

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 662**

51 Int. Cl.:

C08F 2/44	(2006.01)	C09D 11/106	(2014.01)
C08F 2/50	(2006.01)	C09D 131/06	(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)		
C08K 5/54	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2018** **PCT/JP2018/027321**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2019** **WO19039158**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2018** **E 18848048 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 3674329**

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

30 Prioridad:

24.08.2017 JP 2017161632

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

27.11.2024

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:

FUJIYAMA, TAKUYA;
IWASAKI, REINA;
OHASHI, SHINICHIRO y
INOUE, SATOSHI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 989 662 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 pintura

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a composiciones de resina fotocurables que contienen un polímero de alilo (A) y un agente de acoplamiento de silano (B), y también se refiere a tintas y materiales de recubrimiento que incluyen las composiciones de resina. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de resina fotocurables que tienen una excelente adhesión a sustratos plásticos.

Técnica antecedente

Se han utilizado diversas composiciones de resina que se pueden curar con luz (por ejemplo, rayos ultravioleta) en tintas, materiales de recubrimiento, 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 ftalatos de dialilo (orto-ftalato de dialilo, iso-ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo) se utilizan como tintas *offset* UV para papel.

Sin embargo, en aplicaciones de tinta *offset*, se sabe que el uso de resinas de ftalato de dialilo conduce a una adhesión insuficiente a sustratos plásticos (véase, por ejemplo, la bibliografía de patente 1). Como en los últimos años se han comercializado productos de diversos tipos de materiales plásticos, incluyendo tereftalato de polietileno (PET) y polipropileno (PP), existe la necesidad de mejorar la adhesión a sustratos plásticos con los que las resinas de ftalato de dialilo tienen problemas.

La bibliografía de patentes 2 describe que se añade un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo amino a una composición de tinta curable con rayos de energía activa que puede formar una película curada fuerte con excelente adhesión resistente al agua sobre resinas olefinicas. Sin embargo, es necesario usar el agente de acoplamiento de silano en combinación con un acrilato específico. Por lo tanto, la elección de acrilatos es limitada, lo que se traduce en una pobre versatilidad.

El documento EP3199562A1 describe composiciones de resina fotocurables para tintas y recubrimientos que tienen buena adhesión a sustratos plásticos.

Listado de citas40 **Bibliografía de patentes**

Bibliografía de patentes 1: JP S52-4310 A

Bibliografía de patentes 2: JP 2013-199591 A

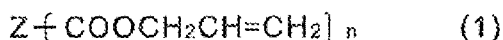
45 **Sumario de la invención****Problema técnico**

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición de resina fotocurable que pueda constituir una composición que tenga una excelente adhesión a sustratos plásticos.

Solución al problema

Como resultado de estudios exhaustivos, los presentes inventores descubrieron que una composición de resina fotocurable que contiene un polímero de alilo (A) producido mediante la polimerización de un compuesto de alilo que tiene una estructura específica y un agente de acoplamiento de silano (B) tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos. Los inventores llegaron así a la presente invención.

Específicamente, la composición de resina fotocurable de la presente invención contiene: un polímero de alilo (A) producido por polimerización de un compuesto de alilo representado por la siguiente fórmula (1):



65 en donde n es un número entero de 2 a 4 y Z es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo

alquilo; y un agente de acoplamiento de silano (B).

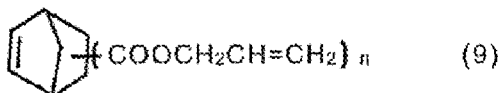
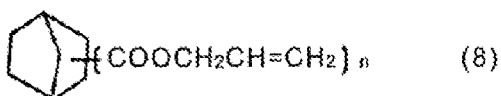
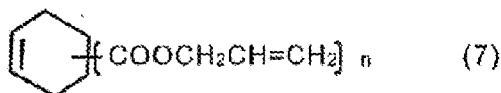
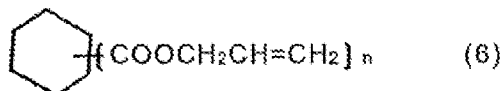
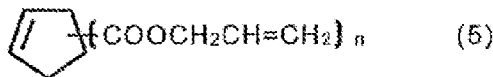
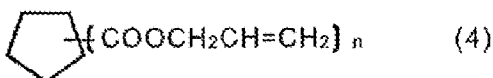
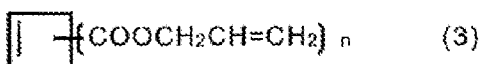
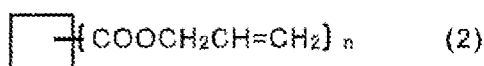
Una composición que contiene un polímero de alilo (A) producido mediante la polimerización de un compuesto de alilo de fórmula (1) y un agente de acoplamiento de silano (B) puede constituir una composición de resina fotocurable que tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos. Además, la adhesión a sustratos plásticos se puede mejorar sinérgicamente mediante la combinación del polímero de alilo (A) y el agente de acoplamiento de silano (B).

Además, la composición de resina fotocurable tiene una excelente adhesión particularmente a resinas de polipropileno (PP).

Esto probablemente se debe a que el agente de acoplamiento de silano (B) actúa como promotor de adhesión para mediar entre las resinas de PP y el polímero de alilo (A), y por lo tanto la composición fotocurable que contiene el polímero de alilo (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) incluye una combinación favorable en términos de adhesión a resinas de PP.

Por lo tanto, la composición de resina fotocurable es adecuada como componente de tintas o materiales de recubrimiento para resinas de PP, que han sido difíciles de mejorar en términos de adhesión utilizando composiciones convencionales a base de resina de ftalato de dialilo.

En la composición de resina fotocurable de la presente invención, el compuesto de alilo de fórmula (1) es preferiblemente un compuesto representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (2) a (9):



en donde n es un número entero de 2 a 4.

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

Dado que el compuesto etilénicamente insaturado (C) es altamente compatible con el polímero de alilo (A) y el agente de acoplamiento de silano (B), es adecuado para formar una composición que tenga alta compatibilidad.

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

La composición de resina fotocurable que contiene un iniciador de fotopolimerización puede experimentar

polimerización suave mediante exposición a la luz, de modo que se pueda producir en poco tiempo un polímero que tenga un peso molecular más alto.

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

5 Esta tinta es adecuada como tinta para imprimir sobre sustratos plásticos, particularmente sobre sustratos de resina de PP, tales como láminas o películas.

10 El material de recubrimiento de la presente invención incluye la composición de resina fotocurable de la presente invención.

Este material de recubrimiento es adecuado como material de recubrimiento para pintar sobre sustratos plásticos, particularmente sobre sustratos de resina de PP, tales como láminas o películas.

15 Preferiblemente, el material de recubrimiento de la presente invención es también un barniz de sobreimpresión.

Efectos ventajosos de la invención

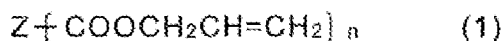
20 La presente invención proporciona una composición de resina fotocurable que muestra buena adhesión a sustratos de polímeros sintéticos, particularmente a sustratos plásticos, cuando se usa como componente de tintas, materiales de recubrimiento, adhesivos y materiales fotorresistentes.

Descripción de realizaciones

25 La presente invención se describirá en detalle a continuación.

Polímero de alilo (A)

30 El polímero de alilo (A) de la presente invención puede ser cualquier polímero producido mediante polimerización de un compuesto de alilo representado por la siguiente fórmula (1):



35 en donde n es un número entero de 2 a 4 y Z es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo alquilo. El "n-valente" se basa en el número de grupos COOH que se unirán a Z. En la fórmula (1), se refiere al número de grupos $-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ que se unirán a Z. De manera similar, la expresión "grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo alquilo" no excluye realizaciones en las que el grupo hidrocarburo alicíclico se une a un sustituyente distinto de grupos alquilo, pero puede no tener ningún sustituyente distinto de grupos alquilo.

40 Preferiblemente, el polímero de alilo (A) tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 2.000 a 150.000, más preferiblemente de 5.000 a 140.000. En particular, cuando n es 2 y Z es un grupo hidrocarburo alicíclico cuya estructura de anillo contiene de 4 a 10 átomos de carbono, el polímero de alilo (A) tiene más preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 8.000 o más, aún más preferiblemente de 10.000 o más, pero más
45 preferiblemente de 120.000 o menos, aún más preferiblemente de 100.000 o menos, de forma particularmente preferible de 60.000 o menos. En el presente documento, el "peso molecular promedio en peso" se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel (sistema GPC disponible en Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente (25 °C) usando una curva de calibración estándar de poliestireno.

50 La cantidad de una unidad monomérica derivada del compuesto de alilo de fórmula (1) basada en el 100 % en peso del polímero alílico (A) es preferiblemente del 20 % en peso o más, más preferiblemente del 50 % en peso o más, aún más preferiblemente del 80 % en peso o más, de forma particularmente preferible del 98 % en peso o más, y puede ser del 100 % en peso. El polímero de alilo (A) puede ser un copolímero de dos o más compuestos diferentes seleccionados de compuestos de alilo de fórmula (1), es decir, compuestos de alilo alicíclicos y compuestos de alilo
55 aromáticos. El polímero de alilo (A) también puede ser un copolímero de un compuesto de alilo de fórmula (1) y un compuesto distinto del compuesto de alilo de fórmula (1), por ejemplo, un monómero diferente que tiene un doble enlace $\text{C}=\text{C}$, tal como un monómero de estireno. Es particularmente preferible un homopolímero producido mediante polimerización de un único compuesto de alilo de fórmula (1) solo.

60 La cantidad del polímero de alilo (A) es preferiblemente del 1 al 60 % en peso, más preferiblemente del 1 al 55 % en peso, aún más preferiblemente del 1 al 50 % en peso de la cantidad total de la composición de resina fotocurable. Cuando la cantidad del polímero de alilo (A) es superior al 60 % en peso, la solubilidad en el compuesto etilénicamente insaturado (C) puede ser pobre y la viscosidad también puede aumentar, lo que se traduce en una pobre manejabilidad. Cuando la cantidad del polímero de alilo (A) es inferior al 1 % en peso, es posible que no
65 proporcione suficientes propiedades de secado a la composición de resina fotocurable. El límite inferior de la

cantidad del polímero de alilo (A) es más preferiblemente del 5 % en peso o más, aún más preferiblemente del 10 % en peso o más, de forma particularmente preferible del 20 % en peso o más.

Desde el punto de vista de mejorar aún más la curabilidad en profundidad, Z en la fórmula (1) es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo alquilo.

(i) Grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo alquilo

Cuando Z en la fórmula (1) es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo alquilo, la estructura de anillo del grupo hidrocarburo alicíclico contiene preferiblemente de 3 a 18, más preferiblemente de 4 a 12, aún más preferiblemente de 4 a 10, de forma particularmente preferible de 5 a 7 átomos de carbono.

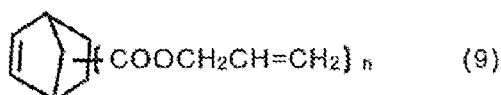
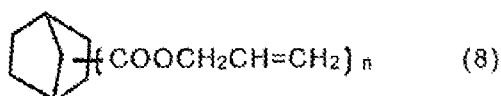
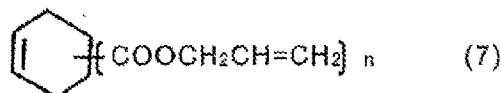
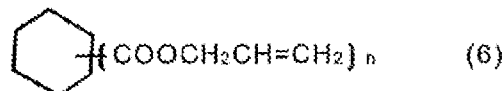
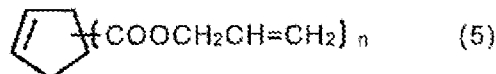
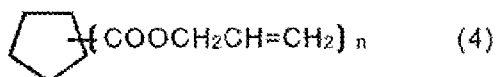
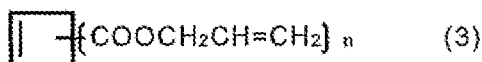
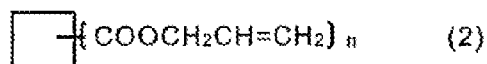
El grupo hidrocarburo alicíclico n-valente puede ser un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente saturado o puede contener parcialmente un enlace insaturado. Preferiblemente, es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente saturado. En otras palabras, el número de enlaces insaturados es preferiblemente 2 o menos, más preferiblemente 1 o menos, de forma particularmente preferible 0. En el presente documento, el término "alicíclico" significa un grupo hidrocarburo que tiene una estructura de anillo no aromática.

Además, el número de anillos es preferiblemente 1 o 2, de forma particularmente preferible 1, pero pueden ser 3 o más. Cuando el número de anillos es 2 o más, pueden formar un sistema de anillos fusionados o puenteados o un sistema que tiene ambas estructuras, pero preferiblemente forman un sistema que tiene un anillo puenteados.

Cuando Z en la fórmula (1) es un grupo hidrocarburo acíclico alifático n-valente, n es preferiblemente 2 o 3, más preferiblemente 2.

Además, el grupo hidrocarburo alicíclico n-valente puede o no tener un grupo alquilo. El grupo alquilo puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de carbonos de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente un grupo metilo o etilo. Pueden estar presentes uno o dos o más grupos alquilo en posiciones sustituibles del grupo hidrocarburo alicíclico. Además, el grupo hidrocarburo alicíclico n-valente puede o no tener un sustituyente distinto de grupos alquilo.

Cuando Z en la fórmula (1) es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente, los ejemplos específicos del compuesto de alilo incluyen compuestos representados por las siguientes fórmulas (2) a (9) (de forma particularmente preferible las fórmulas (4) a (7)):



en donde n es un número entero de 2 a 4.

. En las fórmulas (2) a (9), puede haber un puente dentro de la estructura de anillo. Los ejemplos de compuestos con un puente dentro de la estructura de anillo incluyen adamantano y norbornano.

Las posiciones de los sustituyentes $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ en el anillo en cada una de las fórmulas (2) a (9) pueden ser cualquier combinación o pueden ser una mezcla de diferentes combinaciones. En particular, cuando dos grupos $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ están unidos a un anillo de seis miembros, los dos grupos $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ pueden estar en orientación orto (1,2-disustitución), meta (1,3-disustitución) o para (1,4-disustitución), preferiblemente en orientación orto (1,2-disustitución) o para (1,4-disustitución).

Cuando Z en la fórmula (1) es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente, los ejemplos específicos del compuesto de alilo incluyen ciclobutanodicarboxilato de dialilo, ciclopentanodicarboxilato de dialilo, ciclohexanodicarboxilato de dialilo (hexahidroftalato de dialilo), norbornanodicarboxilato de dialilo, ciclobutenodicarboxilato de dialilo, ciclopentenodicarboxilato de dialilo, ciclohexenodicarboxilato de dialilo (tetrahidroftalato de dialilo), norbornenodicarboxilato de dialilo, 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, ftalato de 4-metil-1,2,3,6-tetrahidro-1,2-dialilo, ftalato de 3,6-endometileno-3-metil-1,2,3,6-tetrahidro-1,2-dialilo, ftalato de 3,6-endometileno-4-metil-1,2,3,6-tetrahidro-1,2-dialilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dialilo y 2-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dialilo. De forma más particularmente preferible, Z es una estructura de anillo que no tiene ningún enlace insaturado y que tiene un número de carbonos de 4 a 7, más preferiblemente 5 o 6, lo más preferiblemente 6. Entre estos, se prefieren 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo, 1,3-ciclohexanodicarboxilato de dialilo, 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dialilo y norbornanodicarboxilato de dialilo, siendo más preferido 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo.

En lo sucesivo en el presente documento, el compuesto de alilo en el que Z es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo alquilo puede denominarse "compuesto de alilo alicíclico".

(ii) Método para producir el compuesto de alilo

El compuesto de alilo de la presente invención se puede producir haciendo reaccionar un compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (10) a continuación o un anhídrido de ácido del mismo con un haluro de alilo o alcohol alílico en presencia de aditivos opcionales tales como una sustancia ácida, una sustancia básica, un catalizador y/o un disolvente. El compuesto de ácido carboxílico de fórmula (10) está disponible como reactivo o producto químico industrial. Evidentemente, el compuesto de alilo de fórmula (1) puede ser un compuesto de alilo de fórmula (1) disponible comercialmente.



En la fórmula, n y Z son como se definen en la fórmula (1).

Los ejemplos de haluro de alilo incluyen cloruro de alilo, bromuro de alilo y yoduro de alilo. La cantidad de haluro de alilo a usar no está particularmente limitada, pero normalmente está preferiblemente en el intervalo de 2 a 20 equivalentes con respecto a la cantidad del compuesto de ácido carboxílico de fórmula (10). En vista de la velocidad de reacción y la eficiencia volumétrica, la cantidad está más preferiblemente en el intervalo de 2,3 a 10 equivalentes. El compuesto de haluro de alilo está disponible como reactivo o producto químico industrial.

El alcohol de alilo está disponible como reactivo o producto químico industrial. La cantidad de alcohol alílico a usar no está particularmente limitada, pero normalmente está preferiblemente en el intervalo de 2 a 10 equivalentes molares, más preferiblemente de 2 a 5 equivalentes molares con respecto a la cantidad del compuesto de ácido carboxílico de fórmula (10).

Los ejemplos de la sustancia ácida incluyen ácido dodecibencenosulfónico y ácido sulfúrico. La cantidad de la sustancia ácida a usar está preferiblemente en el intervalo de 0,001 y 0,1 equivalentes, más preferiblemente de 0,005 a 0,05 equivalentes con respecto a la cantidad del compuesto de ácido carboxílico de fórmula (10).

Los ejemplos típicos de la sustancia básica incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; hidruros de metales alcalinos tales como hidruro de sodio e hidruro de potasio; carbonatos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; hidrogenocarbonatos tales como hidrogenocarbonato de sodio e hidrogenocarbonato de potasio; y alcoholatos. También se pueden usar hidróxidos, hidruros, carbonatos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos y bases orgánicas tales como compuestos de amonio cuaternario, aminas alifáticas y aminas aromáticas. La cantidad de la sustancia básica a usar está preferiblemente en el intervalo de 0,5 y 30 equivalentes, más preferiblemente de 2 a 15 equivalentes con respecto a la cantidad del compuesto de ácido carboxílico de fórmula (10).

Los ejemplos del catalizador incluyen metales de transición tales como cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo y vanadio, y sales de metales de transición. Se pueden usar adecuadamente, entre otros, compuestos de cobre.

Los compuestos de cobre no están particularmente limitados y se pueden usar la mayoría de los compuestos de cobre. Los ejemplos preferidos incluyen haluros de cobre tales como cloruro cuproso, cloruro cúprico, bromuro cuproso, bromuro cúprico, yoduro cuproso y óxido cuproso, cianuro cuproso, sales de cobre de ácidos inorgánicos tales como sulfato cuproso, sulfato cúprico, fosfato cúprico, nitrato cuproso y nitrato cúprico, e hidróxido cúprico, carbonato de cobre, acetato cuproso y acetato cúprico. Entre estos, son particularmente adecuados cloruro cuproso, cloruro cúprico, bromuro cuproso, bromuro cúprico, yoduro cuproso, sulfato de cobre y acetato cúprico porque son fáciles de conseguir y son económicos.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Se puede utilizar cualquier disolvente que no afecte negativamente a la reacción. Los ejemplos incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano y metilciclohexano; éteres tales como éter dietílico, éter dimetílico de dietilenglicol, 1,4-dioxano y tetrahidrofurano; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono; dimetilformamida, N-metilpirrolidona y sulfolano. Estos disolventes se pueden usar solos o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. La cantidad del disolvente, si se usa, no está particularmente limitada, pero suele estar preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 20 veces, más preferiblemente de 0,1 a 10 veces el peso del compuesto de ácido carboxílico de fórmula (10). La reacción permite una producción eficiente del compuesto de alilo sin usar ningún disolvente.

En particular, en el caso en que se usa una solución acuosa de la sustancia básica en la reacción, se usa preferiblemente un catalizador de transferencia de fase para promover la reacción. Se puede usar cualquier catalizador de transferencia de fase, y los ejemplos incluyen sales de amonio cuaternario tales como cloruro de trioctilmetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio y bromuro de tetrabutilamonio; sales de fosfonio tales como cloruro de tetrabutilfosfonio; y éteres corona tales como 15-corona-5 y 18-corona-6. La cantidad del catalizador de transferencia de fase, si se usa, suele estar preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 1 equivalente, más preferiblemente de 0,01 a 0,4 equivalentes con respecto a la cantidad del compuesto de ácido carboxílico de fórmula (10).

La temperatura de reacción suele estar preferiblemente en el intervalo de -30 °C a 150 °C, más preferiblemente de -10 °C a 130 °C, con el fin de proporcionar una velocidad de reacción suficiente y suprimir eficazmente las reacciones secundarias para obtener un alto rendimiento. Además, el tiempo de reacción está preferiblemente en el intervalo de 10 minutos a 15 horas. Para suprimir las reacciones secundarias, el tiempo de reacción está preferiblemente en el intervalo de 10 minutos a 10 horas.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón. Además, la reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a una presión más alta pero, desde el punto de vista de las instalaciones de producción, preferiblemente se lleva a cabo a presión atmosférica. La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, introduciendo las materias primas de una sola vez o en porciones en un reactor de agitación y permitiendo que la reacción se desarrolle a una temperatura predeterminada durante un tiempo predeterminado como se ha descrito anteriormente en el párrafo [0038].

Después de la finalización de la reacción, la mezcla de reacción puede neutralizarse y a continuación lavarse opcionalmente con, por ejemplo, agua o solución salina saturada, seguido de concentración y luego purificación mediante procedimientos habituales para purificar compuestos orgánicos, tales como destilación o cromatografía en columna, obteniendo así un compuesto de alilo altamente purificado.

(iii) Método para producir el polímero de alilo (A)

El compuesto de alilo se puede polimerizar mediante cualquier método. Se pueden usar reacciones de polimerización convencionales. En la reacción de polimerización, se puede añadir apropiadamente un iniciador de polimerización, si es necesario. El uso de un iniciador de polimerización permite la producción de un polímero con un mayor peso molecular en poco tiempo.

Los ejemplos del iniciador de polimerización usado en la reacción de polimerización del compuesto de alilo incluyen iniciadores de polimerización azo tales como azobisisobutironitrilo y 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo; iniciadores de polimerización de peróxido tales como peróxidos de cetona, peroxicetales, hidroperóxidos, peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peróxido de benzoílo; iniciadores de fotopolimerización de acetofenona tales como 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona y 1-hidroxíciclohexilfenilcetona; iniciadores de fotopolimerización de benzoína tales como benzoína y éter etílico de benzoína; iniciadores de fotopolimerización de benzofenona tales como benzofenona; e iniciadores de fotopolimerización de fósforo tales como óxido de acilfosfina. Los iniciadores de fotopolimerización se pueden usar en combinación con sensibilizadores tales como compuestos de azufre (por ejemplo, tioxantona) o compuestos de bencilo (por ejemplo, bencilo, 9,10-fenantrenoquinona).

La cantidad del iniciador de polimerización añadido por 100 partes en peso del compuesto de alilo es preferiblemente de 5,0 partes en peso o menos, más preferiblemente de 3,0 partes en peso o menos y aún más

preferiblemente de 0,001 a 3,0 partes en peso.

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

Polimerizando el compuesto de alilo de fórmula (1) como se ha descrito anteriormente o por otros métodos, se puede preparar un polímero de alilo (A) que tiene unidades monoméricas derivadas del compuesto de alilo de fórmula (1). En lo sucesivo en el presente documento, un polímero de alilo producido mediante polimerización de un "compuesto de alilo alicíclico" puede denominarse "polímero de alilo alicíclico".

Agente de acoplamiento de silano (B)

El agente de acoplamiento de silano (B) puede ser cualquier compuesto que tenga un grupo funcional (grupo funcional reactivo) que se una químicamente a un material orgánico y un grupo funcional (grupo funcional orgánico hidrolizable) que se una químicamente a un material inorgánico. El agente de acoplamiento de silano (B) normalmente tiene una estructura química representada por la fórmula: $Y-Si(CH_3)_n(R)_3-n$. En la fórmula, Y es un grupo funcional reactivo y puede ser, por ejemplo, un grupo vinilo, un grupo epoxi, un grupo estirilo, un grupo metacrílico, un grupo acrílico, un grupo ureido, un grupo mercapto, un grupo (poli)sulfuro, un grupo alquilo, un grupo cloroalquilo o un grupo isocianato; R es un grupo funcional orgánico hidrolizable y puede ser, por ejemplo, un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o etoxi; y n es 0, 1 o 2. Los ejemplos específicos del agente de acoplamiento de silano incluyen, dependiendo del tipo de grupo funcional reactivo, agentes de acoplamiento de silano de vinilo, agentes de acoplamiento de silano de epoxi, agentes de acoplamiento de silano de estirilo, agentes de acoplamiento de silano metacrílicos, agentes de acoplamiento de silano acrílicos, agentes de acoplamiento de silano de ureido, agentes de acoplamiento de silano de mercapto, agentes de acoplamiento de silano de (poli)sulfuro, agentes de acoplamiento de silano de alquilo, agentes de acoplamiento de silano de cloroalquilo, agentes de acoplamiento de silano de isocianurato y agentes de acoplamiento de silano de isocianato.

Los estudios realizados por los presentes inventores han demostrado que la adición de un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo amino (agente de acoplamiento de amino silano) tiende a provocar la gelificación de la composición y, por lo tanto, tiende a dar como resultado una pobre manejabilidad. Por este motivo, el agente de acoplamiento de silano está preferiblemente libre de un grupo amino. En otras palabras, el agente de acoplamiento de silano es preferiblemente un agente de acoplamiento de silano distinto de los agentes de acoplamiento de silano de amino.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de vinilo incluyen viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, aliltriclorosilano, aliltrimetoxisilano, aliltrietoxisilano, dietoximetilvinilsilano, triclorovinilsilano, trietoxivinilsilano, vinilmildimetoxisilano, viniltriisopropoxisilano, dietoximetilalilsilano y 4-vinilfeniltrimetoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de epoxi incluyen 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropilmildimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmildietoxisilano, 3-glicidoximetiltrimetoxisilano, 3-glicidoximetiltriethoxisilano y 3-glicidoxietiltriethoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de estirilo incluyen p-estiriltrimetoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano metacrílicos incluyen metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano, metacriloximetilmildimetoxisilano, metacriloximetilmildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropilmildimetoxisilano, γ -metacriloxipropilmildietoxisilano y 3-metacriloxipropildimetoxisilano. Entre ellos se prefieren 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropilmildimetoxisilano, γ -metacriloxipropilmildietoxisilano y 3-metacriloxipropildimetoxisilano. El más preferido es 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano acrílicos incluyen acriloximetiltrimetoxisilano, acriloximetiltriethoxisilano, acriloximetilmildimetoxisilano, acriloximetilmildietoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltriethoxisilano, γ -acriloxipropilmildimetoxisilano, 3-acriloxipropilmildietoxisilano y γ -acriloxipropildimetoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de ureido incluyen 3-ureidopropiltriethoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de mercapto incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano y 3-mercaptopropilmildimetoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de (poli)sulfuro incluyen bis(3-(triethoxisilil)-propil)-disulfuro, bis(3-(triethoxisilil)-propil)-trisulfuro, bis(3-(triethoxisilil)-propil)-tetrasulfuro, bis(3-trimethoxisililpropil)disulfuro, bis(2-trimethoxisililetil)tetrasulfuro, bis(2-trimethoxisililetil)tetrasulfuro y bis(3-trimethoxisililpropil)disulfuro. Los ejemplos también

incluyen 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoiltetrasulfuro, 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoiltetrasulfuro, 2-trietoxisililetilo-N,N-dimetiltiocarbamoiltetrasulfuro, 2-trimetoxisililetilo-N,N-dimetiltiocarbamoiltetrasulfuro, 3-trimetoxisililpropilbenzotiazoliltetrasulfuro y 3-trietoxisililpropilbenzotiazoltetrasulfuro.

- 5 También se prefieren bis(3-trietoxisililpropil)disulfuro (abreviado como TESP) y bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro (abreviado como TESPT). Los ejemplos específicos incluyen los nombres de productos "CABRUS-2" y "CABRUS-4" (ambos disponibles en Osaka Soda Co., Ltd.), "Si75" y "Si69" (disponibles en Degussa), "A-1289" (disponible en Momentive Performance Materials) y "KBE-846" (disponible en Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).
- 10 Entre estos, se prefiere bis(3-(trietoxisilil)-propil)-disulfuro o bis(3-(trietoxisilil)-propil)-tetrasulfuro, siendo más preferido bis(3-(trietoxisilil)-propil)-disulfuro.

- Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de alquilo incluyen metiltrimetoxisilano, dimetildietoxisilano, propiltrietoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, hexametildisilazano, feniltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrifenoxisilano, metiltriclorosilano, etiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, n-hexiltrietoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-deciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildiclorosilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, trimetildimetoxisilano y trimetiltriclorosilano.
- 15

- 20 Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de cloroalquilo incluyen 3-cloropropiltrimetoxisilano y 3-cloropropiltrietoxisilano. Entre estos, se prefiere 3-cloropropiltrietoxisilano.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de isocianurato incluyen tris-(trimetoxisililpropil)isocianurato y tris-(trietoxisililpropil)isocianurato.

- 25 Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de isocianato incluyen 3-isocianatopropiltrietoxisilano.

- Desde el punto de vista de la mejora de la adhesión a películas de resina olefínica tales como polipropileno y de la compatibilidad con el polímero de alilo (A) y el compuesto etilénicamente insaturado (C) durante la adición a la composición de resina fotocurable, el agente de acoplamiento de silano (B) es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano de vinilo, agentes de acoplamiento de silano de epoxi, agentes de acoplamiento de silano de estirilo, agentes de acoplamiento de silano metacrílicos, agentes de acoplamiento de silano acrílicos, agentes de acoplamiento de silano de ureido, agentes de acoplamiento de silano de mercapto, agentes de acoplamiento de silano de (poli)sulfuro, agentes de acoplamiento de silano de alquilo, agentes de acoplamiento de silano de cloroalquilo, agentes de acoplamiento de silano de isocianurato y agentes de acoplamiento de silano de isocianato, más preferiblemente de agentes de acoplamiento de silano metacrílicos, agentes de acoplamiento de silano de (poli)sulfuro y agentes de acoplamiento de silano de cloroalquilo, aún más preferiblemente, de agentes de acoplamiento de silano de (poli)sulfuro y agentes de acoplamiento de silano de cloroalquilo.
- 30
- 35
- 40

- La cantidad del agente de acoplamiento de silano (B) en la composición de resina fotocurable es preferiblemente de 0,1 a 30 partes en peso, más preferiblemente de 0,5 a 20 partes en peso, de forma particularmente preferible de 1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de alilo (A) en la composición de resina fotocurable. Cuando la cantidad está dentro del intervalo indicado anteriormente, se puede proporcionar una adhesión suficiente a los sustratos plásticos y, además, el polímero de alilo (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) pueden permanecer suficientemente solubles para que la composición tenga una excelente compatibilidad. Incluso cuando se añade el compuesto etilénicamente insaturado (C), pueden permanecer suficientemente solubles.
- 45

Compuesto etilénicamente insaturado (C)

- 50 La composición de resina fotocurable de la presente invención contiene preferiblemente un compuesto etilénicamente insaturado (C) que se puede curar mediante exposición a la luz. Dado que el polímero de alilo (A) tiene una alta solubilidad en varios compuestos etilénicamente insaturados (C), se puede utilizar cualquier compuesto etilénicamente insaturado (C). El compuesto etilénicamente insaturado (C) tiene preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, aún más preferiblemente de 2 a 6 dobles enlaces carbono-carbono. El compuesto etilénicamente insaturado (C) puede ser, por ejemplo, un compuesto de éster de ácido (met)acrílico, un compuesto de (met)alilo o un compuesto de vinilo. El compuesto etilénicamente insaturado también puede ser una mezcla de dos o más compuestos.
- 55

- 60 Los ejemplos del compuesto de éster de ácido (met)acrílico incluyen compuestos de éster de ácido (met)acrílico de alcoholes tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerol, aductos de polietilenglicol, o polipropilenglicol, y óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno) de los compuestos de éster de ácido (met)acrílico anteriores; compuestos de éster de ácido (met)acrílico de aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno) de bisfenoles tales como bisfenol A o bisfenol F; compuestos de ésteres de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilatos epóxicos, (met)acrilatos de uretano y (met)acrilatos alquídicos; y compuestos de éster de ácido (met)acrílico tales
- 65

como acrilato de aceite de soja epoxidado. Se prefieren compuestos de éster de ácido (met)acrílico de alcoholes tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerol, aductos de polietilenglicol, o polipropilenglicol, y óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno) de los compuestos de éster de ácido (met)acrílico anteriores. Son más preferidos compuestos de éster de

ácido (met)acrílico de alcoholes tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, aductos de trimetilolpropano, o ditrimetilolpropano, y óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno) de los compuestos de éster de ácido (met)acrílico anteriores.

Los ejemplos del compuesto de (met)alilo incluyen ftalatos de di(met)alilo e isocianuratos de tri(met)alilo.

Los ejemplos del compuesto de vinilo incluyen estireno, divinilbenceno, N-vinilpirrolidona y/o acetato de vinilo. En particular, en vista de la compatibilidad con el polímero alílico (A) y la curabilidad en fotocurado, se prefiere tetraacrilato de ditrimetilolpropano o triacrilato de trimetilolpropano, siendo más preferido tetraacrilato de

ditrimetilolpropano. La cantidad del compuesto etilénicamente insaturado (C) añadido en la composición de resina fotocurable de la presente invención se ajusta preferiblemente de manera que la composición de resina fotocurable tenga una viscosidad en el intervalo de 100 a 300 Pa·s (25 °C). Específicamente, la cantidad del compuesto etilénicamente insaturado (C) es preferiblemente de 50 a 2000 partes en peso, más preferiblemente de 50 a 1000 partes en peso, aún más preferiblemente de 60 a 400 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de alilo (A) en la composición de resina fotocurable.

Otros aditivos

La composición de resina fotocurable de la presente invención puede contener un iniciador de polimerización, de forma particularmente preferible un iniciador de fotopolimerización. Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización usado en la composición de resina fotocurable incluyen iniciadores de acetofenona tales como 2-metil-1-[4-(metilitio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona y 1-hidroxiclohexilfenilcetona; 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 dibencilo tales como bencilo y 9,10-fenantroquinona.

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

Se puede usar un agente de fotoiniciación (por ejemplo, un agente de fotoiniciación de amina tal como trietanolamina) junto con la composición de resina fotocurable.

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

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

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

La composición de resina fotocurable de la presente invención se puede preparar mezclando un polímero de alilo (A) con un agente de acoplamiento de silano (B) y opcionalmente con un compuesto etilénicamente insaturado (C) así como un iniciador de fotopolimerización, un agente de fotoiniciación y aditivos (por ejemplo, estabilizadores, pigmentos). La composición de resina fotocurable de la presente invención es curable por exposición a la luz. La luz usada para el curado normalmente son rayos ultravioleta.

La reacción de curado de la composición de resina fotocurable se puede realizar usando cualquier aparato de curado en cualquier condición de curado, y se puede usar cualquier método convencional para reacciones de fotocurado.

La composición de resina fotocurable de la presente invención se puede usar en cualquier aplicación. Se puede usar en diversos campos técnicos, tales como tintas (por ejemplo, tintas de impresión tales como tintas litográficas

fotocurables, tintas para serigrafía y tintas para huecograbado), materiales de recubrimiento (por ejemplo, materiales de recubrimiento para papel, plásticos, metales, madera u otros sustratos, tales como barnices de sobreimpresión), adhesivos y materiales fotorresistentes.

5 La tinta de la presente invención abarca cualquier tinta que incluya la composición de resina fotocurable de la presente invención. El material de recubrimiento de la presente invención abarca cualquier material de recubrimiento que incluya la composición de resina fotocurable de la presente invención. El material de recubrimiento de la presente invención es preferiblemente un barniz de sobreimpresión.

10 Por ejemplo, la tinta normalmente se puede preparar de la siguiente manera. Un polímero de alilo (A), un agente de acoplamiento de silano (B) y aditivos tales como un estabilizador se pueden disolver en un compuesto etilénicamente insaturado (C) con agitación de 60 °C a 100 °C para preparar un barniz, que luego puede combinarse con un pigmento, un iniciador de fotopolimerización y otros aditivos con agitación en un mezclador de mariposa, seguido de fresado utilizando, por ejemplo, un molino de tres rodillos para obtener una tinta.

15 El barniz de sobreimpresión también se puede preparar mediante el mismo procedimiento descrito para la tinta, pero sin usar pigmento.

20 Ejemplos

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

Determinación del peso molecular promedio ponderado (Mw) y la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero de alilo

25 El peso molecular promedio ponderado (Mw) y la distribución del peso molecular (Mw/Mn) se determinaron mediante GPC. Mw y Mn se refieren al peso equivalente de poliestireno y a los pesos moleculares promedio en número, respectivamente.

30 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

35 Muestras: se prepararon muestras de medición disolviendo 20 mg de cada muestra en 10 ml de tetrahidrofurano.

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

Se produjo 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo mediante una reacción de esterificación entre anhídrido ciclohexanodicarboxílico y alcohol alílico.

40 A un matraz separable de 3 l se le 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 a 30 °C. Después de la refrigeración, se añadió metanol al matraz para precipitar un polímero. El polímero se secó a presión reducida a 40 °C durante 16 horas para obtener el Polímero 1 (peso recuperado: 408 g, 45 rendimiento: 17 %, Mw = 32.000, (Mw/Mn = 2,8).

Ejemplos 1 a 6 y Ejemplo comparativo 1

50 Se prepararon composiciones de resina fotocurables que tienen las formulaciones que se muestran en la Tabla 1 a continuación. Se evaluaron las características de las composiciones de resina fotocurables.

{Tabla 1}

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 6	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1
Polímero de alilo (A)	Polímero 1	35	35	35	35	35	35	as
Compuesto etilénicamente insaturado (C)	SR355	65	65	65	65	65	65	65
Agente de acoplamiento de silano (B)	3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano	0,5			2			
	CABRUS-2		0,5			3		
	3-Cloropropiltietoxisilano						1	
Inhibidor de polimerización	Metilhidroquinona	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

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

Cabe señalar que las cantidades de formulación de la Tabla 1 están en partes en peso.

- 5 SR355: DTMPA, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, disponible en Sartomer
 3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano: KBM-503 disponible en Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
 CABRUS-2: CABRUS-2, bis(3-(triethoxisilil)-propil)-disulfuro, disponible en Osaka Soda Co., Ltd.
 3-Cloropropiltriethoxisilano: un producto disponible en Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
 Metilhidroquinona: un producto disponible en FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation

1) Ensayo de adhesión

Se añadió Irgacure 907 (disponible en BASF Japan Ltd., 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona) como iniciador de fotopolimerización a las composiciones de resina fotocurables, seguido de mezcla bajo calor para preparar muestras para el ensayo de adhesión.

La cantidad del iniciador de fotopolimerización añadida fue de 5 partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad combinada del polímero de alilo (A), el agente de acoplamiento de silano (B) y el compuesto etilénicamente insaturado (C) en la composición de resina fotocurable. Las muestras preparadas para el ensayo de adhesión se recubrieron con una película de plástico (sustrato de polipropileno: lámina de PP fundida de alta claridad disponible en Tatsuta Chemical Co., Ltd., nombre del producto: High P Crystal ST-500, espesor: 0,3 mm) con un comprobador RI y luego se curaron usando una lámpara de haluros metálicos con una potencia de 120 W/cm (se pasó varias veces a una distancia de la lámpara de 11 cm y una velocidad de transporte de 50 m/min hasta que la película de recubrimiento quedó libre de pegajosidad). El aparato de curado UV usado fue un aparato de curado UV de tipo transportador disponible en Eye Graphics Co., Ltd. Una tira de Cellotape® de 18 mm de ancho (Nichiban Co., Ltd., número de producto: LP-18, fuerza adhesiva: 4,01 N/10 mm) se adhirió a la película de recubrimiento obtenida, se frotó vigorosamente 10 veces con el pulgar y luego se tiró lentamente de la película de recubrimiento hacia arriba. Las muestras se calificaron como "Buenas" si no estaban completamente peladas, y "Malas" si estaban completamente peladas. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1
Adhesión	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Mala

Los resultados de la Tabla 2 muestran que el uso combinado de un polímero de alilo (A) y un agente de acoplamiento de silano (B) proporcionó una buena adhesión a los sustratos plásticos.

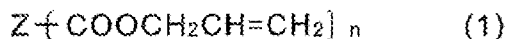
Aplicabilidad industrial

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

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina fotocurable, que comprende:

- 5 un polímero de alilo (A) producido por polimerización de un compuesto de alilo representado por la siguiente fórmula (1):



- 10 en donde n es un número entero de 2 a 4 y Z es un grupo hidrocarburo alicíclico n-valente que puede tener un grupo alquilo; y
un agente de acoplamiento de silano (B).

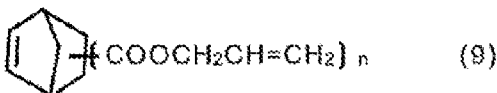
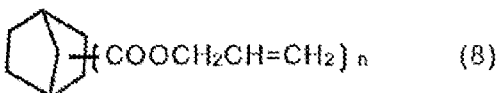
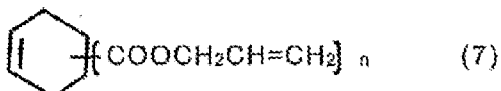
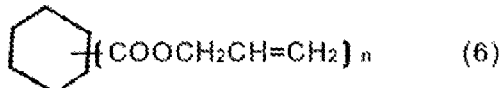
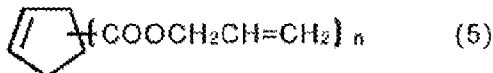
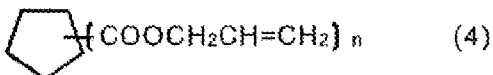
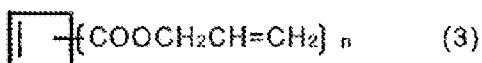
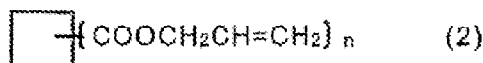
2. La composición de resina fotocurable de acuerdo con la reivindicación 1,

- 15 en donde el agente de acoplamiento de silano (B) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano de vinilo, agentes de acoplamiento de silano de epoxi, agentes de acoplamiento de silano de estirilo, agentes de acoplamiento de silano metacrílicos, agentes de acoplamiento de silano acrílicos, agentes de acoplamiento de silano de ureido, agentes de acoplamiento de silano de mercapto, agentes de acoplamiento de silano de (poli)sulfuro, agentes de acoplamiento de silano de alquilo, agentes de acoplamiento de silano de cloroalquilo, agentes de acoplamiento de silano de isocianurato y agentes de acoplamiento de silano de isocianato.

3. La composición de resina fotocurable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,

en donde el compuesto de alilo de fórmula (1) es un compuesto representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (2) a (9):

25



en donde n es un número entero de 2 a 4.

- 30 4. La composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un compuesto etilénicamente insaturado (C).

5. La composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un iniciador de fotopolimerización.

35

6. Una tinta, que comprende la composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 5.

7. Un material de recubrimiento, que comprende la composición de resina fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

5

8. El material de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 7, que es un barniz de sobreimpresión.