

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 716**

51 Int. Cl.:

**C08F 263/06** (2006.01)  
**C09D 131/06** (2006.01)  
**C09D 11/106** (2014.01)  
**C09D 11/101** (2014.01)  
**C09D 4/00** (2006.01)  
**C08F 2/44** (2006.01)  
**C08F 2/48** (2006.01)  
**C08F 120/40** (2006.01)  
**C09D 4/06** (2006.01)  
**C08F 118/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2016 PCT/JP2016/052373**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16125661**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2016 E 16746492 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 3199562**

54 Título: **Composición de resina fotocurable, tinta y material de recubrimiento**

30 Prioridad:

**03.02.2015 JP 2015019429**

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

**18.09.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YOKOYAMA, KATSUTOSHI;  
OHASHI, SHINICHIRO y  
INOUE, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 2 978 716 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 material de recubrimiento

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un artículo que comprende una composición de resina fotocurable sobre un sustrato plástico, así como a un artículo que se puede obtener a partir del artículo curando la composición de resina fotocurable mediante exposición a la luz.

**Antecedentes de la técnica**

10 Diversas composiciones de resina que pueden curarse con luz (por ejemplo, rayos ultravioleta) se han utilizado en tintas, materiales de recubrimiento, adhesivos, resinas fotosensibles y otras aplicaciones. Por ejemplo, las tintas de impresión curables por UV son muy valoradas porque, por ejemplo, tienen una alta velocidad de curado por lo que pueden curarse en poco tiempo; son respetuosas con el medio ambiente al no utilizar disolventes; y pueden ahorrar recursos y energía. Por lo tanto, se utilizan cada vez más en la práctica.

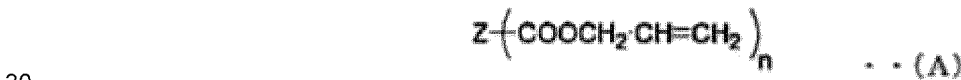
Entre dichas composiciones de resina, aquellas que contienen resinas de ftalato de dialilo derivadas del ftalato de dialilo (orto-ftalato de dialilo, iso-ftalato de dialilo o tere-ftalato de dialilo) se utilizan como tintas offset UV para papel.

15 Sin embargo, en aplicaciones de tinta offset, se sabe que la incorporación de resinas de ftalato de dialilo produce una adhesión insuficiente a los sustratos plásticos (véase, por ejemplo, la bibliografía de patente 1). Por otra parte, la bibliografía de patente 2 describe una composición de resina curable por rayos de energía activa que contiene un prepolímero de ftalato hidrogenado de dialilo con un grupo alquilo en el anillo de benceno, (met)acrilato de metilo y otros aditivos, pero no menciona nada sobre la adhesión a sustratos plásticos. Estos días, productos de diversos tipos de materiales plásticos, incluyendo tere-ftalato de polietileno (PET) y polipropileno (PP), están en el mercado. Por tanto, existe la necesidad de mejorar la adhesión a sustratos plásticos con los que las resinas de ftalato de dialilo tienen problemas.

20 La bibliografía de patente 3 se refiere a una composición que se produce combinando 100 partes en peso de un compuesto curable con radiación de energía actínica tal como rayos ultravioleta o rayos de electrones con preferentemente 10-40 partes en peso, de un prepolímero de ftalato hidrogenado de dialilo.

La bibliografía de patente 4 se refiere a una composición que se puede curar mediante irradiación de luz e incluye un polímero a base de alilo y una resina de ftalato de dialilo, en la que el polímero a base de alilo se obtiene polimerizando un compuesto a base de alilo representado por una determinada fórmula (I).

La bibliografía de patente 5 se refiere a un compuesto de éster alílico y está representado por la fórmula (A)



en la que Z es un compuesto alicíclico que tiene opcionalmente un heteroátomo; n es 3 o 4; y Z tiene opcionalmente un sustituyente tal como un grupo alquilo, grupo alcoxi, átomo de halógeno, grupo alilo, grupo vinilo o similar.

**Lista de citas**

**BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES**

- 35 Bibliografía de patente 1: JP S52-4310 A  
 Bibliografía de patente 2: JP H02-77414 A  
 Bibliografía de patente 3: JP H01-131223 A  
 Bibliografía de patente 4: JP 2012-116868 A  
 Bibliografía de patente 5: JP 2013-124218 A

40 **Sumario de la invención**

**Problema técnico**

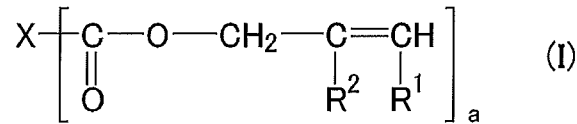
La presente invención tiene como objetivo proporcionar un artículo que comprende una composición de resina fotocurable que contiene un polímero alílico (A) que, tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos.

**Solución al problema**

45 Como resultado de estudios intensivos, los presentes inventores han descubierto que una composición de resina fotocurable que contiene un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico que tiene una estructura específica tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos, logrando de este modo la presente

invención. En lo sucesivo, se proporciona un sumario de los hallazgos de los presentes inventores. Sin embargo, este sumario no sirve para definir la presente invención. En cambio, la presente invención es como se define en las reivindicaciones.

- 5 Específicamente, la composición de resina fotocurable contiene un polímero alílico (A), produciéndose el polímero alílico (A) mediante polimerización de un compuesto alílico representado por la siguiente fórmula (I):

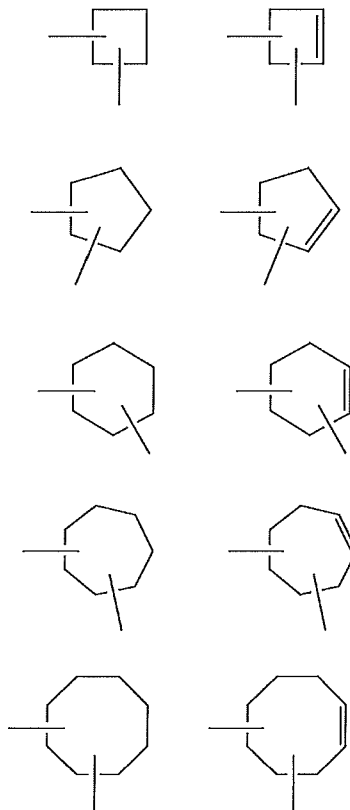


en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan, cada uno, H o CH<sub>3</sub>; X representa un grupo a-valente que tiene una estructura cíclica de cuatro a ocho miembros, saturada o parcialmente insaturada, sin sustituir; y a representa 2 o 3.

- 10 Una composición de resina fotocurable que contiene un polímero alílico (A) producido por polimerización de un compuesto alílico de fórmula (I) tiene una excelente adhesión a sustratos plásticos y excelentes propiedades de secado.

Por otra parte, dicha composición de resina fotocurable muestra una excelente adhesión particularmente a la resina de polipropileno (PP). Por tanto, es adecuada como componente de tintas o materiales de recubrimiento para resina PP, a las que es difícil adherir estrechamente las composiciones de resina de ftalato de dialilo convencionales.

- 15 La X en la fórmula (I) tiene preferentemente cualquiera de las siguientes estructuras cíclicas:



- 20 La composición de resina fotocurable puede contener además un compuesto etilénicamente insaturado (B). El uso de un compuesto etilénicamente insaturado mejora las propiedades de secado de la composición de resina fotocurable y puede ajustar la viscosidad a un nivel apropiado para la impresión, permitiendo así que la composición tenga una excelente trabajabilidad de recubrimiento.

- 25 La composición de resina fotocurable puede contener además un iniciador de fotopolimerización. La composición que contiene un iniciador de fotopolimerización se puede polimerizar sin complicaciones mediante exposición a la luz, de modo que se pueda producir un polímero de mayor peso molecular en poco tiempo.

Una tinta puede incluir esta composición de resina fotocurable.

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

Un material de recubrimiento puede incluir esta composición de resina fotocurable.

5 Este material de recubrimiento es adecuado para pintar sobre sustratos plásticos, y especialmente sobre sustratos de resina de PP (por ejemplo, láminas o películas).

El material de recubrimiento es preferentemente un barniz de sobreimpresión. Por otra parte, la presente invención se refiere a los artículos descritos en las reivindicaciones.

**Efectos ventajosos de la invención**

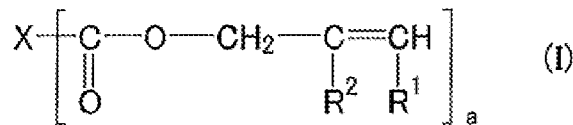
10 La composición de resina fotocurable comprendida en el artículo de la presente invención tiene una excelente adhesión a sustratos de polímeros sintéticos, particularmente sustratos plásticos, cuando se utiliza como componente de tintas, materiales de recubrimiento, adhesivos o resinas fotosensibles.

**Descripción de las realizaciones**

La presente invención es como se expone en las reivindicaciones.

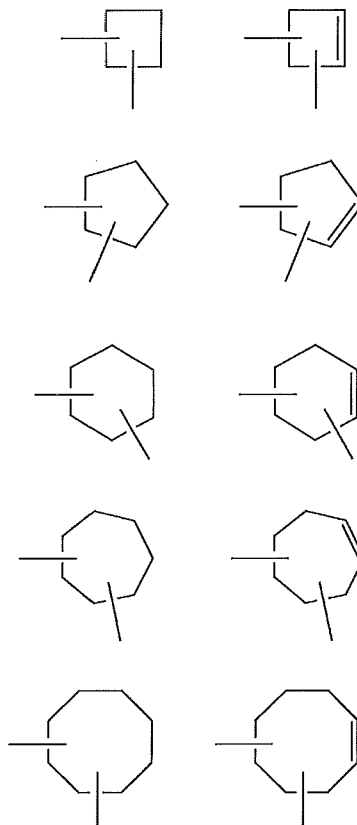
Polímero alílico (A)

15 La composición de resina fotocurable desvelada en el presente documento como referencia contiene un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de un compuesto alílico representado por la siguiente fórmula (I):

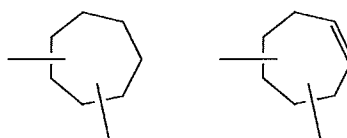
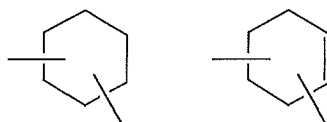
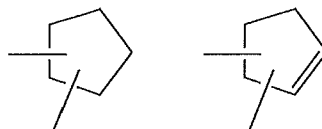


en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan, cada uno, H o CH<sub>3</sub>; X representa un grupo a-valente que tiene una estructura cíclica de cuatro a ocho miembros, saturada o parcialmente insaturada, sin sustituir; y a representa 2 o 3.

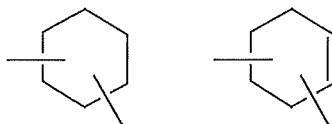
20 Los ejemplos preferidos de X en la fórmula (I) incluyen aquellos que tienen las siguientes estructuras cíclicas:



Los ejemplos más preferidos de X en la fórmula (I), incluyen aquellos que tienen las siguientes estructuras cíclicas:



5 Otros ejemplos más preferidos de X en la fórmula (I) incluyen aquellos que tienen las siguientes estructuras cíclicas:



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

10 La X puede estar reticulada intramolecularmente. Los ejemplos de X reticulada intramolecularmente incluyen adamantano, norborneno y norbornano.

Dado que X es un grupo a-valente en el que a es 2 o 3, X es un grupo bivalente o trivalente. Un número "a (2 o 3)" de grupos éster alílico  $[-CO-O-CH_2-CR^2=CDH^1]$  que se muestran en la fórmula (I) están unidos a la estructura cíclica de X.

15 Se puede utilizar cualquier combinación de las posiciones de los grupos éster alílico  $[-CO-O-CH_2-CR^2=CDH^1]$  sustituidos en el anillo de X. El compuesto alílico puede ser una mezcla de compuestos que difieren en la combinación de posiciones de sustitución. Particularmente cuando dos grupos éster alílico están unidos a una X de seis miembros, los dos grupos éster alílico pueden estar en orientación orto, meta o para, preferentemente en orientación orto o para.

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

25 En la presente invención, el compuesto alílico representado por la siguiente fórmula (I) es 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo.

En la composición de resina fotocurable se puede utilizar un polímero alílico (A) producido mediante polimerización de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos alílicos mencionados anteriormente. Por otra parte, en la composición de resina fotocurable se pueden utilizar copolímeros producidos mediante copolimerización del compuesto alílico de fórmula (I) y otros compuestos polimerizables.

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

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

35 El compuesto alílico de fórmula (I) puede polimerizarse mediante cualquier procedimiento, incluyendo reacciones de polimerización habituales. Un iniciador de polimerización apropiado, si es necesario, se puede añadir en la reacción de polimerización. El uso de un iniciador de polimerización permite la producción de un polímero de mayor peso molecular en poco tiempo.

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

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

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

15 Un polímero alílico (A) que tiene una unidad monomérica basada en el compuesto alílico de fórmula (I) se puede preparar mediante polimerización del compuesto alílico de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente o mediante otros procedimientos.

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

En el artículo de la presente invención, la cantidad de la unidad monomérica basándose en el compuesto alílico de fórmula (I), basándose en el 100 % en peso del polímero alílico (A), es del 98 % en peso o más.

25 El polímero alílico (A) tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 300.000 o menos, más preferentemente 200.000 o menos. El peso molecular promedio en peso es aún más preferentemente de 2.000 a 150.000, en particular preferentemente de 5.000 a 140.000.

30 La cantidad del polímero alílico (A) en la composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención es preferentemente del 1 % al 60 % en peso, más preferentemente, del 1 % al 55 % en peso, aún más preferentemente del 1 % al 50 % en peso de la cantidad total de la composición de resina fotocurable. En particular preferentemente, el límite inferior de la cantidad es del 20 % en peso. El polímero alílico (A) en una cantidad superior al 60 % en peso puede tener una menor solubilidad en un compuesto etilénicamente insaturado (B) y una mayor viscosidad que conduce a una deficiente manejabilidad. Es posible que el polímero alílico (A) en una cantidad inferior al 1 % en peso no permita que la composición de resina fotocurable resultante tenga suficientes propiedades de secado.

Compuesto etilénicamente insaturado (B)

35 La composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención contiene preferentemente un compuesto etilénicamente insaturado (B) que puede curarse mediante exposición a la luz. El compuesto etilénicamente insaturado (B) tiene preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 10, aún más preferentemente de 2 a 6 dobles enlaces carbono-carbono. El compuesto etilénicamente insaturado (B) puede ser, por ejemplo, un compuesto de éster de ácido (met)acrílico, un compuesto (met)alílico o un compuesto vinílico. Asimismo, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

40 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, polietilenglicol o polipropilenglicol y aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de estos compuestos de éster de ácido (met)acrílico; compuestos de éster de ácido (met)acrílico de aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de bisfenoles tales como bisfenol A o bisfenol F; compuestos de éster de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de epoxi, (met)acrilato de uretano y (met)acrilato alquídico; y compuestos de éster de ácido (met)acrílico tales 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, polietilenglicol o polipropilenglicol y aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de estos compuestos de éster de ácido (met)acrílico. Son más preferidos los compuestos de éster de ácido (met)acrílico de alcoholes tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano o ditrimetilolpropano y aductos de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) de estos compuestos de éster de ácido (met)acrílico.

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

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

55 En vista de la compatibilidad con el polímero alílico (A) y la curabilidad en fotocurado, entre estos se prefiere tetraacrilato de ditrimetilolpropano o triacrilato de trimetilolpropano, siendo más preferido el tetraacrilato de ditrimetilolpropano.

La cantidad del compuesto etilénicamente insaturado (B) contenido en la composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención es preferentemente de 50 a 400 partes en peso, más preferentemente de 50 a 300 partes en peso, aún más preferentemente de 50 a 250 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del polímero alílico (A) en la composición de resina fotocurable.

5 La proporción en peso del polímero alílico (A) respecto al compuesto etilénicamente insaturado (B) (polímero alílico:compuesto etilénicamente insaturado) en la composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención puede estar en el intervalo de 10:90 a 90:10, preferentemente de 20:80 a 80:20, más preferentemente, de 30:70 a 50:50. Cuando la proporción está dentro del intervalo indicado anteriormente, la composición de resina fotocurable puede mostrar fácilmente una adhesión suficiente a sustratos plásticos.

10 Otros aditivos

La composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención puede contener un iniciador de polimerización y, en particular, preferentemente un iniciador de fotopolimerización. Los ejemplos de iniciadores de fotopolimerización que pueden estar contenidos en la composición de resina fotocurable incluyen iniciadores de acetofenona tales como 2-metil-1-[4-(metil)fenil]-2-morfolinopropano-1-ona y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona; iniciadores de benzoína tales como benzoína y éter etílico de benzoína; iniciadores de benzofenona tales como benzofenona; iniciadores de fósforo tales como óxido de acilfosfina; iniciadores de azufre tales como tioxantona; e iniciadores de bencilo tales como bencilo y 9,10-fenantrenoquinona.

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

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

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

25 La composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención puede contener diversos aditivos dependiendo del fin, y los ejemplos de los aditivos incluyen estabilizantes (por ejemplo, inhibidores de la polimerización tales como hidroquinona y metoquinona), agentes colorantes tales como pigmentos (por ejemplo, azul cianina, amarillo disazo, carmín 6b, rojo lago c, negro de humo, blanco titanio), cargas y modificadores de la viscosidad. La cantidad de estabilizante contenida en la composición de resina fotocurable está preferentemente en el intervalo del 0,01 % al 2 % en peso, más preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso de la composición de resina fotocurable total.

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

La composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención se puede preparar mezclando un polímero alílico (A) y opcionalmente un compuesto etilénicamente insaturado (B), así como un iniciador de fotopolimerización, un coadyuvante de fotoiniciación y aditivos (por ejemplo, un estabilizante, un pigmento). La composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención se cura mediante exposición a la luz. La luz utilizada en el curado es normalmente rayos ultravioleta.

La reacción de curado de la composición de resina fotocurable se puede llevar a cabo con cualquier aparato de curado bajo cualquier condición de curado, y se pueden usar procedimientos comúnmente usados para reacciones de fotocurado.

La composición de resina fotocurable del artículo de la presente invención se puede utilizar en cualquier aplicación. Se puede utilizar en diversos campos técnicos, tales como tintas (por ejemplo, tintas de impresión tales como tintas de impresión fotocurables para litografía, tintas para serigrafía y tintas de huecograbado), materiales de recubrimiento (por ejemplo, materiales de recubrimiento para papel, plásticos, metales, madera u otros sustratos, tales como barnices de sobrepresión), adhesivos y resinas fotosensibles.

El material de recubrimiento es preferentemente un barniz de sobrepresión.

Normalmente, una tinta se puede producir de la siguiente manera. Se disuelven un polímero alílico (A) y un estabilizante o similar en un compuesto etilénicamente insaturado (B) con agitación de 60 °C a 100 °C para preparar un barniz. El barniz se mezcla con un pigmento, un iniciador de fotopolimerización y otros aditivos con agitación en un mezclador de mariposa y a continuación se muele utilizando, por ejemplo, un molino de tres rodillos para obtener una tinta.

Se puede producir un barniz de sobrepresión de la misma manera que se describe para la tinta, con la excepción de que no se utiliza ningún pigmento.

### (Ejemplos)

55 La presente invención se describe con mayor detalle a continuación haciendo referencia a ejemplos, pero sin limitarse a los mismos.

Medición del peso molecular promedio en peso (Mw) y de la distribución del peso molecular (Mw/Mn) de polímeros alílicos

El peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución del peso molecular (Mw/Mn) se midieron mediante GPC. Mw y Mn son un peso molecular promedio en peso y un peso molecular promedio en número, respectivamente, en relación con los estándares de poliestireno. Columna: Shodex KF-806L, KF-804, KF-803, KF-802 y KF-801 conectadas en serie

Caudal: 1,0 ml/min

Temperatura: 40 °C

Detección: RID-6A

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

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

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

A un matraz separable de 3 litros se añadieron 2.400 g de 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo y 60 g de peróxido de benzoílo, seguidos de agitación con calor a 80 °C. Después de 2,5 horas de reacción, la mezcla de reacción se enfrió a 30 °C. Después del enfriamiento, se añadió metanol al matraz para precipitar un polímero. El polímero se secó a presión reducida a 40 °C durante 16 horas para obtener el polímero 1 (cantidad producida: 408 g, rendimiento: 17 %, Mw = 32.000, Mw/Mn = 2,8), que a continuación se usó en el ejemplo 1.

Ejemplos de producción 2 a 4: Síntesis del polímero de 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo

Se sintetizaron polímeros de 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo en las mismas condiciones de polimerización que en el ejemplo de producción 1, excepto que se cambió el tiempo de polimerización. El polímero producido en el ejemplo de producción 2 (cantidad producida: 612 g, rendimiento: 25,5 %, Mw = 63.000, Mw/Mn = 4,7) se usó como polímero 2 en los ejemplos 2 y 5. El polímero producido en el ejemplo de producción 3 (cantidad producida: 672 g, rendimiento: 28 %, Mw = 89.000, Mw/Mn = 6,9) se usó como polímero 3 en el ejemplo 3. El polímero producido en el ejemplo de producción 4 (cantidad producida: 720 g, rendimiento: 30 %, Mw = 140.000, Mw/Mn = 5,4) se usó como polímero 4 en el ejemplo 4.

Ejemplo de producción 5 (Referencia): Síntesis de polímero de 1,2-cis-dialil-3-metil-hexahidroftalato o polímero de 1,2-cis-dialil-4-metil-hexahidroftalato

De acuerdo con el procedimiento de síntesis descrito en el documento JP 2012-116868 A, se sintetizó un polímero de 1,2-cis-dialil-3-metil-hexahidroftalato o un polímero de 1,2-cis-dialil-4-metil-hexahidroftalato como polímero 5 (cantidad producida: 624 g, rendimiento: 26 %, Mw = 50.000, Mw/Mn = 3,8), que a continuación se usó en los ejemplos comparativos 2 y 3.

Ejemplos 1 a 5 (ejemplos de preparación) y ejemplos comparativos 1 a 3

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

1) Evaluación de la solubilidad de composiciones de resina fotocurable

Los polímeros 1 a 5 producidos en los ejemplos de producción 1 a 5 o resina DAP, compuestos etilénicos e iniciadores de polimerización se añadieron en las cantidades de formulación indicadas en la tabla 1 y se mezclaron con calor a 100 °C para preparar composiciones de resina fotocurable. Las composiciones de resina fotocurable se enfriaron a temperatura ambiente y a continuación se dejaron reposar durante la noche. En lo sucesivo, se evaluó la transparencia del aspecto de cada composición para determinar la solubilidad. Las composiciones que tenían un aspecto transparente después del enfriamiento se calificaron como "Buenas" y las que tenían un aspecto turbio se calificaron como "Malas". La tabla 2 muestra los resultados.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Polímero 1	40	-	-	-	-	-	-	-
Polímero 2	-	40	-	-	30	-	-	-
Polímero 3	-	-	40	-	-	-	-	-
Polímero 4	-	-	-	40	-	-	-	-
Polímero 5	-	-	-	-	-	-	15	30
Resina DAP	-	-	-	-	-	30	15	-
DTMPA	60	60	60	60	70	70	-	-

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
DPHA	-	-	-	-	-	-	70	-
3EO-TMPTA	-	-	-	-	-	-	-	70
Irgacure 907	10	10	10	10	10	10	10	10
Irganox 1076	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Los componentes distintos de los polímeros 1 a 5 enumerados en la tabla 1 se describen a continuación.

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

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

5 DTMPTA: SR355, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, comercializado por Sartomer

DPHA: ARONIX M-404, hexaacrilato de dipentaeritritol, comercializado por Toagosei Co., Ltd.

3EO-TMPTA: Éster NK A-TMPT-3EO, triacrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de etileno, comercializado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.

Irgacure 907: 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropano-1-ona comercializada por BASF Japan

10 Irganox 1076: octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato comercializado por BASF Japan

## 2) Viscosidad

La viscosidad de las composiciones de resina fotocurable se midió a 30 °C usando un viscosímetro Brookfield DV-II+Pro. La tabla 2 muestra los resultados.

## 3) Propiedades de secado

15 Las propiedades de secado de las composiciones de resina fotocurable se evaluaron basándose en la velocidad del transportador sin pegajosidad (m/min). La tabla 2 muestra los resultados.

Un valor más alto indica mejores propiedades de secado.

## 4) Prueba de adhesión

20 Cada una de las composiciones de resina fotocurable se aplicó a dos tipos de sustratos plásticos, es decir, un sustrato de polipropileno (lámina de PP fundido altamente transparente comercializada por Tatsuta Chemical Co., Ltd., nombre comercial: High P Crystal ST-500, espesor: 0,3 mm) y un sustrato de polipropileno (lámina de PP fundido altamente transparente comercializada por Idemitsu Unitech Co., Ltd., nombre comercial: SUPERPURELAY SG-140TC, espesor: 0,3 mm), utilizando una recubridora de barra No.2. A continuación, cada una de las películas aplicadas como recubrimiento se curó usando una lámpara de halogenuros metálicos con una potencia de 60 W/cm (distancia de irradiación: 10 cm) a una velocidad del transportador a la que la película aplicada como recubrimiento quedó libre de pegajosidad. El aparato de curado por UV usado fue un aparato de curado por UV de tipo transportador comercializado por Eye Graphics Co., Ltd. Una tira de 18 mm de anchura de Cellotape (marca registrada) (Nichiban Co., Ltd., n.º de producto LP-18, fuerza adhesiva: 4,01 N/10 mm) se unió a las películas aplicadas como recubrimiento resultantes. Después de frotar fuertemente con el pulgar durante 30 segundos o más, la tira de Cellotape (marca registrada) se despegó gradualmente y a continuación rápidamente para evaluar el grado de desprendimiento de las películas aplicadas como recubrimiento. Los criterios de evaluación se describen a continuación. La tabla 2 muestra los resultados.

5: La película aplicada como recubrimiento no se desprendió mediante un despegado rápido.

35 4: La película aplicada como recubrimiento no se desprendió en absoluto mediante un despegado gradual, pero se desprendió ligeramente mediante un despegado rápido.

3: La película aplicada como recubrimiento no se desprendió en absoluto mediante un despegado gradual, pero se desprendió mediante un despegado rápido.

2: Aproximadamente el 50 % de la película aplicada como recubrimiento se desprendió incluso mediante un despegado gradual.

40 1: La película aplicada como recubrimiento se desprendió incluso mediante despegado gradual.

## 5) Prueba de curabilidad

45 Las composiciones de resina fotocurable se aplicaron como recubrimiento sobre un portaobjetos de vidrio (Matsunami Glass Ind., Ltd., S9213, vidrio de soda-cal grande estándar, bordes biselados, tl.3) y a continuación se curan con una lámpara de halogenuros metálicos con una potencia de 60 W/cm (distancia de irradiación: 10 cm). La dureza con lápiz de los productos curados se midió usando un probador manual de dureza al rayado con lápiz comercializado por Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd. de acuerdo con JIS K 5600. La tabla 2 muestra los resultados.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Solubilidad	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Viscosidad (Pa•s)	97	170	184	230	30	65	353	0,3
Propiedades de secado (m/min)	60	70	70	70	60	75	100 o más	40
Adhesión (Lámina de PP ST-500)	5	5	5	5	5	1	no aplicable	3
Adhesión (Lámina de PP SG-140TC)	5	5	5	5	5	1	-	3
Curabilidad (dureza al lápiz)	2B	2B	2B	2B	B	B	-	F

Como se muestra a partir de los resultados de los ejemplos 1 a 5, las composiciones de resina fotocurable preparadas a partir de los polímeros 1 a 4, cada una de los cuales corresponde a un polímero alílico (A) producido por polimerización de un compuesto alílico de fórmula (I), tenían propiedades de secado equivalentes a una composición de resina fotocurable preparada a partir de una resina de ftalato de dialilo, tal como el ejemplo comparativo 1. También mostraron una excelente adhesión a láminas de polipropileno a las que era difícil adherir la composición de resina fotocurable del ejemplo comparativo 1 preparada a partir de una resina de ftalato de dialilo.

5

La composición de resina fotocurable del ejemplo comparativo 3 preparada a partir del polímero 5 producido mediante polimerización de un compuesto alílico, que corresponde a un compuesto de fórmula (I) en la que X tiene un sustituyente (grupo metilo), fue inferior en propiedades de secado y también mostró una adhesión insuficiente a láminas (películas) de polipropileno.

10

La composición de resina fotocurable del ejemplo comparativo 2 preparada a partir de una combinación de una resina de ftalato de dialilo y el polímero 5 no se pudo aplicar a una lámina de polipropileno.

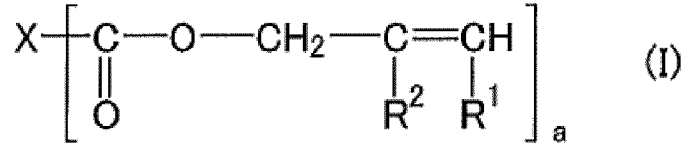
#### **Aplicabilidad industrial**

15

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

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende una composición de resina fotocurable sobre un sustrato plástico, comprendiendo la composición de resina fotocurable un polímero alílico (A), produciéndose el polímero alílico (A) mediante polimerización de un compuesto alílico representado por la siguiente fórmula (I):



5 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan, cada uno, H o CH<sub>3</sub>; X representa un grupo a-valente que tiene una estructura cíclica de cuatro a ocho miembros, saturada o parcialmente insaturada, sin sustituir; y a representa 2 o 3, en el que el compuesto alílico representado por la fórmula (I) es 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dialilo y en el que la cantidad de la unidad monomérica basándose en el compuesto alílico de fórmula (I), basándose en el 100 % en peso del polímero alílico (A), es del 98 % en peso o más.

- 10 2. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo además la composición de resina fotocurable un compuesto etilénicamente insaturado (B).
3. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, comprendiendo además la composición de resina fotocurable un iniciador de fotopolimerización.
- 15 4. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de resina fotocurable está comprendida en una tinta.
5. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de resina fotocurable está comprendida en un material de recubrimiento.
6. El artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material de recubrimiento es un barniz de sobreimpresión.
- 20 7. El artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el sustrato plástico es una resina de polipropileno.
8. Un artículo que se puede obtener a partir del artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 curando la composición de resina fotocurable mediante exposición a la luz.