

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6548018号
(P6548018)

(45) 発行日 令和1年7月24日(2019.7.24)

(24) 登録日 令和1年7月5日(2019.7.5)

(51) Int.Cl.		F I
CO8G 63/47	(2006.01)	CO8G 63/47
CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06
CO8L 93/04	(2006.01)	CO8L 93/04
CO8H 99/00	(2010.01)	CO8H 99/00

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-169477 (P2015-169477)	(73) 特許権者	000168414 荒川化学工業株式会社
(22) 出願日	平成27年8月28日 (2015.8.28)		大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(65) 公開番号	特開2017-43743 (P2017-43743A)	(72) 発明者	石嶋 優樹 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
(43) 公開日	平成29年3月2日 (2017.3.2)	(72) 発明者	内野 拓耶 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
審査請求日	平成30年5月8日 (2018.5.8)	(72) 発明者	白石 広大 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
		(72) 発明者	川瀬 滋 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ロジンエステル樹脂、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ロジン類 (a1) およびポリオール (a2) の反応生成物であるロジンエステル類 (A)、多価カルボン酸無水物 (B)、並びにアリルグリシジルエーテル (C) を反応させて得られる変性ロジンエステル樹脂。

【請求項2】

(a2) 成分が脂肪族ポリオールである請求項1の変性ロジンエステル樹脂。

【請求項3】

(a2) 成分が脂肪族トリオールおよび/または脂肪族テトラオールである請求項1または2の変性ロジンエステル樹脂。

【請求項4】

(B) 成分が無水フタル酸である、請求項1~3のいずれかの変性ロジンエステル樹脂。

【請求項5】

さらに、多価カルボン酸 (D1)、及び (C) 成分以外のグリシジル化合物 (D2) からなる群より選ばれる少なくとも1種を反応させてなる請求項1~4のいずれかの変性ロジンエステル樹脂。

【請求項6】

酸価が 0.01 ~ 50 mg KOH/g である請求項1~5のいずれかの変性ロジンエステル樹脂。

【請求項7】

水酸基価が 1 ~ 2 0 0 m g K O H / g である請求項 1 ~ 6 のいずれかの変性ロジンエステル樹脂。

【請求項 8】

重合性二重結合当量が 1 0 0 ~ 2 , 0 0 0 g / e q である請求項 1 ~ 7 のいずれかの変性ロジンエステル樹脂。

【請求項 9】

重量平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 である請求項 1 ~ 8 のいずれかの変性ロジンエステル樹脂。

【請求項 1 0】

ガラス転移温度が - 2 0 ~ 1 0 0 である請求項 1 ~ 9 のいずれかの変性ロジンエステル樹脂。

10

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかの変性ロジンエステル樹脂と、反応性希釈剤とを含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

20

本発明は、変性ロジンエステル樹脂、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び硬化物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

紫外線や電子線などの活性エネルギー線で硬化する樹脂組成物（以下、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物という。）は、通常、反応性希釈剤、樹脂、光重合開始剤及び添加剤から構成されており、省エネルギー型の工業材料としてコーティング剤や塗料、印刷インキなどの用途に提供されている。

【0 0 0 3】

反応性希釈剤としては、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化性や被膜硬度などが優れていることから、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートやトリメチロールプロパンテトラアクリレート等の多官能アクリレートが汎用されている。また、樹脂としては、当該多官能アクリレートとの相溶性に優れる点で、ジアリルフタレート樹脂が用いられることがある（特許文献 1 及び 2 を参照）。

30

【0 0 0 4】

しかし、ジアリルフタレート樹脂は水と混和しやすく、これを含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、長時間安定な乳化物を形成するなど耐乳化性が悪い。また、ジアリルフタレート樹脂は、ジアリルフタレートモノマーを重合させたものであるが、分子内に水酸基などの官能基を有しないため更なる変性できないといった欠点を有する。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 8 0 3 2 6 号公報（段落 [0 0 0 3] 等）

【特許文献 2】特開 2 0 1 0 - 1 0 0 8 2 1 号公報（段落 [0 0 0 3] 等）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

本発明は、ジアリルフタレート樹脂に代替し得る共重合体を提供することを課題とする。すなわち、水酸基を有するため各種変性が可能であり、かつ、ジアリルフタレート樹脂と同様に各種反応性希釈剤と良好に相溶し、しかも該反応性希釈剤を含む活性エネルギー

50

線硬化型樹脂組成物に優れた硬化性及び耐乳化性を付与する変性ロジンエステル樹脂を提供することを主たる課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、所定の変性ロジンエステル樹脂がジアリルフタレート樹脂と同様に反応性希釈剤と良好に相溶し、優れた硬化性及び耐乳化性を付与する変性樹脂であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、ロジン類(a1)およびポリアルコール(a2)の反応生成物であるロジンエステル類(A)、多価カルボン酸無水物(B)、並びに分子内に重合性二重結合を有するグリシジル化合物(C)を反応させて得られる変性ロジンエステル樹脂；当該変性ロジンエステル樹脂及び反応性希釈剤を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物；当該活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させてなる硬化物に関する。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明の変性ロジンエステル樹脂は、各種反応性希釈剤、特にジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能アクリレート類との相溶性に優れる。そのため、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物における反応性の粘度調整剤として有用である。また、ジアリルフタレート樹脂に比べて活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の耐乳化性を高めることができる。また、本発明の変性ロジンエステル樹脂は水酸基を有するためにそれを利用した更なる変性が可能である。

20

【0010】

本発明の変性ロジンエステル樹脂は各種反応性希釈剤と良好に相溶するため、不溶物がなく、硬化性及び耐乳化性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を与える。そのため、ジアリルフタレート樹脂についての従来用途、例えば、紫外線硬化型インキのバインダー樹脂や成形材料及び化粧板などの材料に供し得る。また、本発明の変性ロジンエステル樹脂は分子内に重合性二重結合と水酸基を有するためにそれらを利用して例えば、コーティング剤等のほかの用途にも供し得る。

【0011】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、硬化性と耐乳化性が良好であるため、これら属性を利用した用途として例えば、紫外線硬化型インキ等のバインダー樹脂組成物として好適である。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明に係る変性ロジンエステル樹脂は、ロジン類(a1)(以下、(a1)成分という)およびポリオール(a2)(以下、(a2)成分という)の反応生成物であるロジンエステル類(A)(以下(A)成分という)、多価カルボン酸無水物(B)(以下、(B)成分という)およびアリルグリシジルエーテル(C)(以下、(C)成分という)を、反応させて得られるものである。

40

【0013】

(A)成分の具体例としては、ロジン類(a1)(以下、(a1)成分という)およびポリオール(a2)(以下、(a2)成分という)の反応生成物が挙げられる。

【0014】

(a1)成分としては、各種公知のものを特に限定なく用いることができる。具体的には、例えば、天然ロジン(ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなど)、天然ロジンを各種公知の方法で安定化処理したロジン(水添ロジン、不均化ロジンなど)、天然ロジンや安定化処理したロジンを各種公知の方法で処理してなる重合ロジン、これらロジン

50

と、不飽和カルボン酸類とのディールスアルダー反応物（マレイン化ロジン、マレイン化ロジン水素化物、アクリル化ロジン、アクリル化ロジン水素化物など）が挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0015】

(a2)成分としては、各種公知のポリオールを特に限定なく用いることができる。具体的には、脂肪族ポリオール、芳香族ポリオール、脂環族ポリオールが挙げられる。脂肪族ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタンジオールなどの脂肪族ジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオールなどの脂肪族トリオール；ペンタエリスリトール、ジグリセロールなどの脂肪族テトラオール；ジペンタエリスリトール等の脂肪族ヘキサオールなどが挙げられる。芳香族ポリオールとしては、例えば、ビスフェノールA等が挙げられ、また、脂環式ポリオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジオール、水添ビスフェノールA等のなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤との相溶性や硬化性の点から、脂肪族ポリアルコールが好ましく、脂肪族トリオールおよび/または脂肪族テトラオールがより好ましく、グリセリン、ペンタエリスリトールが特に好ましい。

10

【0016】

(a1)成分及び(a2)成分の使用比率は、特に限定されないが、変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤との相溶性および耐乳化性の観点から、(a2)成分の全ヒドロキシル基当量数(OH)と(a1)成分の全カルボキシル基当量数(COOH)との比(OH/COOH)が通常、0.5~1.5程度である。

20

【0017】

(A)成分の製造方法としては特に限定されないが、(a1)成分および(a2)成分を公知の触媒存在下または不存在下、温度200~300程度で1~20時間程度反応させれば良い。また、前記触媒としては、各種公知のものを特に制限なく使用することができ、例えば、塩酸、硫酸等の鉱酸類、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸類、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛等の酢酸塩などが挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、前記触媒の使用量は特に限定されないが通常(a1)成分及び(a2)成分の合計100重量%に対して、0.01~5重量%程度である。

30

【0018】

こうして得られる(A)成分の物性は特に限定されないが、変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤の相溶性や硬化性の観点から、通常、重量平均分子量が100~30,000程度、酸価が5~100mg KOH/g程度、水酸基価が5~100mg KOH/g程度、軟化点は80~170程度である。

【0019】

また、(A)成分としては、市販品も特に限定なく使用することができ、例えば、エステルガムAA-V、エステルガムA、エステルガムAT、エステルガムH、ペンセルC、ペンセルD-125、ペンセルKK(以上、荒川化学工業(株)製)、ハリエスターTF、ネオトル125HK(以上、ハリマ化成(株)製)等が挙げられる。

40

【0020】

(B)成分としては、各種公知の多価カルボン酸無水物を特に限定なく使用できる。具体的には、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水マレイン酸、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族酸無水物や、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の脂環式酸無水物、無水グルタル酸、無水ピロメリット酸、無水アジピン酸、無水コハク酸、無

50

水イタコン酸及び1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族酸無水物等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせることができる。これらの中でも変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤との相溶性や硬化性の観点から芳香族酸無水物、特に無水フタル酸が好ましい。

【0021】

(C)成分は、アリルグリシジルエーテルであり、変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤との相溶性や硬化性の観点から好ましい。

【0022】

(A)成分、(B)成分及び(C)成分の使用量は特に限定されないが、変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤との相溶性や硬化性などの観点より、通常は(A)成分100重量部に対し、(B)成分及び(C)成分がいずれも5~1000重量部、好ましくは10~700部である。

【0023】

本発明においては、(A)成分、(B)成分及び(C)成分と共に、多価カルボン酸(D1)(以下、(D1)成分という)および(C)成分以外のグリシジル化合物(D2)(以下、(D2)成分という)からなる群より選ばれる少なくとも1種を反応させることができる。これらは、本発明の変性ロジンエステル樹脂の重量平均分子量やガラス転移点、軟化点、分岐度等を調節する目的で使用できる。

【0024】

(D1)成分としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、アルカジエニルコハク酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸などの芳香族多価カルボン酸；4-メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸等の脂環式多価カルボン酸が挙げられ、これらは二種以上を組み合わせることができる。

【0025】

(D2)成分としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ブチレンオキシド、グリシジルフェニルエーテル、グリシジルトリエチルエーテル、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド-1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等が挙げられ、これらは二種以上を組み合わせることができる。

【0026】

(D1)及び(D2)成分の使用量(固形分換算)は特に限定されないが、いずれも通常、(A)成分100重量部に対して1~500重量部程度である。

【0027】

(A)成分、(B)成分及び(C)成分、並びに必要に応じて(D1)成分及び/または(D2)成分を反応させる順番や条件は特に限定されず、各種公知の方法を採用できる。具体的には(A)成分、(B)成分及び(C)成分を反応させた後に、(D1)成分及び/または(D2)成分を更に反応させる方法が挙げられる。また、反応条件は例えば、100~210程度、反応時間は30分~5時間程度(好ましくは1~3時間程度)である。なお、必要に応じて反応系を減圧して残留モノマーを除いても良い。

【0028】

また、前記反応の際には各種公知の触媒を使用できる。具体的には、例えば、トリフェニルホスフィン、2-メチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、トリエチルアミン、ジフェニルアミン、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、1種又は2種以上を組み合わせることができる。なお、そ

10

20

30

40

50

の使用量は特に制限がないが、通常、(A)成分1重量部に対して0.01~2重量部、好ましくは0.05~1重量部である。

【0029】

詳細なメカニズムは定かではないが、かくして得られる本発明の変性ロジンエステル樹脂は(A)成分中の水酸基を開始点とし、(B)成分と(C)成分が交互開環共重合を繰り返して成長したものであると推測する。また、本発明の変性ロジンエステル樹脂は側鎖に重合性二重結合と水酸基を有するため、それらの反応点を利用し様々な用途に供し得る。

【0030】

本発明の変性ロジンエステル樹脂は特に限定されないが、反応性希釈剤との相溶性や活性エネルギー線硬化型樹脂組成物にしたときの硬化性及び耐乳化性の観点から、通常、酸価が0.01~50mg KOH/g程度、水酸基価が1~200mg KOH/g程度、重合性二重結合当量が100~2000eq/g程度、重量平均分子量が500~100,000程度、ガラス転移温度が-20~100程度である。

【0031】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、本発明の変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤とを含有するものである。

【0032】

反応性希釈剤としては、特に限定されず、公知のものを使用でき、例えば、単官能アクリレート、多官能アクリレートが挙げられる。

【0033】

前記単官能アクリレートとしては、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロペンタニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】

前記多官能アクリレート類としては、各種公知のものを特に制限なく使用できる。具体的には、例えば、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ有する化合物；ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート、前記ポリエステルポリ(メタ)アクリレート等のオリゴマー；(メタ)アクリロイル基等の重合性官能基と水酸基を分子中に複数有するアクリル樹脂などの非共重合体材料等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。また、前記単官能アクリレートと併用して使用することもできる。

【0035】

変性ロジンエステル樹脂と反応性希釈剤の重量部比率は特に限定されないが、相溶性、硬化性のバランスを考慮すると、通常、前者/後者が20/80~80/20、好ましくは20/80~60/40であることが好ましい。

【0036】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には更に光重合開始剤を含めることができる。具体的には、例えば、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モ

10

20

30

40

50

ルフォリノプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1 - シクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキサイド、4 - メチルベンゾフェノン等が挙げられ、二種以上を組み合わせることができる。光重合開始剤の使用量は特に限定されないが、通常、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 0 重量部程度である。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には更にラジカル重合禁止剤を含めることができる。具体的には、例えば、メトキノ、ヒドロキノ、メトキシヒドロキノ、ベンゾキノなどのキノ系重合禁止剤、2 , 6 - ジ - t - ブチルフェノール、2 , 4 - ジ - t - ブチルフェノール、2 - t - ブチル - 4 , 6 - ジメチルフェノール、2 , 4 , 6 - トリ - t - ブチルフェノールなどのアルキルフェノール系重合禁止剤、アルキル化ジフェニルアミン、フェノチアジン、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンなどのアミン系重合禁止剤、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、2 , 4 - ジニトロフェノール、2 - メチル - N - ニトロソアニリンなどのニトロソアミン系重合禁止剤等が挙げられ、二種以上を組み合わせることができる。ラジカル重合禁止剤の使用量は特に限定されないが、通常、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部程度である。

【 0 0 3 8 】

また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、顔料、着色剤、光増感剤、酸化防止剤、光安定剤、レベリング剤等の添加剤を含有させることもできる。

【 0 0 3 9 】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、各種公知の有機溶剤の溶液として利用できる。該有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、やイソブチルケトンの低級ケトン類、トルエンなどの芳香族炭化水素類、エチルアルコール、プロピルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチル、クロロホルム、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせることができる。

【 0 0 4 0 】

本発明の硬化物は、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させてなるものであり、例えば、各種基材に前記樹脂組成物を塗工し、紫外線や電子線などの活性エネルギー線で硬化させたものが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

基材としては、各種公知のものを特に制限なく用いることができる。具体的には、例えば、紙（アート紙、キャストコート紙、フォーム用紙、P P C 紙、上質コート紙、クラフト紙、ポリエチレンラミネート紙、グラシン紙等）の他、プラスチック基材（ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリエステル、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、A B S 樹脂、A S 樹脂、ノルボルネン系樹脂等）が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

塗工方法としては、例えば、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工などが挙げられる。また、塗工量は特に限定されないが、通常は、乾燥後の重量が 0 . 1 ~ 3 0 g / m ² 程度、好ましくは 1 ~ 2 0 g / m ² 程度である。

【 0 0 4 3 】

硬化手段としては、例えば電子線又は紫外線が挙げられる。紫外線の光源としては、例えば高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、U V - L E D などが挙げられる。光量や光源配置、搬送速度は特に限定されないが、例えば、高圧水銀灯を使用する場合には、通常 8 0 ~ 1 6 0 W / c m 程度の光量を有するランプ 1 灯に対して、搬送速度が

10

20

30

40

50

通常 5 ~ 50 m / 分程度である。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また実施例中で「部」は特に断りのない限り、「重量部」を意味する。

【0045】

製造例 1, 2 の変性樹脂について、以下の物性を測定した。

【0046】

<酸価>

JIS K5601 に従って測定した。

10

【0047】

<水酸基価>

JIS K0070 に従って測定した。

【0048】

<重合性二重結合当量>

重合性二重結合当量は、重合性二重結合 1 当量 (eq) あたりの変性ロジンエステル樹脂の質量 (g) を表した値である。

【0049】

<重量平均分子量>

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) (東ソー (株) 製) を用いてポリスチレン検量線により測定した。

20

【0050】

<ガラス転移点>

示差走査熱量計 (DSC) (セイコー・インスツル (株) 製) を用いて昇温速度 10 / min で測定した。

【0051】

<ロジンエステル類の製造例>

攪拌装置、冷却管、窒素導入管を備えた反応容器にロジン 100 部を仕込み、溶解した後、ペンタエリスリトール 14 部、グリセリン 1 部を加え、250 ~ 280 で 5 時間反応させた。こうして重量平均分子量 840、酸価 22.7 mg KOH / g、水酸基価 40 mg KOH / g、軟化点 101.0 のロジンエステル類 (A-1) が得られた。

30

【0052】

<変性ロジンエステル樹脂の合成>

製造例 1

攪拌装置、冷却管、窒素導入管を備えた反応容器に前記のようにして得られたロジンエステル類 (A-1) 100 部、無水フタル酸 500 部、アリルグリシジルエーテル 500 部を仕込み、140 まで昇温した。次いで 2-メチルイミダゾール 0.1 部を添加し、150 で 3 時間反応させた。その後、-0.08 Pa・s で減圧した。こうして酸価 0.3 mg KOH / g、水酸基価 22 mg KOH / g、重合性二重結合当量 251 g / eq、重量平均分子量 9,700、ガラス転移点 9.5 の変性ロジンエステル樹脂を得た。

40

【0053】

製造例 2

攪拌装置、冷却管、窒素導入管を備えた反応容器にロジンエステル (A-1) 100 部、無水フタル酸 40 部、アリルグリシジルエーテル 40 部を仕込み、140 まで昇温した。次いでトリフェニルホスフィン 0.1 部を添加し、150 で 2 時間反応させた。その後、-0.08 Pa・s で減圧した。こうして、酸価 0.2 mg KOH / g、水酸基価 59 mg KOH / g、重合性二重結合当量 514 g / eq、重量平均分子量 1,700、ガラス転移点 11.6 の変性ロジンエステル樹脂を得た。

【0054】

<活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の調製>

50

実施例 1

攪拌装置、冷却管を備えた反応容器に製造例 1 の変性ロジンエステル樹脂 46 . 5 部、ジペンタエリスリトールポリアクリレート（製品名：ビームセット 700、荒川化学工業（株）製）53 . 4 部、重合禁止剤としてメトキノン（精工化学（株）製）0 . 1 部及び Q - 1301（和光純薬工業（株）製）0 . 05 部を仕込み、90 ~ 95 で 3 時間攪拌し、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た。なお、該組成物の外観は不溶物が確認されなかったため、相溶性を とした。

【 0 0 5 5 】

実施例 2

攪拌装置、冷却管を備えた反応容器に製造例 2 の変性ロジンエステル樹脂 49 . 0 部、ビームセット 700 50 . 8 部、メトキノン 0 . 1 部及び Q - 1301 0 . 05 部を仕込み、90 ~ 95 で 3 時間攪拌し、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た。なお、該組成物の外観は不溶物が確認されなかったため、相溶性を とした。

【 0 0 5 6 】

比較例 1

攪拌装置、冷却管を備えた反応容器にジアリルフタレート樹脂（製品名：ダイソーダップ A、ダイソー（株）製）25 . 0 部、ビームセット 700 75 . 0 部、重合禁止剤としてメトキノン（精工化学（株）製）0 . 1 部及び Q - 1301 0 . 05 部を仕込み、90 ~ 95 で 3 時間攪拌し、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た。なお、該組成物の外観は不溶物が確認されなかったため、相溶性を とした。

【 0 0 5 7 】

< 硬化物作製用組成物の調製 >

実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 5 . 0 部、イルガキュア 907（BASF 社製）0 . 25 部、メチルエチルケトン 5 . 5 部をよく混合し、硬化物作製用組成物を調製した。

【 0 0 5 8 】

< 硬化物の作製 >

硬化物作製用組成物を未処理 PET フィルム（ルミラー（登録商標）75 T 60）にバーコーター # 4 を用いて塗布し、80 で 30 秒間、順風乾燥機中で加熱し、メチルエチルケトンを除いた。その後、紫外線照射機（80 W / c m、照射距離 25 c m、コンペア速度 50 m / 分）で紫外線照射し、硬化物を作製した。

【 0 0 5 9 】

< 性能評価 >

実施例及び比較例の各組成物について以下の試験を行った。

【 0 0 6 0 】

< 相溶性 >

実施例及び比較例の各組成物の外観を観察し、以下の基準で相溶性を評価した。

... 不溶物が確認できない

× ... 不溶物が確認できる

【 0 0 6 1 】

< 硬化速度 >

硬化物を作製する際に要した照射量を表 1 に示す。照射量が少なくても硬化しているものが硬化性良好である。

【 0 0 6 2 】

< 耐乳化性 >

実施例 1 の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 10 部をキシレン 20 部に溶解した。次いで、当該溶液 7 . 5 部をガラス試験管（内径 18 mm × 高さ 180 mm、商品名：PYREX（登録商標）TEST 18、岩城硝子（株）製）に入れ、更に超純水 7 . 5 部を入れて栓をした。これを上下 20 回振とうし、乳化させた後、静置して水層と有機層が分離するまでの時間を測定した。結果を表 1 に示す。分離時間が短いほど耐乳化性が良好で

10

20

30

40

50

ある。実施例 2 及び比較例 1 の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物についても同様にして耐乳化性を評価した。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

	相溶性	硬化速度 (mJ)	耐乳化性 (秒)
実施例 1	○	84	60
実施例 2	○	42	69
比較例 1	○	42	287

フロントページの続き

審査官 長岡 真

- (56)参考文献 特開昭55-066967(JP,A)
特表2005-522558(JP,A)
特開昭55-137117(JP,A)
特開昭59-170165(JP,A)
特表2006-510779(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91
C08G 59/00 - 59/72
C08F 290/00 - 290/14
C08L 93/00 - 93/04
C08H 99/00
C09F 1/00 - 1/04
CAplus/REGISTRY(STN)