렌성 불포화 화합물 (C)를 더 함유하는, 광경화성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

광중합 개시제를 더 함유하는, 광경화성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 도료.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

오버프린트 바니시인, 도료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 알릴계 중합체 (A)와 밀착 부여 수지 (B)를 함유하는 광경화성 수지 조성물, 및 그 수지 조성물을 포함하여 이루어지는 잉크, 도료에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 플라스틱 기재와의 밀착성이 뛰어난 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 광(예를 들면, 자외선)에 의해 경화시키는 다양한 수지 조성물은, 잉크, 도료, 접착제, 포토레지스트 등에 사용되고 있다. 예를 들면, 자외선 경화 타입의 인쇄 잉크는, 경화 속도가 빠르고 단시간에 경화할 수 있는 것, 용제를 사용하지 않기 때문에 환경에 적합한 것, 자원 절약·에너지 절약인 것 등의 점이 높게 평가되어 실용화가 확대되고 있다.

[0003] 그러한 수지 조성물 중에서, 디알릴프탈레이트(디알릴오르토프탈레이트, 디알릴이소프탈레이트, 디알릴테레프탈레이트)로부터 유도된 디알릴프탈레이트 수지를 함유하는 수지 조성물은, 종이용 UV 오프셋 잉크로서 채용되고 있다.

[0004] 그러나, 오프셋 잉크로서 이용할 때에 디알릴프탈레이트 수지를 배합하면 플라스틱 기재와의 밀착성이 충분하지 않다고 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1). 근래, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP)과 같은 다양한 종류의 플라스틱 제품이 시판되고 있고, 디알릴프탈레이트 수지의 결점인 플라스틱 기재와의 밀착성의 향상이 요구되고 있다.

[0005] 또, 특허문헌 2에는, 광중합성 아크릴레이트모노머, 안료, 광개시제 및 광 중합성 아크릴레이트모노머에 가용해성이 있는 석유계 수지를 함유하여 이루어지는 활성 에너지선 경화형 잉크 조성물에 있어서, 특정 석유계 수지를 함유하는 활성 에너지선 경화형 잉크 조성물이, 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지 필름에 대한 전이성 및 밀착성이 뛰어나다고 기재되어 있으나, 디알릴프탈레이트 수지와의 상용성에 있어서, 일부 석유계 수지와만 상용하는 범용성의 점에서 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허 공개 소 52-4310호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허 공개 2010-189537호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

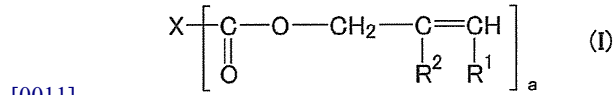
[0007] 본 발명의 목적은, 플라스틱 기재와의 밀착성이 뛰어나고 상용성이 좋은 조성물을 구성할 수 있는 광경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는, 예의 연구의 결과, 특정 구조를 갖는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)와, 밀착 부여 수지 (B)를 함유하는 광경화성 수지 조성물이, 플라스틱 기재와의 밀착성이 뛰어난 것, 및, 상용성이 좋은 조성물을 구성할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은,

[0010] 하기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)와, 밀착 부여 수지 (B)를 함유하는 것을 특징으로 한다.



[0012] [R¹ 및 R²는, 각각 H 또는 CH₃를 나타내고,

[0013] X는 치환기를 갖지 않는 포화 또는 일부 불포화 4-8원환의 환상 골격이며 a가의 기를 나타내고, a는 2 또는 3을 나타낸다.]

[0014] 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)와 밀착 부여 수지 (B)를 함유하면, 플라스틱 기재에 대한 밀착성이 뛰어난 광경화성 수지 조성물이 된다.

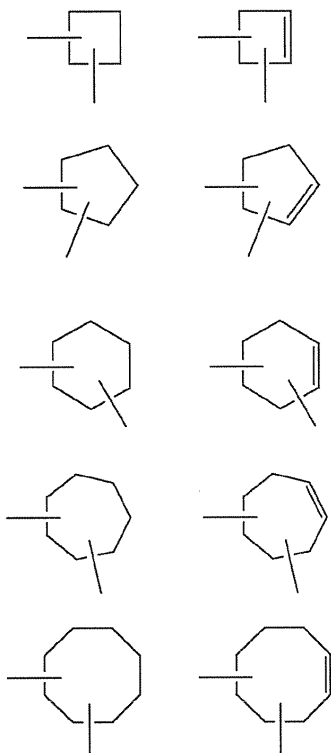
[0015] 또, 이 광경화성 수지 조성물은 특히 PP(폴리프로필렌) 수지에 대한 밀착성이 뛰어나다.

[0016] 이것은, 알릴계 중합체 (A) 및 PP 수지의 극성의 정도가 가깝고, 또한, 밀착 부여 수지 (B) 및 PP 수지의 극성의 정도도 가깝기 때문에, 알릴계 중합체 (A) 및 밀착 부여 수지 (B)를 포함하는 광경화성 조성물은 PP 수지에 대해 밀착성의 관점에서 바람직한 조합으로 되어 있기 때문이라고 생각된다.

[0017] 또, 알릴계 중합체 (A)와 밀착 부여 수지 (B)를 함유하면, 다른 수지 성분과 조합한 경우에 상용성이 좋은 조성물을 구성할 수 있다.

[0018] 그 때문에, 종래의 디알릴탈레이트 수지를 이용한 조성물에서는 밀착성을 높게 하는 것이 곤란했던 PP 수지용 잉크, 도료의 성분으로서 적합하다.

[0019] 본 발명의 광경화성 수지 조성물에서는, 상기 일반식 (I) 중의 X가 하기 중 어느 한 환상 골격을 갖는 것이 바람직하다.



[0020]

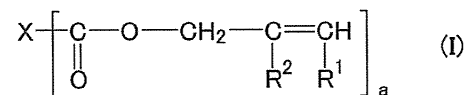
- [0021] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 에틸렌성 불포화 화합물 (C)를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0022] 에틸렌성 불포화 화합물 (C)는, 알릴계 중합체 (A) 및 밀착 부여 수지 (B)와의 상용성이 좋기 때문에, 상용성이 좋은 조성물로 하는 것에 적합하다.
- [0023] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 광중합 개시제를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0024] 광중합 개시제를 함유함으로써, 광조사에 의한 중합이 원활하게 진행되므로, 보다 고분자량의 중합체를 단시간에 얻을 수 있다.
- [0025] 본 발명의 잉크는, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 이 잉크는, 플라스틱 기재에 인쇄하기 위한 잉크로서 적합하며, 특히 PP 수지체의 시트, 필름 등의 기재에 인쇄하기 위한 잉크로서 적합하다.
- [0027] 본 발명의 도료는, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 이 도료는, 플라스틱 기재에 묘화하기 위한 도료로서 적합하며, 특히 PP 수지체의 시트, 필름 등의 기재에 묘화하기 위한 도료로서 적합하다.
- [0029] 또, 본 발명의 도료는 오버프린트 바니시인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 의하면, 잉크, 도료, 접착제 및 포토레지스트의 성분으로서 사용한 경우에, 합성 고분자의 기재, 특히 플라스틱 기재에 대해 밀착성이 양호하며, 또한 상용성이 뛰어난 광경화성 수지 조성물이 얻어진다.

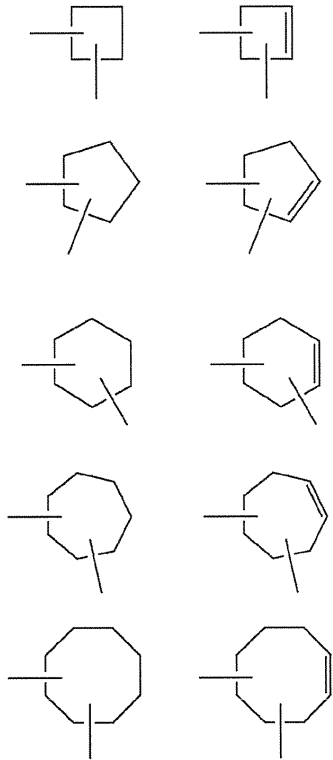
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0032] 알릴계 중합체 (A)
- [0033] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 하기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)를 함유한다.



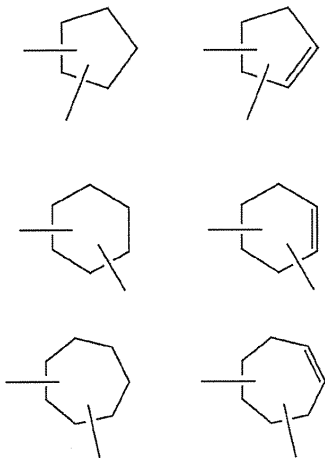
- [0034]
- [0035] [R¹ 및 R²는, 각각, H 또는 CH₃를 나타내고,
- [0036] X는 치환기를 갖지 않는 포화 또는 일부 불포화 4-8원환의 환상 골격이며 a가의 기를 나타내고, a는 2 또는 3을 나타낸다.]

[0037] 상기 일반식 (I)에 있어서의 X가 바람직한 예로서, 이하의 환상 골격을 예시할 수 있다.



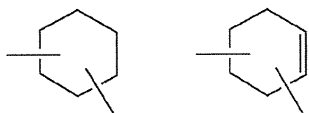
[0038]

[0039] 상기 일반식 (I)에 있어서의 X의 보다 바람직한 예로서, 이하의 환상 골격을 예시할 수 있다.



[0040]

[0041] 상기 일반식 (I)에 있어서의 X의 더욱 바람직한 예로서, 이하의 환상 골격을 예시할 수 있다.



[0042]

[0043] X는 다양한 것일 수 있고, 상기 이외의 환상 골격이어도 된다. 환상 골격이 일부 불포화인 경우에 있어서, 환상 골격이 갖는 이중 결합의 수는, 1로 한정되지 않고, 2 이상이어도 된다. 단, X는, 방향족의 6원환 골격은 아니다.

[0044] X는, 분자 내에서 가교되어 있어도 되고, 분자 내에서 가교된 X의 예로는, 아다만탄, 노보넨, 노보네인 등을 들 수 있다.

[0045] X는 a개의 기이며, a는 2 또는 3이므로, X는 2가 또는 3가의 기이다. X의 환상 골격에는, 일반식 (I) 중에 나

타나는 알릴에스테르기 $[-CO-O-CH_2-CR^2=CHR^1]$ 가 a개(2개 또는 3개) 결합되어 있다.

- [0046] X의 환 상에 있어서의 알릴에스테르기 $[-CO-O-CH_2-CR^2=CHR^1]$ 의 치환 위치는 어느 조합이어도 되고, 알릴계 화합물은 상이한 치환 위치의 조합을 갖는 물질의 혼합물이어도 된다. 특히, 2개의 알릴에스테르기가 6원환의 X에 결합할 때, 2개의 알릴에스테르기는, 오르토 배향, 메타 배향 또는 파라 배향 중 어느 것이어도 되지만, 오르토 배향 또는 파라 배향인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물의 구체예로는, 1,2-시클로hex산디카르복실산디알릴, 1,3-시클로hex산디카르복실산디알릴, 1,4-시클로hex산디카르복실산디알릴, 4-시클로hex센-1,2-디카르복실산디알릴, 2-시클로hex센-1,2-디카르복실산디알릴 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 1,2-시클로hex산디카르복실산디알릴, 4-시클로hex센-1,2-디카르복실산디알릴, 1,4-시클로hex산디카르복실산디알릴이 바람직하고, 1,2-시클로hex산디카르복실산디알릴이 보다 바람직하다.
- [0048] 상기 알릴계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 중합함으로써 얻어지는 알릴계 중합체 (A)를 광경화성 수지 조성물에 이용할 수 있다. 또한, 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물과 다른 중합 가능한 화합물을 공중합한 것을 광경화성 수지 조성물에 이용하는 것도 가능하다. 공중합 가능한 화합물로서, 예를 들면, 3-메틸-헥사히드로-1,2-디알릴프탈레이트, 4-메틸-헥사히드로-1,2-디알릴프탈레이트, 3-메틸-1,2,3,6-테트라히드로-1,2-디알릴프탈레이트, 4-메틸-1,2,3,6-테트라히드로-1,2-디알릴프탈레이트 등을 예시할 수 있다.
- [0049] 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물의 구체예로 든 화합물을 얻는 방법의 예로는, 시클로hex산디카르복실산 또는 시클로hex산디카르복실산 무수물과 알릴알코올 또는 알릴클로라이드를 에스테르화 반응시키는 방법, 및, 시클로hex센디카르복실산 또는 시클로hex센디카르복실산 무수물과 알릴알코올 또는 알릴클로라이드를 에스테르화 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0050] 또, 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물의 구체예로 든 화합물의 시판품을 이용해도 된다.
- [0051] 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물의 중합 방법은, 특별히 한정되지 않고, 통상의 중합 반응을 이용할 수 있다. 상기 중합 반응에는, 필요에 따라서, 적절하게 중합 개시제를 첨가해도 된다. 중합 개시제를 이용함으로써, 보다 고분자량의 중합체를 단시간에 얻을 수 있다.
- [0052] 알릴계 화합물의 중합 반응에 이용하는 중합 개시제로는, 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스이소부티로산디메틸 등의 아조 개시제, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시디카보네이트, 퍼옥시에스테르, 벤조일퍼옥사이드 등의 과산화물 개시제, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 1-히드록시시클로hex실페닐케톤 등의 아세토페논계, 벤조인, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인계, 벤조페논 등의 벤조페논계, 아실포스핀옥사이드 등의 인계, 티오크산톤 등의 유헥계, 벤질, 9,10-페난트렌퀴논 등의 벤질계의 광중합 개시제를 들 수 있다.
- [0053] 중합 개시제의 양은, 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물의 단량체 100중량부에 대해, 5.0중량부 이하인 것이 바람직하고, 3.0중량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 0.001~3.0중량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0054] 중합시의 반응 온도는 60~240℃, 예를 들면 80~220℃인 것이 바람직하다. 반응 시간은, 0.1~100시간, 예를 들면 1~30시간인 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 상술한 방법 등에 의해 중합함으로써, 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물에 의거하는 단량체 단위를 갖는 알릴계 중합체 (A)를 조제할 수 있다.
- [0056] 상기 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물에 의거하는 단량체 단위의 함유량은, 알릴계 중합체 (A) 100중량% 중, 20중량% 이상인 것이 바람직하고, 50중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 98중량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 100중량%여도 된다.
- [0057] 알릴계 중합체 (A)의 중량 평균 분자량은 300,000 이하인 것이 바람직하고, 200,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 2,000~150,000인 것이 더욱 바람직하고, 5,000~140,000인 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 광경화성 수지 조성물 중에 있어서의 알릴계 중합체 (A)의 함유량은, 광경화성 수지 조성물 전량에 대해, 1~50중량%인 것이 바람직하고, 1~40중량%인 것이 보다 바람직하고, 1~30중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내이면, 후술하는 밀착 부여 수지 (B)나 에틸렌성 불포화 화합물 (C)를 첨가해도, 충분히 용해된 상

태를 유지해, 상용성이 뛰어난 조성물로 하는 것이 가능하다.

[0059] 밀착 부여 수지 (B)

[0060] 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 이용할 수 있는 밀착 부여 수지 (B)로는, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지, 우레탄 수지, ABS 수지, AS 수지, AAS 수지, 에틸렌·염화비닐 공중합체 수지, 부티랄 수지, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 스티렌 수지, 스티렌말레산 수지, 폴리술폰 수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 크실렌 수지, 쿠마론 수지, 케톤 수지, 말레산 수지, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리테르펜 수지, 테르펜페놀 수지 및 아크릴 수지 등을 예시할 수 있다.

[0061] 이들 중에서, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지 필름으로의 밀착성을 높이는 관점에서는, 극성이 낮은 수지인 것이 바람직하고, 극성을 나타내는 척도로서의 SP치가 7.0~10.0인 수지가 보다 바람직하고, SP치가 8.0~10.0인 수지가 더욱 바람직하고, SP치가 9.0~10.0인 수지가 특히 바람직하다.

[0062] 그러한 수지로는, 폴리에틸렌 수지(SP치 8.1), 스티렌 수지(SP치 9.1), 아세트산비닐 수지(SP치 9.4), 염화비닐 수지(SP치 9.6), 폴리카보네이트 수지(SP치 9.8), 스티렌말레산 수지(SP치 9.85) 등을 들 수 있다.

[0063] SP치는, Fedors의 방법(Polymer Engineering and Science, 14, (2), 147(1974)에 기재)에 의해 산출할 수 있다.

[0064] 또, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지 필름으로의 밀착성을 높이는 관점, 및, 광경화성 수지 조성물 중에 첨가했을 때의 알릴계 중합체 (A) 및 에틸렌성 불포화 화합물 (C)와의 상용성의 점에서, 벤젠환을 함유하는 수지인 것이 바람직하고, 스티렌에 의거하는 단량체 단위를 갖는 스티렌계 수지인 것이 보다 바람직하다. 스티렌계 수지로서, AS 수지, ABS 수지, 스티렌 수지, 스티렌말레산 수지 등을 들 수 있고, 스티렌 수지 및 스티렌말레산 수지가 특히 바람직하다.

[0065] 광경화성 수지 조성물에 함유되는 밀착 부여 수지 (B)의 함유량은, 광경화성 수지 조성물의 알릴계 중합체 (A) 100중량부에 대해, 50~1000중량부인 것이 바람직하고, 100~900중량부인 것이 보다 바람직하고, 200~800중량부인 것이 특히 바람직하다. 상기 범위 내이면, 플라스틱 기재와의 충분한 밀착성이 얻어지고, 또한, 알릴계 중합체 (A)와 밀착 부여 수지 (B)가 충분히 용해된 상태를 유지해, 상용성이 뛰어난 조성물이 된다. 또한, 에틸렌성 불포화 화합물 (C)를 첨가해도, 충분히 용해된 상태를 유지하는 것이 가능하다.

[0066] 에틸렌성 불포화 화합물 (C)

[0067] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 광조사에 의해 경화 가능한 에틸렌성 불포화 화합물 (C)를 함유하는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 화합물 (C)는, 탄소-탄소 이중 결합을 1~20개 갖는 것이 바람직하고, 1~10개 갖는 것이 보다 바람직하고, 2~6개 갖는 것이 더욱 바람직하다. 에틸렌성 불포화 화합물 (C)로는, (메타)아크릴산 에스테르 화합물, (메타)알릴 화합물 및 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 또, 에틸렌성 불포화 화합물은 2종 이상의 화합물의 혼합물을 이용하는 것도 가능하다.

[0068] (메타)아크릴산 에스테르 화합물로는, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 글리세린, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 알코올류의 (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 및 그들에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가한 (메타)아크릴산 에스테르 화합물; 비스페놀 A, 비스페놀 F 등의 비스페놀류에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가한 것인 (메타)아크릴산 에스테르 화합물; 에폭시(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트, 알키드(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르 화합물; 에폭시화 대두유 아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 예시할 수 있고, 바람직하게는 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 글리세린, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 알코올류의 (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 및 그들에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가한 (메타)아크릴산 에스테르 화합물이며, 보다 바람직하게는 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판 등의 알코올류의 (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 및 그들에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가한 (메타)아크릴산 에스테르 화합물이다.

[0069] (메타)알릴 화합물로는, 디(메타)알릴프탈레이트, 트리(메타)알릴이소시아누레이트 등을 예시할 수 있다.

- [0070] 비닐 화합물로는, 스티렌, 디비닐벤젠, N-비닐피롤리돈, 아세트산비닐 등을 예시할 수 있다.
- [0071] 그 중에서도, 알릴계 중합체 (A)와의 상용성, 광경화했을 때의 경화성의 점에서, 디트리메틸롤프로판테트라아크릴레이트, 트리메틸롤프로판트리아크릴레이트가 바람직하고, 디트리메틸롤프로판테트라아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 함유되는 에틸렌성 불포화 화합물 (C)의 함유량은, 광경화성 수지 조성물중에 있어서의 알릴계 중합체 (A) 100중량부에 대해, 50~1000중량부인 것이 바람직하고, 100~950중량부인 것이 보다 바람직하고, 250~950중량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0073] 또, 광경화성 수지 조성물에 함유되는 에틸렌성 불포화 화합물 (C)의 함유량은, 광경화성 수지 조성물의 점도가 100~300Pa·s(25℃)의 범위 내가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 광경화성 수지 조성물에 첨가하는 밀착 부여 수지 (B)와 에틸렌성 불포화 화합물 (C)의 비율이, (밀착 부여 수지 (B):에틸렌성 불포화 화합물 (C))=10:90~70:30의 범위인 것이 바람직하고, 20:80~60:40의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0074] 기타 첨가물
- [0075] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 중합 개시제를 포함하고 있어도 되고, 특히 광중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 광경화성 수지 조성물에 함유되는 광중합 개시제로는, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 아세토페논계, 벤조인, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인계, 벤조페논 등의 벤조페논계, 아실포스핀옥사이드 등의 인계, 티오크산톤 등의 유허계, 벤질, 9,10-페난트렌퀴논 등의 디벤질계를 들 수 있다.
- [0076] 광경화성 수지 조성물에 함유되는 광중합 개시제의 양은, 광경화성 수지 조성물 전체에 대해, 0.1~15중량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.5~12중량%의 범위가 보다 바람직하고, 1~10중량%의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0077] 광경화성 수지 조성물에는, 광개시 조제(예를 들면, 트리에탄올아민 등의 아민계 광개시 조제)를 병용해도 된다.
- [0078] 광개시 조제의 양은, 광경화성 수지 조성물 전체에 대해, 0.1~5중량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.5~3중량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 다양한 첨가제, 예시하면, 안정제(예를 들면, 하이드로퀴논, 메토퀴논(METHOQUINONE) 등의 중합 금지제), 안료(예를 들면, 시아닌 블루, 디스아조 옐로우, 카민 6b, 레이크 레드 C, 카본 블랙, 티탄 화이트) 등의 착색제, 충전제, 점도 조정제 등의 각종 첨가제를 목적에 따라 함유할 수 있다. 광경화성 수지 조성물에 함유되는 안정제의 양은, 광경화성 수지 조성물 전체에 대해, 0.01~2중량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.1~1중량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0080] 착색제의 양은, 광경화성 수지 조성물 전체에 대해, 1~50중량%의 범위인 것이 바람직하고, 1~45중량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0081] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 알릴계 중합체 (A)에 밀착 부여 수지 (B)를 더하고, 필요에 따라서 에틸렌성 불포화 화합물 (C), 또한, 광중합 개시제, 광개시 조제, 첨가제(예를 들면, 안정제, 안료)를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 광을 조사함으로써 경화된다. 경화에 이용하는 광은, 일반적으로 자외선이다.
- [0082] 광경화성 수지 조성물의 경화 반응에 이용하는 경화 장치, 또, 경화 조건은 특별히 한정되지 않고, 통상의 광경화 반응에 이용되는 방법이면 된다.
- [0083] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 용도는 특별히 한정되지 않는다. 잉크(예를 들면, 광경화성 평판용 인쇄 잉크, 실크스크린 잉크, 그래비아 잉크 등의 인쇄 잉크), 도료(예를 들면, 종이용, 플라스틱용, 금속용, 목공용 등의 도료, 예시하면, 오버프린트 바니시), 접착제, 포토레지스트 등의 기술 분야에 있어서 사용할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 포함하는 잉크는 본 발명의 잉크이며, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 포함하는 도료는 본 발명의 도료이다. 또, 본 발명의 도료는 오버프린트 바니시인 것이 바람직하다.
- [0085] 예를 들면, 잉크의 일반적 제작 방법은 다음과 같다. 에틸렌성 불포화 화합물 (C)에 알릴계 중합체 (A), 밀착 부여 수지 (B) 및 안정제 등을 60℃~100℃의 온도에서 교반하면서 용해시켜 바니시를 제작한다. 이 바니시에, 안료, 광중합 개시제, 기타 첨가제를, 버터플라이 믹서로 교반 혼합 후, 3개 롤 등으로 연유했으로써 잉크가 얻

어진다.

- [0086] 또, 오버프린트 바니시의 제작은, 안료를 사용하지 않는 것 이외에는, 잉크와 동일한 순서에 의해 행할 수 있다.
- [0087] (실시예)
- [0088] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 알릴계 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)의 측정
- [0090] 중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)는 GPC를 이용하여 측정했다. Mw, Mn은 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량의 값이다.
- [0091] 컬럼:ShodexKF-806L, KF-804, KF-803, KF-802, KF-801을 직렬로 접속
- [0092] 유속:1.0mL/min
- [0093] 온도:40℃
- [0094] 검출:RID-6A
- [0095] 시료:시료 20mg을 테트라히드로푸란 10mL에 용해시켜 측정용 샘플로 했다.
- [0096] 제조예 1 1,2-시클로헥산디카르복실산디알릴 중합체의 합성
- [0097] 1,2-시클로헥산디카르복실산디알릴은, 시클로헥산디카르복실산 무수물과 알릴알코올을 에스테르화 반응시킴으로써 제조했다.
- [0098] 3L의 분리형 플라스크에 1,2-시클로헥산디카르복실산디알릴 2400g을 더하고, 60g의 벤조일퍼옥사이드를 더해 80℃에서 가열 교반했다. 2.5시간 반응시킨 후, 30℃까지 냉각시켰다. 냉각 후, 플라스크에 메탄올을 더하고, 중합체를 침전시켰다. 얻어진 중합체를 40℃에서 16시간 감압 건조시켰다(수득량:408g, 수율:17%, Mw=32,000, Mw/Mn=2.8). 얻어진 중합체를 중합체 1로 했다.
- [0099] 실시예 1 및 2, 비교예 1~3
- [0100] 하기 표 1에 기재된 각 조성의 광경화성 수지 조성물을 조제하고, 광경화성 수지 조성물의 특성을 평가했다.
- [0101] 1) 광경화성 수지 조성물의 상용성의 평가
- [0102] 제조예 1에서 얻어진 알릴계 중합체 (A) 또는 DAP 수지, 밀착 부여 수지 (B), 에틸렌성 불포화 화합물 (C) 및 중합 금지제를 하기 표 1에 기재된 각 조성량으로 첨가하고, 100℃까지 가열 혼합하여 광경화성 수지 조성물을 조제했다. 실온으로 냉각 후, 하룻밤 경과한 것의 외관이 투명한지로 상용성을 확인했다. 냉각 후에도 외관이 투명했던 것을 ○, 백탁된 것을 ×로 했다. 결과는 표 2에 나타낸다.

표 1

	실시에1	실시에2	비교예1	비교예2	비교예3
알릴계 화합물(A) 또는 DAP 수지	중합체 1	7.5	-	-	30
	DAP 수지	-	10	30	-
밀착 부여 수지(B)	PiccolasticA75	-	30	-	-
	SMA2625	22.5	-	-	-
에틸렌성 불포화 화합물 (C)	SR355	70	60	70	70
중합 금지제	Irganox1076	0.3	0.3	0.3	0.3

[0103]

[0104] 표 1에 나타낸 중합체 1 이외의 성분은 하기와 같다.

[0105] 또, 표 1에 나타내는 조성량은중량부로의 표기이다.

[0106] DAP 수지:(주)오사카소다 제조 디알릴프탈레이트 수지

[0107] Piccolastic A75:이스트만케미컬재팬(주) 제조 스티렌 수지

[0108] SMA2625:크레이밸리사 제조 스티렌말레산 수지

[0109] SR355:사토머(주) 제조 디트리메틸롤프로판테트라아크릴레이트

[0110] Irganox1076:BASF제팬(주) 제조(옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)

[0111] 2) 밀착성 시험

[0112] 1) 광경화성 수지 조성물의 상용성의 평가로 조제한 각 광경화성 수지 조성물에 대해 광중합 개시제로서 Irgacure907(BASF제팬(주) 제조 2-메틸-1-[4-(메틸 티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온)을 첨가하고, 가열 혼합함으로써 밀착성 시험에 이용하는 샘플을 조제한다.

[0113] 광중합 개시제의 첨가량은, 광경화성 수지 조성물 중의 알릴계 중합체 (A) 또는 DAP 수지, 밀착 부여 수지 (B) 및 에틸렌성 불포화 화합물 (C)의 합계량 100중량부에 대해 5중량부가 되는 양으로 했다.

[0114] 플라스틱 필름(폴리프로필렌 기재:타츠타화학주식회사 제조 무연신 고투명 PP 시트 품명:High P Crystal ST-500 두께 0.3mm)에, 밀착성 시험에 이용하기 위해서 조제한 상기 샘플을 코팅하고, RI 테스터를 이용하여 코팅하고

출력 120W/cm의 메탈할라이드 램프(램프 거리 11cm, 컨베이어 스피드 5m/min으로 도막이 고착건조(tack-free)될 때까지 복수회 통과)로 경화시켰다. 또한, UV 경화 장치는 아이그래픽스주식회사 제조 컨베이어형 자외선 경화 장치를 이용했다. 얻어진 도막에, 니치반사 제조 18mm 폭의 셀로테이프(등록상표)(품번:LP-18, 점착력:4.01N/10mm)를 붙이고, 엄지로 5회 강하게 문지른 후, 셀로테이프(등록상표)를 떼어냈다. 평가 기준은 하기와 같이 했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

- [0115] 또한, 비교예 1의 광경화성 수지 조성물은 상용성이 나쁘기 때문에 밀착성 시험을 행할 수 없었다(평가는 「-」로 나타냈다).
- [0116] 5:급격히 떼어내도 박리되지 않는 것
- [0117] 4:서서히 떼어내도 전혀 박리되지 않지만, 급격히 떼어내면 미소하게 박리되는 것
- [0118] 3:급격히 떼어내면 박리되지만, 서서히 떼어내도 전혀 박리되지 않는 것
- [0119] 2:서서히 떼어내도, 50% 정도 박리되는 것
- [0120] 1:서서히 떼어내도 박리되는 것

표 2

	실시에1	실시에2	비교예1	비교예2	비교예3
상용성	○	○	×	○	○
밀착성	3	4	-	1	2

- [0121]
- [0122] 실시예 1과 비교예 1을 대비하면 알 수 있는 바와 같이, 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)인 중합체 1과 밀착 부여 수지 (B)를 조합함으로써, DAP 수지와 밀착 부여 수지 (B)의 조합보다 에틸렌성 불포화 화합물 (C)로의 상용성이 좋아졌다. 또, 실시예 1 및 2와 비교예 2 및 3을 대비하면 알 수 있는 바와 같이, 일반식 (I)로 표시되는 알릴계 화합물을 중합하여 얻어지는 알릴계 중합체 (A)인 중합체 1과 밀착 부여 수지 (B)를 조합함으로써, 디알릴프탈레이트 수지를 이용하여 조제한 종래의 광경화성 조성물에 서는 밀착이 어려운 폴리프로필렌 시트에 대한 밀착성도, DAP 수지나 중합체 1을 단독으로 이용하는 것보다도 향상되었다.
- [0123] [산업상 이용가능성]
- [0124] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 플라스틱 기재용 잉크(예를 들면, 오프셋 잉크), 도료, 접착제, 포토레지스트 등에 사용 가능하다.