



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036809
(43) 공개일자 2020년04월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/24 (2006.01) C08G 59/26 (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 59/24 (2013.01)
C08G 59/26 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7033126
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월19일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년11월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/027109
- (87) 국제공개번호 WO 2019/021932
국제공개일자 2019년01월31일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-147078 2017년07월28일 일본(JP)

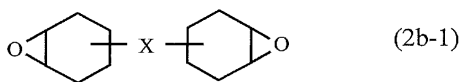
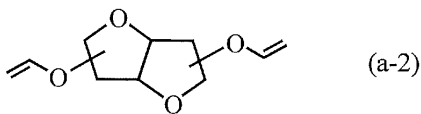
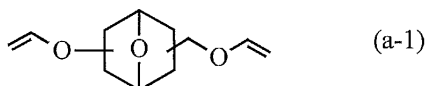
- (71) 출원인
주식회사 다이셀
일본 오사카후 (우편번호: 530-0011) 오사카시 기
타쿠 오후카쵸 3방 1고
- (72) 발명자
미즈타, 도모야
일본 6711283 효고켄 히메지시 아보시쿠 신자이케
1239 주식회사 다이셀 내
이노우에, 게이조
일본 6711283 효고켄 히메지시 아보시쿠 신자이케
1239 주식회사 다이셀 내
- (74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **모노머 혼합물 및 그것을 포함하는 경화성 조성물**

(57) 요약

속경화성을 갖고, 고경도이고, 내알칼리성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성하는 모노머 혼합물을 제공한다. 본 발명의 모노머 혼합물은, 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물, 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖고 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B), 및 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖고 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를 함유하는 모노머 혼합물로서, 상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 상기 식 (a-2)로 표시되는 화합물의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 1 내지 20중량%이고, 상기 화합물 (2B)가 식 (2b-1)로 표시되는 화합물을 함유하고, 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물의 함유량이 모노머 혼합물의 5중량% 이상이고, 또한 상기 화합물 (2B)/화합물 (3B)의 함유량의 비가 5 내지 20이다.



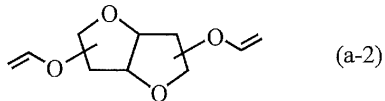
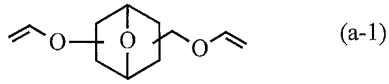
(52) CPC특허분류
C09D 11/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

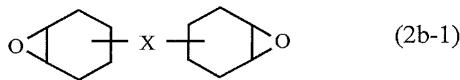
하기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)



로 표시되는 화합물, 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B), 및 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를 적어도 함유하는 모노머 혼합물로서,

상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 상기 식 (a-2)로 표시되는 화합물의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 1 내지 20중량%이고,

상기 화합물 (2B)가 하기 식 (2b-1)



(식 중, X는 단결합, 알킬렌기, 탄소-탄소 이중 결합의 일부 혹은 전부가 에폭시화된 알케닐렌기, 또는 알킬렌기의 2개 이상이 에테르 결합을 개재해서 연결한 기를 나타낸다)

로 표시되는 화합물을 적어도 함유하고, 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물의 함유량이 모노머 혼합물 전량의 5 중량% 이상이고, 또한 상기 화합물 (2B)/화합물 (3B)의 함유량의 비가 5 내지 20인 모노머 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물 (2B)와 화합물 (3B)의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 45중량% 이상인 모노머 혼합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화합물 (2B)가 하기 화합물 (2b)이며, 상기 화합물 (3B)가 하기 화합물 (3b')인 모노머 혼합물.

화합물 (2b): 지환을 구성하는 인접하는 2개의 탄소 원자와, 산소 원자로 구성되는 기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물

화합물 (3b'): 글리시딜에테르기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로, 양이온 중합성기로서 옥세타닐기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 화합물(에폭시기를 갖는 화합물을 제외한다) (C)를 모노머 혼합물 전량의 15 내지 50중량% 함유하는 모노머 혼합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 1개만 갖는 화합물의 함유량이 모노머 혼합물 전량의 30중량% 이하인 모노머 혼합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 모노머 혼합물과 경화 촉매를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 증감제, 또는 증감제와 증감 보조제를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 색재를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 분산제를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 자외선 경화형 잉크젯용 잉크인 경화성 조성물.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물의 경화물.

청구항 12

제11항에 기재된 경화물을 포함하는 성형물.

청구항 13

제10항에 기재된 경화성 조성물을 잉크젯 방식으로 토출하고, 그 후, 토출된 경화성 조성물을 경화시키는 공정을 거쳐서, 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함하는 성형물을 얻는 성형물의 제조 방법.

청구항 14

기재 표면에 제11항에 기재된 경화물을 구비한 구조물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 모노머 혼합물 및 그것을 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 조성물은 자외선 경화형 잉크젯용 잉크에 적합하게 사용된다. 본원은, 2017년 7월 28일에 일본에 출원한 특원2017-147078호의 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0002] 잉크 작은 물방울을 기록 매체에 비상시켜서 기록 도트를 형성함으로써 인자를 행하는 잉크젯 방식은, 원판이 불필요하기 때문에 다품종을 소량씩 인쇄하는 용도에 적합하게 사용된다. 이 잉크젯 방식에 의한 인쇄에 사용되는 잉크, 즉 잉크젯용 잉크로서는, 양이온 경화형 잉크와 라디칼 경화형 잉크가 알려져 있다.

[0003] 상기 라디칼 경화형 잉크는 속경화성을 갖고, 모노머의 종류가 풍부하다는 등의 이유에서 다용되어 왔다. 그러나, 산소에 의해 경화 반응이 저해되는 것이 문제였다. 특히 잉크젯 방식으로는, 잉크를 작은 액적으로서 토출해서 인자하기 때문에, 산소에 노출되기 쉽고, 대기 중에서 잉크에 산소가 확산·진입되기 쉽다. 그 때문에 산소에 의한 경화 저해가 현저해서, 번짐이 발생하거나, 악취의 원인이 되는 미반응 모노머가 많이 잔류한다. 또한, 기재 밀착성이 낮아, 잉크의 밀착성을 향상시키기 위해 기재 표면에 가공을 실시할 필요가 있는 것도 문제였다.

[0004] 한편, 양이온 경화형 잉크는 산소에 의한 경화 저해를 받을 일이 없다. 또한, 라디칼 경화형 잉크에 비해 기재 밀착성이 우수하다. 특허문헌 1 내지 3에는, 경화성 화합물과 경화 촉매를 포함하는 양이온 경화형 잉크에 대해서, 경화성 화합물로서 환상 에테르 골격을 갖는 비닐에테르 화합물을 전체 경화성 화합물의 30중량% 이상 함

유하면, 경화성과 기재 밀착성이 우수한 잉크 피막을 형성할 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 환상 에테르 골격을 갖는 비닐에테르 화합물은 수분을 흡수하기 쉽기 때문에, 이것을 상기 범위로 함유하는 양이온 경화형 잉크는, 수분에 의한 경화 저해를 받기 쉽고, 습도가 높은 시기에 사용한 경우나, 보존 과정에서 공기 중의 수분을 빨아들인 경우에 경화 불량 발생하기 때문에 실용에 적합하지 않았다.

[0006] 상기 문제를 해결하는 방법으로서, 특허문헌 4에는, 환상 에테르 골격을 갖는 비닐에테르 화합물의 함유량을 제한하고, 그것을 대신하는 양이온 중합성 화합물을 조합해서 배합함으로써, 산소나 수분의 존재 하에서도 빠르게 경화하는 모노머 혼합물이 얻어지는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2007-211098호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 제2007-211099호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 제2005-154734호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 제2016-27127호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 상기 특허문헌 4에 기재된 모노머 혼합물의 경화물은, 경도의 점에서 아직 불충분한 것을 알 수 있다. 또한, 내알칼리성의 점에서도 불충분하고, 상기 특허문헌 4에 기재된 모노머 혼합물을 포함하는 자외선 경화형 잉크의 인자는, 알칼리성 약품 등으로 불식시키면 없어지기 쉬운 것을 알 수 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 산소나 수분의 존재 하에서도 빠르게 경화하여, 고경도이고, 내알칼리성이 우수하고, 폭넓은 기재에 대하여 우수한 밀착성을 갖는 경화물을 형성할 수 있는 모노머 혼합물을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은, 상기 모노머 혼합물과 경화 촉매를 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은, 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 사용할 수 있는 경화성 조성물을 제공하는 데 있다.

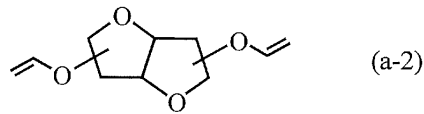
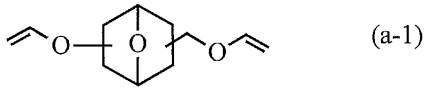
[0012] 본 발명의 다른 목적은, 상기 경화성 조성물의 경화물 혹은 성형물을 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은, 기관 상에 상기 경화성 조성물의 경화물을 구비한 구조물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 양이온 중합성 화합물로서, 환상 에테르 골격을 갖는 특정한 디비닐에테르 화합물과 특정한 지환식 에폭시 화합물을 특정한 비율로 함유하고, 또한 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B)와, 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를 특정한 비율로 함유하는 모노머 혼합물은, 이것에 경화 촉매를 첨가하면, 우수한 경화 감도를 갖고, 자외선을 조사함으로써, 산소나 수분의 존재 하에서도 빠르게 경화하여, 고경도이고, 내알칼리성이 우수하고, 폭넓은 기재에 대하여 우수한 밀착성을 갖는(즉, 폭넓은 기재 선택성을 갖는) 경화물을 형성할 수 있는 것을 알아냈다. 본 발명은 이들 지견에 기초해서 완성시킨 것이다.

[0015] 즉, 본 발명은, 하기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)

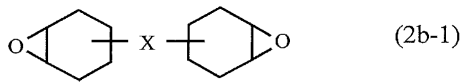


[0016]

[0017] 로 표시되는 화합물, 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B), 및 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를 적어도 함유하는 모노머 혼합물로서,

[0018] 상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 상기 식 (a-2)로 표시되는 화합물의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 1 내지 20중량%이고,

[0019] 상기 화합물 (2B)가 하기 식 (2b-1)



[0020]

[0021] (식 중, X는 단결합, 알킬렌기, 탄소-탄소 이중 결합의 일부 혹은 전부가 에폭시화된 알케닐렌기, 또는 알킬렌기의 2개 이상이 에테르 결합을 개재해서 연결한 기를 나타낸다)

[0022] 로 표시되는 화합물을 적어도 함유하고, 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물의 함유량이 모노머 혼합물 전량의 5 중량% 이상이고, 또한 상기 화합물 (2B)/화합물 (3B)의 함유량의 비가 5 내지 20인 모노머 혼합물을 제공한다.

[0023] 본 발명은 또한, 상기 화합물 (2B)와 화합물 (3B)의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 45중량% 이상인 상기한 모노머 혼합물을 제공한다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 화합물 (2B)가 하기 화합물 (2b)이며, 상기 화합물 (3B)가 하기 화합물 (3b')인 상기한 모노머 혼합물을 제공한다.

[0025] 화합물 (2b): 지환을 구성하는 인접하는 2개의 탄소 원자와, 산소 원자로 구성되는 기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물

[0026] 화합물 (3b'): 글리시딜에테르기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물

[0027] 본 발명은 또한, 추가로 양이온 중합성기로서 옥세타닐기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 화합물(에폭시기를 갖는 화합물을 제외한다) (C)를 모노머 혼합물 전량의 15 내지 50중량% 함유하는 상기한 모노머 혼합물을 제공한다.

[0028] 본 발명은 또한, 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 1개만 갖는 화합물의 함유량이 모노머 혼합물 전량의 30중량% 이하인 상기한 모노머 혼합물을 제공한다.

[0029] 본 발명은 또한, 상기 모노머 혼합물과 경화 촉매를 함유하는 경화성 조성물을 제공한다.

[0030] 본 발명은 또한, 증감제, 또는 증감제와 증감 보조제를 함유하는 상기한 경화성 조성물을 제공한다.

[0031] 본 발명은 또한, 색제를 함유하는 상기한 경화성 조성물을 제공한다.

[0032] 본 발명은 또한, 분산제를 함유하는 상기한 경화성 조성물을 제공한다.

[0033] 본 발명은 또한, 자외선 경화형 잉크젯용 잉크인 상기한 경화성 조성물을 제공한다.

[0034] 본 발명은 또한, 상기 경화성 조성물의 경화물을 제공한다.

[0035] 본 발명은 또한, 상기 경화물을 포함하는 성형물을 제공한다.

[0036] 본 발명은 또한, 상기 경화성 조성물을 잉크젯 방식으로 토출하고, 그 후, 토출된 경화성 조성물을 경화시키는

공정을 거쳐서, 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함하는 성형물을 얻는 성형물의 제조 방법을 제공한다.

[0037] 본 발명은 또한, 기재 표면에 상기한 경화물을 구비한 구조물을 제공한다.

발명의 효과

[0038] 상기 구성을 갖는 본 발명의 모노머 혼합물은, 이것에 경화 촉매를 첨가하면, 자외선을 조사하기 전에는 저점도로 도포성 혹은 토출성이 우수하고, 자외선을 조사함으로써, 산소나 수분의 존재 하에서도 빠르게 경화하여, 고경도이고, 내알칼리성이 우수하고, 폭넓은 기재에 대하여 우수한 밀착성을 갖는 경화물을 형성할 수 있는 경화성 조성물이 얻어진다. 또한, 상기 경화성 조성물은, 보존 과정에 있어서 공기 중의 수분을 빨아들여도 경화성이 손상될 일이 없다. 즉, 보존 안정성이 우수하다. 또한, 상기 경화성 조성물은 경화성이 우수하고, 미반응 모노머의 잔류를 억제할 수 있기 때문에, 미반응 모노머가 원인인 악취 발생을 현저하게 저감할 수 있다. 그 때문에, 상기 경화성 조성물은, 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 경화성 조성물을 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 사용하면, 공기 분위기 하에서, 습도 조건이나 피인쇄물을 특별히 한정하지 않고, 또한 악취를 발생시키지 않고, 매우 고정세, 고경도이고, 또한 내알칼리성이 우수하고, 알칼리성 약품 등으로 불식시켜도 없어지기 어려운 잉크 피막을 형성할 수 있다. 그 때문에, 상기 경화성 조성물은, 광범위한 산업 분야에 있어서 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] [모노머 혼합물]

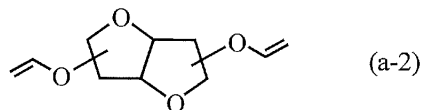
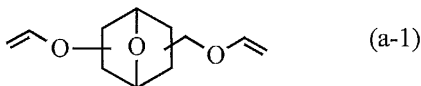
[0041] 본 발명의 모노머 혼합물은, 양이온 중합성 화합물(즉, 양이온 중합성기를 갖는 화합물)로서, 상기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물, 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B), 및 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를 적어도 함유한다.

[0042] 본 발명의 모노머 혼합물은, 상기 화합물 이외에도 다른 양이온 중합성 화합물(양이온 중합성기로서, 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 기를 1종 또는 2종 이상 함유하는 화합물)을 함유하고 있어도 된다.

[0043] (비닐에테르 화합물 (A))

[0044] 본 발명에 있어서의 화합물 (A)는, 양이온 중합성기로서 비닐에테르기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 화합물(에폭시기나 옥세타닐기를 갖는 화합물을 제외한다)이다.

[0045] 상기 화합물 (A)는, 하기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물을 적어도 포함한다.



[0046]

[0047] 상기 식 (a-1) 및 (a-2)로 표시되는 화합물은, 공지된 방법을 이용해서 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물은, 전이 금속 화합물의 존재 하, 2-히드록시-6-히드록시메틸-7-옥사비시클로[2.2.1]헵탄과, 비닐에스테르 화합물(예를 들어, 프로피온산 비닐)을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 식 (a-2)로 표시되는 화합물(=이소소르비드디비닐에테르)은, 2-히드록시-6-히드록시메틸-7-옥사비시클로[2.2.1]헵탄 대신에 이소소르비드를 사용하는 것 이외에는 상기와 마찬가지로 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 모노머 혼합물은, 화합물 (A)로서, 상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (a-2)로 표시되는 화합물 이외의 화합물(이후, 「다른 화합물 (A)」라고 칭하는 경우가 있다)를 함유하고 있어도 된다. 다른 화합물 (A)로서는, 예를 들어 하기 식 (a-3)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0049] R-(O-CH=CH₂)_t (a-3)

- [0050] (식 중, R은 t개의 탄화수소기, 복소환식기, 또는 이들이 단결합 혹은 연결기를 개재해서 결합한 기를 나타내고, t는 1 이상의 정수를 나타낸다)
- [0051] 상기 탄화수소기에는, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 포함된다.
- [0052] 1개의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 데실기, 도데실기 등의 탄소수 1 내지 20(바람직하게는 1 내지 10, 특히 바람직하게는 1 내지 3) 정도의 알킬기; 비닐기, 알릴기, 메탈릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 5-헥세닐기 등의 탄소수 2 내지 20(바람직하게는 2 내지 10, 특히 바람직하게는 2 내지 3) 정도의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기 등의 탄소수 2 내지 20(바람직하게는 2 내지 10, 특히 바람직하게는 2 내지 3) 정도의 알키닐기 등을 들 수 있다. t개의 지방족 탄화수소기로서는, 상기 1개의 지방족 탄화수소기의 구조식으로부터 추가로 (t-1)개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다.
- [0053] 상기 지환식 탄화수소기를 구성하는 지환에는, 단환식 탄화수소환 및 다환식 탄화수소환이 포함되고, 상기 다환식 탄화수소환에는, 스피로 탄화수소환, 환집합 탄화수소환, 가교환식 탄화수소환, 축합환식 탄화수소환, 가교축합환식 탄화수소환이 포함된다. t개의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 지환의 구조식으로부터 t개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다.
- [0054] 상기 단환식 탄화수소환으로서, 예를 들어 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 C₃₋₁₂ 시클로알칸환; 시클로펜텐, 시클로헥센 등의 C₃₋₁₂ 시클로알켄환 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기 스피로 탄화수소환으로서, 예를 들어 스피로[4.4]노난, 스피로[4.5]데칸, 스피로비시클로헥산 등의 C₅₋₁₆ 스피로 탄화수소환 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 환집합 탄화수소환으로서, 예를 들어 비시클로헥산 등의 C₅₋₁₂ 시클로알칸환을 2개 이상 포함하는 환집합 탄화수소환 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기 가교환식 탄화수소환으로서, 예를 들어 피난, 보르난, 노르피난, 노르보르난, 노르보르넨, 비시클로헵탄, 비시클로헵텐, 비시클로옥탄(비시클로[2.2.2]옥탄, 비시클로[3.2.1]옥탄 등) 등의 2환식 탄화수소환; 호모브레탄, 아다만탄, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 트리시클로[4.3.1.1^{2,5}]운데칸 등의 3환식 탄화수소환; 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸, 퍼히드로-1,4-메타노-5,8-메타노나프탈렌 등의 4환식 탄화수소환 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 축합환식 탄화수소환으로서, 예를 들어 퍼히드로나프탈렌(데칼린), 퍼히드로안트라센, 퍼히드로페난트렌, 퍼히드로아세나프텐, 퍼히드로플루오렌, 퍼히드로인텐, 퍼히드로페날렌 등의 5 내지 8원 시클로알칸환이 복수개 축합한 축합환을 들 수 있다.
- [0059] 상기 가교축합환식 탄화수소환에는, 디엔류의 2량체(예를 들어, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로헵타디엔 등의 시클로알카디엔의 2량체)나, 그 수소 첨가물 등을 들 수 있다.
- [0060] 1개의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6 내지 14(바람직하게는 6 내지 10) 정도의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. t개의 방향족 탄화수소기로서는, 상기 1개의 방향족 탄화수소기의 구조식으로부터 추가로 (t-1)개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다.
- [0061] 상기 탄화수소기는, 여러 치환기[예를 들어, 할로겐 원자, 옥소기, 히드록실기, 치환 옥시기(예를 들어, 알콕시기, 아릴옥시기, 아르알킬옥시기, 아실옥시기 등), 카르복실기, 치환 옥시카르보닐기(알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아르알킬옥시카르보닐기 등), 치환 또는 비치환 카르바모일기, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환 아미노기, 술폰기, 복소환식기 등]를 갖고 있어도 된다. 상기 히드록실기나 카르복실기는 유기 합성의 분야에서 관용의 보호기로 보호되어 있어도 된다. 또한, 지환식 탄화수소기나 방향족 탄화수소기의 환에는 방향족성 또는 비방향족성의 복소환이 축합하고 있어도 된다.
- [0062] 상기 복소환식기를 구성하는 복소환으로서, 예를 들어 헤테로 원자로서 산소 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 푸란환, 테트라히드로푸란환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, γ-부티로락톤환 등의 5원환; 4-옥소-4H-피란환, 테트라히드로피란환, 모르폴린환 등의 6원환; 벤조푸란환, 이소벤조푸란환, 4-옥소-4H-크로멘환, 크로만환, 이소크로만환 등의 축합환; 3-옥사트리시클로[4.3.1.1^{4,8}]운데칸-2-온환, 3-옥사트리시클로[4.2.1.0^{4,8}]노난-2-온환

등의 가교환), 헤테로 원자로서 황 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 티오펜환, 티아졸환, 이소티아졸환, 티아디아졸환 등의 5원환; 4-옥소-4H-티오피란환 등의 6원환; 벤조티오펜환 등의 축합환 등), 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 피롤환, 피롤리딘환, 피라졸환, 이미다졸환, 트리아졸환 등의 5원환; 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환 등의 6원환; 인돌환, 인돌린환, 퀴놀린환, 아크리딘환, 나프티리딘환, 퀴나졸린환, 퓨린환 등의 축합환 등) 등을 들 수 있다. 상기 복소환식기는, 상기 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기 외에, 알킬기(예를 들어, 메틸기, 에틸기 등의 C₁₋₄ 알킬기 등), 시클로알킬기, 아릴기(예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등) 등을 갖고 있어도 된다. t개의 복소환식기로서는, 상기 복소환의 구조식으로부터 t개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다.

[0063] 상기 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기(-CO-), 에테르 결합(-O-), 티오에테르 결합(-S-), 에스테르 결합(-COO-), 아마이드 결합(-CONH-), 카르보네이트 결합(-OCOO-), 실릴 결합(-Si-) 및 이들이 복수개 연결한 기 등을 들 수 있다.

[0064] 상기 t는 1 이상의 정수이고, 예를 들어 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10이다.

[0065] 다른 화합물 (A)의 구체예로서는, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 알릴비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, 이소펜틸비닐에테르, tert-펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, 이소헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, n-헵틸비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, 노닐비닐에테르, 데실비닐에테르, 도데실비닐에테르, 헥사데실비닐에테르, 옥타데실비닐에테르, 에톡시메틸비닐에테르, 2-메톡시에틸비닐에테르, 2-에톡시에틸비닐에테르, 2-부톡시에틸비닐에테르, 아세톡시메틸비닐에테르, 2-아세톡시에틸비닐에테르, 3-아세톡시프로필비닐에테르, 4-아세톡시부틸비닐에테르, 4-에톡시부틸비닐에테르, 2-(2-메톡시에톡시)에틸비닐에테르, 5-히드록시펜틸비닐에테르, 6-히드록시헥실비닐에테르, 에틸렌글리콜모노비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 디에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜에틸비닐에테르, 트리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜모노비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 프로필렌글리콜모노비닐에테르, 디프로필렌글리콜모노비닐에테르, 트리프로필렌글리콜모노비닐에테르, 폴리프로필렌글리콜모노비닐에테르, 부틸렌글리콜모노비닐에테르, 4-히드록시시클로헥실비닐에테르, 시클로헥실디메탄올모노비닐에테르, 트리메틸올프로판모노비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판모노비닐에테르, 펜타에리트리톨모노비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨모노비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 시클로헥실메틸비닐에테르, 시클로헥실에틸비닐에테르, 펜틸비닐에테르, 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르, 노르보르네닐비닐에테르, 1-아다만틸비닐에테르, 2-아다만틸비닐에테르, 페닐비닐에테르, 벤질비닐에테르, 1-나프틸비닐에테르, 2-나프틸비닐에테르, 글리시딜비닐에테르, 디에틸렌글리콜에틸비닐에테르, 트리에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 디비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜디비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디비닐에테르, 프로필렌글리콜디비닐에테르, 디프로필렌글리콜디비닐에테르, 트리프로필렌글리콜디비닐에테르, 폴리프로필렌글리콜디비닐에테르, 부탄디올디비닐에테르, 네오펜틸글리콜디비닐에테르, 헥사디올디비닐에테르, 노난디올디비닐에테르, 하이드로퀴논디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디올디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올디비닐에테르, 트리메틸올프로판디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판디비닐에테르, 펜타에리트리톨디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨디비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 펜타에리트리톨테트라비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨테트라비닐에테르, 디트리메틸올프로판테트라비닐에테르, 디펜타에리트리톨헥사비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0066] 다른 화합물 (A)로서는, 그 중에서도, 지방족 골격을 갖는 비닐에테르 화합물[예를 들어, 식 (a-3) 중 R이 지방족 탄화수소기, 또는 2개 이상의 지방족 탄화수소기가 연결기를 개재해서 결합한 기인 비닐에테르 화합물]이, 숙경화성을 갖고, 강인성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0067] 상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물, 상기 식 (a-2)로 표시되는 화합물, 및 상기 지방족 골격을 갖는 비닐에테르 화합물의 함유량의 합은, 본 발명의 모노머 혼합물에 포함되는 화합물 (A) 전량의 예를 들어 70중량% 이상, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상이다. 또한, 상한은 100중량%이다.

[0068] (에폭시 화합물 (B))

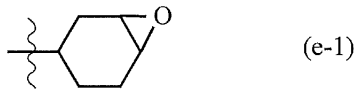
[0069] 본 발명에 있어서의 화합물 (B)는, 양이온 중합성기로서 에폭시기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 화합물이다.

또한, 에폭시기란, 3원의 환상 에테르 구조(옥시란환 구조)를 갖는 기이다.

[0070] 본 발명의 모노머 혼합물은, 화합물 (B)로서, 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B)와, 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를 함유한다. 상기 화합물 (2B), 화합물 (3B)는, 양이온 중합성기로서 에폭시기 이외에도 다른 양이온 중합성기(예를 들어, 비닐에테르기, 옥세타닐기 등)를 갖고 있어도 된다.

[0071] 본 발명의 모노머 혼합물은, 화합물 (B)로서, 상기 화합물 (2B)와 화합물 (3B) 이외에도, 양이온 중합성기로서 에폭시기를 1분자 중에 1개 갖고, 에폭시기 이외에 양이온 중합성기를 갖지 않는 화합물을 함유하고 있어도 된다.

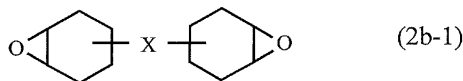
[0072] 상기 에폭시기에는, 하기 식 (e-1)로 표시되는 시클로헥센옥시드기 등의, 지환(예를 들어, 3 내지 8원의 지환)을 구성하는 인접하는 2개의 탄소 원자와, 산소 원자로 구성되는 기(이후, 「지환식 에폭시기」라고 칭하는 경우가 있다)나, 하기 식 (e-2)로 표시되는 에틸렌옥시드기가 포함된다. 하기 식 중, R¹은 수소 원자 또는 C₁₋₃ 알킬기를 나타낸다.



[0073]

[0074] 상기 화합물 (2B)는 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이고, 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물이며, 그 중에서도 에폭시기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물 (2B')가 바람직하고, 특히 바람직하게는 지환 에폭시기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물 (2b), 가장 바람직하게는 시클로헥센옥시드기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물 (2b')이다.

[0075] 상기 화합물 (2B)(바람직하게는 상기 화합물 (2B')), 특히 바람직하게는 상기 화합물 (2b), 가장 바람직하게는 상기 화합물 (2b'))는, 하기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물을 포함한다.



[0076]

[0077] (식 중, X는 단결합, 알킬렌기, 탄소-탄소 이중 결합의 일부 혹은 전부가 에폭시화된 알케닐렌기, 또는 알킬렌기의 2개 이상이 에테르 결합을 개재해서 연결한 기를 나타낸다)

[0078] 상기 식 (2b-1) 중, X는 단결합, 알킬렌기, 탄소-탄소 이중 결합의 일부 혹은 전부가 에폭시화된 알케닐렌기, 또는 알킬렌기의 2개 이상이 에테르 결합을 개재해서 연결한 기를 나타낸다.

[0079] 상기 알킬렌기로서는, 예를 들어 메틸렌기, 메틸메틸렌기, 디메틸메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 트리메틸렌기 등의, 탄소수 1 내지 18의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기를 들 수 있다.

[0080] 상기 탄소-탄소 이중 결합의 일부 또는 전부가 에폭시화된 알케닐렌기(「에폭시화 알케닐렌기」라고 칭하는 경우가 있다)에 있어서의 알케닐렌기로서는, 예를 들어 비닐렌기, 프로페닐렌기, 1-부테닐렌기, 2-부테닐렌기, 부타디에닐렌기, 펜테닐렌기, 헥세닐렌기, 헵테닐렌기, 옥테닐렌기 등의 탄소수 2 내지 8의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알케닐렌기 등을 들 수 있다. 특히, 상기 에폭시화 알케닐렌기로서는, 탄소-탄소 이중 결합의 전부가 에폭시화된 알케닐렌기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소-탄소 이중 결합의 전부가 에폭시화된 탄소수 2 내지 4의 알케닐렌기이다.

[0081] 상기 식 (2b-1) 중 시클로헥센옥시드기에는, 치환기가 결합되어 있어도 되고, 상기 치환기로서는, 예를 들어 할로젠 원자, 히드록실기, C₁₋₁₀ 알킬기, C₁₋₁₀ 알콕시기, C₂₋₁₀ 알케닐옥시기, C₆₋₁₄ 아릴옥시기, C₇₋₁₈ 아르알킬옥시기, C₁₋₁₀ 아실옥시기, C₁₋₁₀ 알콕시카르보닐기, C₆₋₁₄ 아릴옥시카르보닐기, C₇₋₁₈ 아르알킬옥시카르보닐

기, C₁₋₁₀ 아실기, 이소시아나토기, 술포기, 카르바모일기, 옥소기 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물의 대표적인 예로서는, 예를 들어, (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 1,2-에폭시-1,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)에탄, 2,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)프로판, 1,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)에탄 등을 들 수 있다.

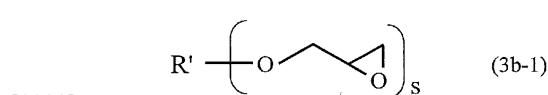
[0083] 상기 화합물 (2B)는, 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물 이외에도, 예를 들어 에틸렌옥시드기 또는 지환식 에폭시기를 1분자 중에 1개와, 비닐에테르기 또는 옥세타닐기를 1분자 중에 1개 갖는 화합물; 상기 식 (2b-1) 중 X가 에스테르 결합, 또는 에스테르 결합을 포함하는 2가의 기인 화합물(예를 들어, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(3,4-에폭시)시클로헥산카르복실레이트) 등의 지환식 에폭시기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물; 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르 등의 에틸렌옥시드기(특히, 글리시딜에테르기)를 1분자 중에 2개 갖는 화합물; 1,2:8,9-디에폭시리모넨 등의 에틸렌옥시드기와 지환식 에폭시기를 1분자 중에 1개씩 갖는 화합물 등을 1종 또는 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0084] 상기 화합물 (2B)로서는, 그 중에서도, 고경도이고 기재 밀착성이 우수하고, 또한 내알칼리성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 점에서, 화합물 (2b)를, 화합물 (2B) 전량의 예를 들어 70중량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상이다. 또한, 상한은 100중량%이다.

[0085] 또한, 상기 화합물 (2B)는, 얻어지는 경화물의 내알칼리성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서, 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물을, 화합물 (2B) 전량의 예를 들어 30중량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45중량% 이상, 특히 바람직하게는 50중량% 이상, 가장 바람직하게는 55중량% 이상, 특히 바람직하게는 65중량% 이상이다. 또한, 상한은 100중량%이다.

[0086] 상기 화합물 (3B)는 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이고, 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물이며, 그 중에서도 에폭시기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3B')가 바람직하고, 특히 에틸렌옥시드기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3b)가 바람직하고, 특히 글리시딜에테르기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3b')가 바람직하다.

[0087] 상기 화합물 (3b')는, 예를 들어 하기 식 (3b-1)로 표시된다.



[0089] (식 중, R'는 s개의 탄화수소기, 또는 2개 이상의 탄화수소기가 에테르 결합을 개재해서 결합한 s개의 기를 나타내고, s는 3 이상의 정수를 나타낸다)

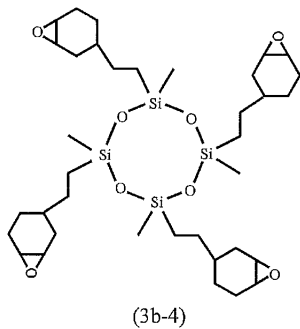
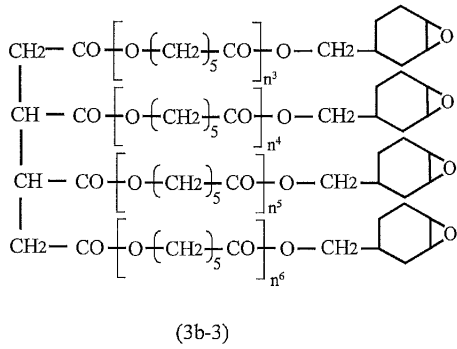
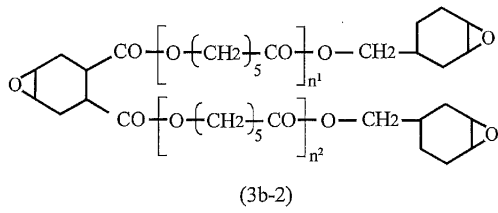
[0090] R'에 있어서의 탄화수소기로서는, 상기 식 (a-3) 중 R과 마찬가지로 예를 들 수 있다. s는 3 이상의 정수를 나타내고, 예를 들어 3 내지 6의 정수가 바람직하다. 또한, R'에 있어서의 탄화수소기는 여러 치환기를 갖고 있어도 되고, 상기 치환기로서는, 상기 식 (a-3) 중 R이 갖고 있어도 되는 치환기나, 에폭시기 함유기, 옥세타닐기 함유기를 들 수 있다.

[0091] 상기 화합물 (3b')로서는, 예를 들어 트리메틸올에탄트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨테트라글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 디펜타에리트리톨헥사 글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0092] 또한, 상기 화합물 (3B)에는, 상기 화합물 (3b)(특히, 화합물 (3b')) 이외에도, 예를 들어 지환식 에폭시기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이나, 글리시딜에테르기 등의 에틸렌옥시드기와 지환식 에폭시기를 1분자 중에 합계 3개 이상 갖는 화합물 등을 함유하고 있어도 되지만, 상기 화합물 (3b)(특히, 화합물 (3b'))의 함유량은, 화합물 (3B) 전량의 예를 들어 70중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상이다. 또한, 상한은 100중량%이다.

[0093] 상기 지환식 에폭시기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (3b-2)로 표시되는 화합물이나 하기 식 (3b-3)으로 표시되는 화합물 등의, 폴리에스테르 골격 혹은 폴리카프로락톤 골격을 갖는 지환식

에폭시 화합물이나, 하기 식 (3b-4)로 표시되는 화합물 등의, 지환식 에폭시 변성 실록산 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 하기 식 (3b-2), (3b-3) 중 n^1 내지 n^6 은 동일하거나 또는 상이하며 1 내지 30의 정수를 나타낸다.



[0094]

[0095]

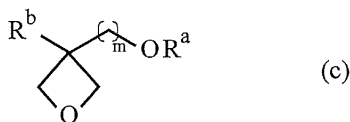
(옥세탄 화합물 (C))

[0096]

본 발명에 있어서의 화합물 (C)는, 양이온 중합성기로서 옥세타닐기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 화합물(에폭시기를 갖는 화합물을 제외한다)이다. 상기 화합물 (C)는, 양이온 중합성기로서 옥세타닐기 이외에도 다른 양이온 중합성기(예를 들어, 비닐에테르기)를 갖고 있어도 된다. 또한, 옥세타닐기란, 4원의 환상 에테르 구조(트리메틸렌옥시드환 구조)를 갖는 기이다.

[0097]

화합물 (C)는, 예를 들어 하기 식 (c)로 표시된다.



[0098]

[0099]

(식 중, R^a 는 1가의 유기기를 나타내고, R^b 는 수소 원자 또는 에틸기를 나타낸다. m 은 0 이상의 정수를 나타낸다)

[0100]

상기 R^a 에 있어서의 1가의 유기기에는 1가의 탄화수소기, 1가의 복소환식기, 치환 옥시카르보닐기(알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아르알킬옥시카르보닐기, 시클로알킬옥시카르보닐기 등), 치환 카르바모일기(N-알킬 카르바모일기, N-아릴카르바모일기 등), 아실기(아세틸기 등의 지방족 아실기; 벤조일기 등의 방향족 아실기 등), 및 이들 2 이상이 단결합 또는 연결기를 개재해서 결합한 1가의 기가 포함된다.

[0101]

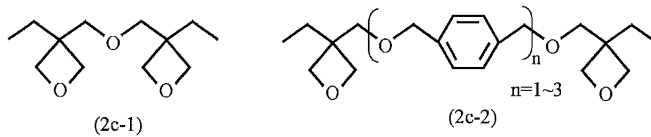
상기 1가의 탄화수소기에는, 1가의 지방족 탄화수소기, 1가의 지환식 탄화수소기, 및 1가의 방향족 탄화수소기

가 포함된다. 이들 기로서는, 상기 식 (a-3) 중 R에 있어서의 1가의 기와 마찬가지로 예를 들 수 있다. 또한, 이들 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는 상기 식 (a-3) 중 R이 갖고 있어도 되는 치환기와 마찬가지로 예를 들 수 있다.

[0102] 상기 1가의 복소환식기를 구성하는 복소환으로서, 상기 식 (a-3) 중 R에 있어서의 복소환과 마찬가지로 예 외에, 옥세탄환도 들 수 있다. 상기 연결기로서는, 상기 식 (a-3) 중 R에 있어서의 연결기와 마찬가지로 예를 들 수 있다.

[0103] 상기 m은 0 이상의 정수를 나타내고, 예를 들어 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 1이다.

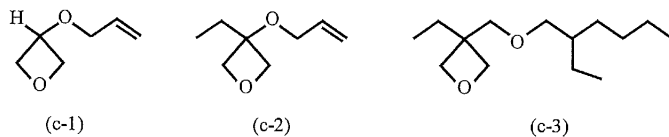
[0104] 화합물 (C)로서는, 그 중에서도, 1분자 중에 옥세타닐기를 2개 이상 갖는 화합물 (2c)가 바람직하다. 상기 화합물 (2c)로서는, 예를 들어 하기 식 (2c-1)로 표시되는 화합물이나 하기 식 (2c-2)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 예를 들어 「알론옥세탄 OXT-121」, 「알론옥세탄 OXT-221」(이상, 도아 고세(주)제) 등의 시판품을 사용할 수 있다.



[0105]

[0106] 또한, 화합물 (C)로서, 상기 화합물 (2c) 외에도, 경화 감도를 손상시키는 일 없이, 또한 얻어지는 경화물의 내알칼리성을 손상시키는 일 없이 모노머 혼합물의 점도를 저하시켜서, 양호한 도포성을 부여할 수 있는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하는 것이 바람직하다. 상기 화합물로서는 25℃에 있어서의 점도가 10mPa·s 이하인 화합물이 바람직하다. 또한, 상기 화합물은, 상압 하에서의 비점이 예를 들어 80℃ 이상[특히 바람직하게는 100℃ 이상, 가장 바람직하게는 120℃ 이상. 또한, 비점의 상한은 예를 들어 200℃, 바람직하게는 180℃, 특히 바람직하게는 150℃]인 것이, 실온 내지 도포 시 온도 환경 하에서 휘발하는 것을 억제하여 모노머 혼합물의 점도를 일정하게 유지할 수 있고, 그에 의해 보이드의 발생을 억제할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0107] 상기 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (c-1) (c-2) (c-3)으로 표시되는 화합물 등의, 1분자 중에 옥세타닐기를 1개 갖는 화합물을 들 수 있다.



[0108]

[0109] [모노머 혼합물]

[0110] 본 발명의 모노머 혼합물은, 상기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물, 화합물 (2B) 및 화합물 (3B)를 적어도 함유하고, 상기 화합물 (2B)로서 적어도 화합물 (2b-1)을 함유한다. 또한, 본 발명의 모노머 혼합물은, 상기 화합물 이외에도 다른 양이온 중합성 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.

[0111] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의 상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물의 합계 함유량은, 모노머 혼합물 전량(모노머 혼합물에 포함되는 전체 모노머)의 1 내지 20중량%이고, 하한은 바람직하게는 3중량%, 특히 바람직하게는 5중량%, 가장 바람직하게는 10중량%이다. 상한은 바람직하게는 18중량%, 특히 바람직하게는 15중량%이다. 상기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물의 함유량이 상기 범위를 상회하면, 수분 존재 하에서는 경화 속도가 현저하게 저하되어, 경화가 곤란해지는 경우가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 상기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물의 함유량이 상기 범위를 하회하면, 속경화성이 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 않다.

[0112] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의 화합물 (2b-1)의 함유량은, 화합물 (B) 전량의 예를 들어 20중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30중량% 이상, 특히 바람직하게는 40중량% 이상, 가장 바람직하게는 50중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 95중량%, 바람직하게는 93중량%이다. 또한, 화합물 (2b-1)의 함유량은, 모노머 혼합물 전량의 5중량% 이상이고, 바람직하게는 10중량% 이상, 보다 바람직하게는 15중량% 이상, 더욱 바람직하게는 20중량% 초과, 특히 바람직하게는 25중량% 이상, 가장 바람직하게는 30중량% 초과이다. 또한, 상한은 예를 들어 90중량%, 바람직하게는 80중량%, 보다 바람직하게는 70중량%, 특히 바람직하게는 60중

량%, 가장 바람직하게는 55중량%이다.

- [0113] 본 발명의 모노머 혼합물은, 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B)와, 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를, 화합물 (2B)/화합물 (3B)의 중량비가 5 내지 20이 되는 범위에서 함유한다. 상기 중량비의 하한값은 바람직하게는 6, 특히 바람직하게는 8, 가장 바람직하게는 9이다. 또한, 상기 중량비의 상한값은 바람직하게는 18, 특히 바람직하게는 16, 가장 바람직하게는 15, 특히 바람직하게는 13이다. 상기 중량비가 상기 범위를 상회하면, 화합물 (3B)의 함유량이 저하됨으로써, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 저하되고, 경도가 저하되는 경향이 있다.
- [0114] 본 발명의 모노머 혼합물은, 그 중에서도, 에폭시기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물 (2B')와, 에폭시기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3B')를, 화합물 (2B')/화합물 (3B')의 중량비가 5 내지 20이 되는 범위에서 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중량비의 하한값은 보다 바람직하게는 6, 특히 바람직하게는 8, 가장 바람직하게는 9이다. 또한, 상기 중량비의 상한값은 보다 바람직하게는 18, 특히 바람직하게는 16, 가장 바람직하게는 15, 특히 바람직하게는 13이다. 상기 중량비가 상기 범위를 상회하면, 화합물 (3B')의 함유량이 저하됨으로써, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 저하되고, 경도가 저하되는 경향이 있다.
- [0115] 본 발명의 모노머 혼합물은, 특히, 지환 에폭시기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물 (2b)와, 에틸렌옥시드기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3b)를, 화합물 (2b)/화합물 (3b)의 중량비가 5 내지 20이 되는 범위에서 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중량비의 하한값은 보다 바람직하게는 6, 특히 바람직하게는 8, 가장 바람직하게는 9이다. 또한, 상기 중량비의 상한값은 보다 바람직하게는 18, 특히 바람직하게는 16, 가장 바람직하게는 15, 특히 바람직하게는 13이다. 상기 중량비가 상기 범위를 상회하면, 화합물 (3b)의 함유량이 저하됨으로써, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 저하되고, 경도가 저하되는 경향이 있다.
- [0116] 본 발명의 모노머 혼합물은, 그 중에서도, 지환 에폭시기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물 (2b)와, 글리시딜에테르기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3b')를, 화합물 (2b)/화합물 (3b')의 중량비가 5 내지 20이 되는 범위에서 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중량비의 하한값은 보다 바람직하게는 6, 특히 바람직하게는 8, 가장 바람직하게는 9이다. 또한, 상기 중량비의 상한값은 보다 바람직하게는 18, 특히 바람직하게는 16, 가장 바람직하게는 15, 특히 바람직하게는 13이다. 상기 중량비가 상기 범위를 상회하면, 화합물 (3b')의 함유량이 저하됨으로써, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 저하되고, 경도가 저하되는 경향이 있다.
- [0117] 본 발명의 모노머 혼합물은, 특히, 시클로헥센옥시드기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물 (2b')와, 글리시딜에테르기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3b')를, 화합물 (2b')/화합물 (3b')의 중량비가 5 내지 20이 되는 범위에서 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중량비의 하한값은 보다 바람직하게는 6, 특히 바람직하게는 8, 가장 바람직하게는 9이다. 또한, 상기 중량비의 상한값은 보다 바람직하게는 18, 특히 바람직하게는 16, 가장 바람직하게는 15, 특히 바람직하게는 13이다. 상기 중량비가 상기 범위를 상회하면, 화합물 (3b')의 함유량이 저하됨으로써, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 저하되고, 경도가 저하되는 경향이 있다.
- [0118] 본 발명의 모노머 혼합물은, 특히, 화합물 (2b-1)과, 글리시딜에테르기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물 (3b')를, 화합물 (2b-1)/화합물 (3b')의 중량비가 5 내지 20이 되는 범위에서 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중량비의 하한값은 보다 바람직하게는 6, 특히 바람직하게는 8, 가장 바람직하게는 9이다. 또한, 상기 중량비의 상한값은 보다 바람직하게는 18, 특히 바람직하게는 16, 가장 바람직하게는 15, 특히 바람직하게는 13이다. 상기 중량비가 상기 범위를 상회하면, 화합물 (3b')의 함유량이 저하됨으로써, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 저하되고, 경도가 저하되는 경향이 있다.
- [0119] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2B)와 화합물 (3B)의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 45중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 70중량%, 바람직하게는 65중량%, 특히 바람직하게는 60중량%이다.
- [0120] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2B')와 화합물 (3B')의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 45중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 70중량%, 바람직하게는 65중량%, 특히 바람직하게는 60중량%이다.
- [0121] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2b)와 화합물 (3b)의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 45중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 70중량%, 바람직하게는 65중량%, 특히 바람직하게는 60중량%이다.

- [0122] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2b)와 화합물 (3b')의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 45중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 70중량%, 바람직하게는 65중량%, 특히 바람직하게는 60중량%이다.
- [0123] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2b')와 화합물 (3b')의 합계 함유량은, 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 45중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 70중량%, 바람직하게는 65중량%, 특히 바람직하게는 60중량%이다.
- [0124] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2b-1)과 화합물 (3b')의 합계 함유량은, 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 45중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 70중량%, 바람직하게는 65중량%, 특히 바람직하게는 60중량%이다.
- [0125] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (C)의 함유량은 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 15 내지 50중량% 이고, 상한은 바람직하게는 45중량%, 특히 바람직하게는 40중량%, 가장 바람직하게는 35중량%이다. 하한은 바람직하게는 20중량%, 특히 바람직하게는 25중량%이다. 화합물 (C)의 함유량이 과잉이 되면, 휘발에 의한 악취의 발생이나 점도 상승(점도가 상승하면, 잉크젯 방식에 의한 인쇄가 곤란해지는 경우가 있다), 경화 감도의 저하, 얻어지는 경화물의 기재에 대한 밀착성의 저하가 발생하는 경우가 있다.
- [0126] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2c)와, 1분자 중에 적어도 1개의 옥세타닐기를 갖는 화합물이며, 25℃에 있어서의 점도가 10mPa·s 이하인 화합물의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 15 내지 50 중량%이고, 상한은 바람직하게는 45중량%, 특히 바람직하게는 40중량%, 가장 바람직하게는 35중량%이다. 하한은 바람직하게는 20중량%, 특히 바람직하게는 25중량%이다. 상기 화합물의 합계 함유량이 과잉이 되면, 휘발에 의한 악취의 발생이나 점도 상승(점도가 상승하면, 잉크젯 방식에 의한 인쇄가 곤란해지는 경우가 있다), 경화 감도의 저하, 얻어지는 경화물의 기재에 대한 밀착성의 저하가 발생하는 경우가 있다.
- [0127] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 화합물 (2c)와, 1분자 중에 적어도 1개의 옥세타닐기를 갖는 화합물이며, 25℃에 있어서의 점도가 10mPa·s 이하이고, 또한 상압 하에서의 비점이 예를 들어 80℃ 이상인 화합물의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 15 내지 50중량%이고, 상한은 바람직하게는 45중량%, 특히 바람직하게는 40중량%, 가장 바람직하게는 35중량%이다. 하한은 바람직하게는 20중량%, 특히 바람직하게는 25중량%이다. 상기 화합물의 합계 함유량이 과잉이 되면, 휘발에 의한 악취의 발생이나 점도 상승(점도가 상승하면, 잉크젯 방식에 의한 인쇄가 곤란해지는 경우가 있다), 경화 감도의 저하, 얻어지는 경화물의 기재에 대한 밀착성의 저하가 발생하는 경우가 있다.
- [0128] 본 발명의 모노머 혼합물에 있어서의, 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 1개만 갖는 화합물(즉, 단관능 모노머)의 합계 함유량은, 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 30중량% 이하이고, 바람직하게는 25중량% 이하, 특히 바람직하게는 20중량% 이하이다. 단관능 모노머의 함유량이 상기 범위를 상회하면, 고경도를 갖는 경화물을 얻는 것이 곤란해지는 경향이 있다.
- [0129] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물과 화합물 (2B)와 화합물 (3B)의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 46중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 80중량%, 바람직하게는 75중량%, 특히 바람직하게는 70중량%이다.
- [0130] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물과 화합물 (2B')와 화합물 (3B')의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 46중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 80중량%, 바람직하게는 75중량%, 특히 바람직하게는 70중량%이다.
- [0131] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물과 화합물 (2b)와 화합물 (3b)의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 46중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 80중량%, 바람직하게는 75중량%, 특히 바람직하게는 70중량%이다.
- [0132] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물과 화합물 (2b)와 화합물 (3b')의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 46중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상이다. 또

한, 상한은 예를 들어 80중량%, 바람직하게는 75중량%, 특히 바람직하게는 70중량%이다.

- [0133] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물과 화합물 (2b')와 화합물 (3b')의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 46중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 80중량%, 바람직하게는 75중량%, 특히 바람직하게는 70중량%이다.
- [0134] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물과 화합물 (2b-1)과 화합물 (3b')의 합계 함유량은 모노머 혼합물 전량의, 예를 들어 46중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 55중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상이다. 또한, 상한은 예를 들어 80중량%, 바람직하게는 75중량%, 특히 바람직하게는 70중량%이다.
- [0135] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물의 합계 함유량은, 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 30중량% 이상이고, 바람직하게는 40중량% 이상, 특히 바람직하게는 50중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상이다. 또한, 상한은, 예를 들어 90중량%, 바람직하게는 80중량%이다.
- [0136] 본 발명의 모노머 혼합물 전량에 있어서의, 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물의 합계 함유량은, 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 1중량% 이상이고, 바람직하게는 3중량% 이상, 특히 바람직하게는 5중량% 이상이다. 또한, 상한은, 예를 들어 10중량%이다. 상기 화합물의 함유량이 상기 범위를 하회하면, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 저하되고, 경도가 저하되는 경향이 있다.
- [0137] 본 발명의 모노머 혼합물은 상기 화합물 이외에도, 다른 모노머를 함유하고 있어도 되지만, 다른 모노머의 함유량은 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 30중량% 이하이고, 바람직하게는 20중량% 이하, 특히 바람직하게는 10중량% 이하, 가장 바람직하게는 5중량% 이하, 특히 바람직하게는 1중량% 이하이다.
- [0138] 본 발명의 모노머 혼합물은, 상기 식 (2b-1) 중 X가 에스테르 결합, 또는 에스테르 결합을 포함하는 2가의 기인 화합물을 함유하고 있어도 되지만, 상기 화합물의 함유량은 모노머 혼합물 전량의 예를 들어 20중량% 이하이고, 바람직하게는 18중량% 이하, 특히 바람직하게는 15중량% 이하, 가장 바람직하게는 10중량% 이하, 특히 바람직하게는 5중량% 이하이다. 상기 화합물의 함유량을 상기 범위로 하면, 내알칼리성을 비약적으로 향상시키는 효과가 얻어지는 점에서 바람직하다.
- [0139] 본 발명의 모노머 혼합물은, 상기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물, 화합물 (2b-1)을 적어도 포함하는 화합물 (2B), 화합물 (3B) 및 필요에 따라 그 밖의 모노머를, 자공전식 교반 탈포 장치, 호모지나이저, 플라네터리 믹서, 3개 롤밀, 비즈 밀 등의 일반적으로 알려진 혼합용 기기를 사용해서 균일하게 혼합함으로써 제조할 수 있다. 또한, 각 성분은, 동시에 혼합해도 되고, 순서대로 혼합해도 된다.
- [0140] 상기 구성을 갖는 모노머 혼합물은, 여기에 경화 촉매를 혼합함으로써 경화성 조성물을 형성할 수 있고, 상기 경화성 조성물은, 자외선을 조사함으로써, 산소나 수분의 존재 하에서도 빠르게 경화하여, 고경도이고 내알칼리성이 우수하고, 폭넓은 기체에 대하여 우수한 밀착성을 갖는 경화물을 형성할 수 있다.
- [0141] [경화성 조성물]
- [0142] 본 발명의 경화성 조성물은, 상기 모노머 혼합물과 경화 촉매를 함유한다.
- [0143] 상기 모노머 혼합물의 함유량은, 본 발명의 경화성 조성물 전량(100중량%)의, 예를 들어 50 내지 99.9중량% 정도, 바람직하게는 70 내지 98중량%이다.
- [0144] 상기 경화 촉매에는, 공지 내지 관용의 광 양이온 중합 개시제, 및 광 라디칼 중합 개시제가 포함된다. 본 발명의 경화성 조성물은, 경화 촉매로서 적어도 광 양이온 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하고, 특히 광 양이온 중합 개시제와 광 라디칼 중합 개시제를 모두 함유하는 것이, 경화성 조성물의 경화 반응을 보다 효율적으로 진행시킬 수 있고, 특히 고경도를 갖는 경화물이 얻어지는 점에서 바람직하다.
- [0145] 상기 광 양이온 중합 개시제로서는, 예를 들어 디아조늄염계 화합물, 요오도늄염계 화합물, 술포늄염계 화합물, 포스포늄염계 화합물, 셀레늄염계 화합물, 옥소늄염계 화합물, 암모늄염계 화합물, 브롬염계 화합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 예를 들어 상품명 「CPI-101A」, 「CPI-100P」, 「CPI-110P」(이상, 산 아프로(주)제), 상품명 「CYRACURE UVI-6990」, 「CYRACURE UVI-6992」(이상, 다우·케미컬사제), 상품명 「

UVACURE1590」(다이셀·올넥스(주)제), 상품명 「CD-1010」, 「CD-1011」, 「CD-1012」(이상, 미국 사토머제); 상품명 「이르가큐어-264」(BASF제), 상품명 「CIT-1682」(닛본 소다(주)제), 상품명 「PHOTOINITIATOR 2074」(로디아 제팬(주)제) 등의 시판품을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0146] 상기 광 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들어 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 디에톡시아세토페논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인-n-부틸에테르, 벤조인페닐에테르, 벤질디메틸케탈, 벤조페논, 벤조일벤조산, 벤조일벤조산메틸, 4-페닐벤조페논-4-메톡시벤조페논, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 메틸페닐글리옥실레이트, 벤질, 캄포퀸 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 예를 들어 상품명 「이르가큐어-184」, 「이르가큐어-127」, 「이르가큐어-149」, 「이르가큐어-261」, 「이르가큐어-369」, 「이르가큐어-500」, 「이르가큐어-651」, 「이르가큐어-754」, 「이르가큐어-784」, 「이르가큐어-819」, 「이르가큐어-907」, 「이르가큐어-1116」, 「이르가큐어-1173」, 「이르가큐어-1664」, 「이르가큐어-1700」, 「이르가큐어-1800」, 「이르가큐어-1850」, 「이르가큐어-2959」, 「이르가큐어-4043」, 「다로큐어-1173」, 「다로큐어-MBF」(BASF제) 등의 시판품을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0147] 광 양이온 중합 개시제의 사용량은, 모노머 혼합물 100중량부에 대하여, 예를 들어 0.1 내지 10중량부 정도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 8중량부, 가장 바람직하게는 3 내지 8중량부이다.

[0148] 또한, 경화 촉매로서 광 라디칼 중합 개시제를 광 양이온 중합 개시제와 함께 사용하는 경우, 광 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 모노머 혼합물 100중량부에 대하여, 0.1 내지 5중량부가 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3중량부, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2중량부이다.

[0149] 본 발명의 경화성 조성물은 모노머 혼합물과 경화 촉매 이외에도 필요에 따라서 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 상기 다른 성분으로서, 예를 들어 주지 관용의 증감제(예를 들어, 아크리딘 화합물, 벤조플라빈류, 페릴렌류, 안트라센류, 티오크산톤 화합물류, 레이저 색소류 등), 증감 보조제, 산화 방지제, 아민류 등의 안정화제 등을 들 수 있다. 특히, 본 발명의 경화성 조성물을 UV-LED를 조사해서 경화시키는 용도로 사용하는 경우에는, 증감제 및 필요에 따라 증감 보조제를 함유하는 것이, 경화 촉매의 광 흡수율을 향상시켜서 경화성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하고, 이들 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그 총량)은, 모노머 혼합물 100중량부에 대하여, 예를 들어 0.05 내지 10중량부 정도, 바람직하게는 0.1 내지 5중량부이다. 또한, 본 발명의 경화성 조성물은, 용제를 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다. 용제를 함유할지 여부는, 도포 조건 등에 따라서 적절히 조절할 수 있다.

[0150] 본 발명의 경화성 조성물을 자외선 경화형 잉크젯용 잉크의 컬러 잉크로서 사용하는 경우에는, 추가로 색제를 함유하는 것이 바람직하다. 색제에는 안료 및 염료가 포함된다. 또한, 색제를 함유하지 않는 경우에는, 컬러 잉크로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0151] (안료)

[0152] 안료로서는, 일반적으로 안료로서 알려져 있는 색재이며, 경화성 조성물 중에 분산 가능한 것이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 안료의 평균 입자경은, 예를 들어 300nm 이하인 것이 토출성, 잉크 비상성, 및 인자 재현성이 우수한 점에서 바람직하다. 안료는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0153] 안료는, 발색·착색성에 더하여, 자성, 형광성, 도전성, 또는 유전성 등을 아울러 갖는 것이어도 된다.

[0154] 사용 가능한 안료로서는, 예를 들어 토제 안료(예를 들어, 오키, 앰버 등), 라피스 라줄리, 아주라이트, 백악, 호분, 연백, 버밀리언, 울트라마린, 비리디언, 카드뮴 레드, 탄소 안료(예를 들어, 카본 블랙, 카본 리파인드, 카본 나노 튜브 등), 금속 산화물 안료(예를 들어, 철흑, 코발트 블루, 산화아연, 산화티타늄, 산화크롬, 산화철 등), 금속 황화물 안료(예를 들어, 황화아연 등), 금속 황산염, 금속 탄산염(예를 들어, 탄산갈슘, 탄산마그네슘 등), 금속 규산염, 금속 인산염, 금속 분말(예를 들어, 알루미늄 분말, 브론즈 분말, 아연 분말 등) 등의 무기 안료; 불용성 아조 안료(예를 들어, 모노아조 엘로우, 모노아조 레드, 모노아조 바이올렛, 디스아조 엘로

우, 디스아조 오렌지, 피라졸론 안료 등), 용성 아조 안료(예를 들어, 아조 옐로우 레이크, 아조 레이크 레드 등), 벤즈이미다졸론 안료, β-나프톨 안료, 나프톨 AS 안료, 축합 아조 안료, 퀴나크리돈 안료(예를 들어, 퀴나크리돈 레드, 퀴나크리돈 마젠타 등), 페틸렌 안료(예를 들어, 페틸렌 레드, 페틸렌 스텔릿 등), 페리논 안료(예를 들어, 페리논 오렌지 등), 이소인돌리논 안료(예를 들어, 이소인돌리논 옐로우, 이소인돌리논 오렌지 등), 이소인돌린 안료(예를 들어, 이소인돌린 옐로우 등), 디옥사진 안료(예를 들어, 디옥사진 바이올렛 등), 티오인디고 안료, 안트라퀴논 안료, 퀴노프탈론 안료(예를 들어, 퀴노프탈론 옐로우 등), 금속 착체 안료, 디케토피롤로피롤 안료, 프탈로시아닌 안료(예를 들어, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등), 염료 레이크 안료 등의 유기 안료; 무기 형광체나 유기 형광체 등의 형광 안료 등을 들 수 있다.

- [0155] (염료)
- [0156] 상기 염료로서는, 예를 들어 니트로아닐린계, 페닐모노아조계, 피리돈아조계, 퀴노프탈론계, 스티릴계, 안트라퀴논계, 나프탈이미드아조계, 벤조티아졸릴아조계, 페닐디스아조계, 티아졸릴아조계 염료 등을 들 수 있다.
- [0157] 색재의 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그 총량)은, 모노머 혼합물 100중량부에 대하여, 예를 들어 0.5 내지 20중량부 정도, 바람직하게는 1 내지 15중량부이다.
- [0158] 또한, 본 발명의 경화성 조성물을 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 사용하는 경우에는, 상기 색재의 분산성을 향상시키기 위해서 분산제를 함유하는 것이 바람직하다. 분산제로서는, 예를 들어 비이온계 계면 활성제, 이온계 계면 활성제, 대전제, 고분자계 분산제(예를 들어, 상품명 「Solisperse24000」, 「Solisperse32000」, 이상, 아비시아사 제조, 「아지스퍼 PB821」, 「아지스퍼 PB822」, 「아지스퍼 PB824」, 「아지스퍼 PB881」, 「아지스퍼 PN411」, 「아지스퍼 PN411」, 이상, 아지노모토 파인테크노(주)제) 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0159] 상기 분산제의 함유량은, 색재 100중량부에 대하여, 예를 들어 1 내지 50중량부 정도, 바람직하게는 3 내지 30중량부, 특히 바람직하게는 5 내지 10중량부이다.
- [0160] 본 발명의 경화성 조성물의 표면 장력(25℃, 1 기압 하에서의)은, 예를 들어 10 내지 50mN/m 정도, 바람직하게는 15 내지 40mN/m, 특히 바람직하게는 15 내지 30mN/m이다. 또한, 조성물의 표면 장력은, 예를 들어 고정밀도 표면 장력계 「DY-700」(교와 가이멘 가가꾸(주)제)을 사용하고, Wilhelmy법(플레이트법)으로 측정 할 수 있다.
- [0161] 본 발명의 경화성 조성물의 점도[25℃, 전단 속도 100(1/s)에 있어서의]는, 예를 들어 1 내지 1000mPa·s 정도 이고, 상한은, 바람직하게는 400mPa·s, 보다 바람직하게는 100mPa·s, 특히 바람직하게는 50mPa·s, 가장 바람직하게는 30mPa·s, 특히 바람직하게는 20mPa·s이다. 또한, 하한은, 바람직하게는 3mPa·s, 특히 바람직하게는 5mPa·s, 가장 바람직하게는 10mPa·s이다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 조성물은 유동성이 우수하고, 예를 들어 잉크젯 방식의 프린터를 사용해서 토출(혹은, 분출)하는 경우에는 토출성이 우수하다.
- [0162] 또한, 본 발명의 경화성 조성물은, 산소나 수분의 존재 하에서도, 자외선을 조사함으로써 빠르게 경화해서 경화물을 형성할 수 있다. 그 때문에, 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 사용한 경우에는, 번짐이나 악취의 발생을 방지할 수 있고, 인자 품질이 우수한 잉크 피막을 형성할 수 있다.
- [0163] 상기 자외선의 광원으로서, 예를 들어 UV-LED, 저, 중, 고압 수은 램프와 같은 수은 램프, 수은 크세논 램프, 메탈 할라이드 램프, 텅스텐 램프, 아크등, 엑시머 램프, 엑시머 레이저, 반도체 레이저, YAG 레이저, 레이저와 비선형 광학 결정을 조합한 레이저 시스템, 고주파 유기 자외선 발생 장치 등을 사용할 수 있다. 자외선 조사량(적산 광량)은, 예를 들어 10 내지 5000mJ/cm² 정도이다.
- [0164] 본 발명의 경화성 조성물은, 자외선을 조사한 후에, 추가로 가열 처리를 실시해도 된다. 가열 처리를 실시함으로써, 경화도를 한층 더 향상시킬 수 있다. 가열 처리를 실시하는 경우, 가열 온도는 40 내지 200℃ 정도이고, 가열 시간은 1분 내지 15시간 정도이다. 또한, 자외선을 조사한 후에, 실온(20℃)에서 1 내지 48시간 정도 정치하는 것이어도 경화도를 향상시킬 수 있다.
- [0165] 본 발명의 경화성 조성물은, 폭넓은 기재[예를 들어, 유리, 금속(예를 들어, 알루미늄박, 구리박 등), 플라스틱(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 염화비닐 수지, 폴리카르보네이트, ABS 수지 등), 천연 고무, 부틸 고무, 발포체(예를 들어, 폴리우레탄, 폴리클로로프렌 고무 등), 목재, 직포, 부직포, 천, 종이(예를 들어, 상질지, 글라신지, 크라프트지, 일본 종이 등), 실리콘 웨이퍼, 세라믹 등, 및 이들의 복합체 등]에 대하여 우수한 밀착성을 갖는 경화물을 형성할 수 있다. 또한, 상기 기재는, 그 표면에 공지된 표면 처리(오존 처리, 플라즈마 처리, 코로나 처리 등)가 실시된 것이어도 된다.

- [0166] 또한, 본 발명의 경화성 조성물은, 내산성, 내중성이 우수한 것은 물론, 내알칼리성도 우수한 경화물이나, 그 성형물, 및 상기 경화물을 구비한 구조물을 형성할 수 있다.
- [0167] 또한, 본 명세서에 있어서, 내알칼리성이란, 알칼리성 물질(예를 들어, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 차아염소산나트륨, 2-아미노에탄올 및 피리딘 등의 루이스염기 등에서 선택되는 적어도 1종)이 존재하는 조건 하(pH는 예를 들어 8 내지 14)에 있어서의 내성(예를 들어, 내용해성)을 나타내고, 내산성이란, 산성 물질(예를 들어, 염산, 황산, 질산, 인산, 아세트산, 시트르산 및 염화알루미늄 등의 루이스산 등에서 선택되는 적어도 1종)이 존재하는 조건 하(pH는 예를 들어 1 내지 6)에 있어서의 내성(예를 들어, 내용해성)을 나타낸다.
- [0168] 또한, 본 발명의 경화성 조성물은, 고경도(연필 경도(JIS K5600-5-4 준거)는, 예를 들어 B 이상이다)를 갖는 경화물을 형성할 수 있다.
- [0169] 따라서, 본 발명의 경화성 조성물은, 자외선 경화형 잉크젯용 잉크 재료, 접착제, 밀봉재, 토목 건축 재료, 적층판 등의 전기 전자 부품, 포토레지스트, 솔더 레지스트, 다층 배선판용 층간 구성재, 절연 재료, 콘크리트 건조물의 보수재, 주형용 재료, 실란트, 광조형용 재료, 렌즈나 광 도파로 등의 광학 재료 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0170] 본 발명의 경화성 조성물을 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 사용하면, 공기 분위기 하에서, 습도 조건이나 피인쇄물을 특별히 한정하지 않고, 또한 악취를 발생하지 않고, 매우 고정밀도의 잉크 피막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 잉크 피막은 자외선을 조사함으로써 빠르게 경화시킬 수 있어, 고정도이고, 폭넓은 기재에 대하여 우수한 밀착성을 갖고, 알칼리성 약품으로 불식시켜도, 용해하거나 백탁되거나 하는 일이 없는 경화물을 형성할 수 있다. 즉, 본 발명의 경화성 조성물을 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 사용하면, 고정밀도이고, 고경도의 인자를 형성할 수 있고, 상기 인자는 알칼리성 약품으로 불식시켜도, 없어지거나 백탁되거나 하는 일이 없다.
- [0171] [성형물 및 그의 제조 방법]
- [0172] 본 발명의 성형물은, 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함한다. 본 발명의 성형물은, 상기 경화성 조성물을 잉크젯 방식으로 토출하고, 그 후, 토출된 경화성 조성물을 경화시키는 공정을 거쳐서, 제조할 수 있다.
- [0173] 삼차원의 성형물은, 상기 경화성 조성물의 경화물에 절삭 등을 실시함으로써 제조해도 되고, 상기 경화성 조성물을 금형 성형함으로써 제조해도 되고, 추가로 잉크젯 방식에 의한 삼차원 프린터 등을 사용해서 제조해도 된다.
- [0174] 성형물의 형상, 두께는, 용도에 따라서 적절히 조정할 수 있다.
- [0175] 상기 경화성 조성물은 속경화성을 갖기 때문에, 성형물(예를 들어, 삼차원의 성형물)의 형상에 사용하면, 원하는 형상의 성형물을, 용이하고 또한 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0176] 본 발명의 성형물은 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함하기 때문에, 내산성, 내중성이 우수한 것은 물론, 내알칼리성도 우수하다. 또한, 고경도(연필 경도(JIS K5600-5-4 준거)는, 예를 들어 B 이상이다)를 갖고, 흠집이 나기 어렵다(즉, 내찰상성이 우수하다).
- [0177] [구조물 및 그의 제조 방법]
- [0178] 본 발명의 구조물은, 기재 표면에 상기 경화성 조성물의 경화물을 구비한 구성을 갖는다. 당해 구조물은, 예를 들어 상기 경화성 조성물을 기재 표면에 잉크젯 방식으로 토출하고, 그 후, 토출된 경화성 조성물을 경화시키는 공정을 거쳐서, 제조할 수 있다.
- [0179] 기재로서는, 상술한 기재를 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있다. 본 발명의 구조물은, 상기 경화성 조성물을 사용해서 형성되기 때문에, 기재와 경화물이 우수한 밀착성을 갖는다.
- [0180] 경화물의 형상, 두께는, 용도에 따라서 적절히 조정할 수 있다.
- [0181] 상기 경화성 조성물은 속경화성을 갖기 때문에, 구조물(예를 들어, 기재 표면에, 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함하는 인자나 도막을 갖는 구조물)을, 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 상기 경화성 조성물의 경화물은 고경도(연필 경도(JIS K5600-5-4 준거)는, 예를 들어 B 이상이다)를 갖기 때문에, 본 발명의 구조물은 경화물 표면에 흠집이 나기 어렵다(즉, 내찰상성이 우수하다). 또한, 상기 경화성 조성물의 경화물은 내알칼리성이 우수하기 때문에, 예를 들어 본 발명의 구조물이, 기재 표면에 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함하는 인자를 갖는 구조물인 경우, 상기 인자는 알칼리성 약품 등으로 불식시켜도 없어지기 어려운 특성을 갖는다.

- [0182] 실시예
- [0183] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0184] 제조예 1[(3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실의 조제]
- [0185] 95중량% 황산 70g(0.68몰)과 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7(DBU) 55g(0.36몰)을 교반 혼합해서 탈수 촉매를 조제했다.
- [0186] 교반기, 온도계 및 탈수제가 충전되고 또한 보온된 유출 배관을 구비한 3L의 플라스크에, 수소 첨가 비페놀(=4,4'-디히드록시비시클로헥실) 1000g(5.05몰), 상기에서 제조한 탈수 촉매 125g(황산으로서 0.68몰), 슈도쿠멘 1500g을 넣고, 플라스크를 가열했다. 내온이 115℃를 초과한 즙음부터 물의 생성이 확인되었다. 또한 승온을 계속해서 슈도쿠멘의 비점까지 온도를 높이고(내온 162 내지 170℃), 상압으로 탈수 반응을 행하였다. 부생한 물은 유출시켜서, 탈수관에 의해 계 밖으로 배출했다. 또한, 탈수 촉매는 반응 조건 하에서 액체이며 반응액 속에 미분산되어 있었다. 3시간 경과 후, 거의 이론량의 물(180g)이 유출되었기 때문에 반응 종료로 했다.
- [0187] 반응 종료 후, 반응기 내의 액에 대해서, 10단의 울더쇼형 증류탑을 사용하여, 슈도쿠멘을 증류 제거한 후, 내부 압력 10Torr(1.33kPa), 내온 137 내지 140℃에서 증류하고, 731g의 비시클로헥실-3,3'-디엔을 얻었다.
- [0188] 얻어진 비시클로헥실-3,3'-디엔 243g, 아세트산에틸 730g을 반응기에 투입하고, 질소를 기상부에 불어 넣으면서, 또한 반응계 내의 온도를 37.5℃가 되도록 컨트롤하면서 약 3시간에 걸쳐 30중량% 과아세트산의 아세트산에틸 용액(수분율 0.41중량%) 274g을 적하했다. 적하 종료 후, 40℃에서 1시간 숙성하고 반응을 종료했다. 추가로 30℃에서 반응 종료 시의 조액을 수세하고, 70℃/20mmHg로 저비점 화합물의 제거를 행하여, 화합물 270g을 얻었다. 얻어진 화합물의 옥시란 산소 농도는 15.0중량%였다. 또한 ¹H-NMR의 측정으로는, δ4.5 내지 5ppm 부근의 내부 이중 결합에서 유래하는 피크가 소실되고, δ3.1ppm 부근에 에폭시기에서 유래하는 프로톤의 피크 생성이 확인되었다. 이상으로, 얻어진 화합물은, (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실인 것이 확인되었다.
- [0189] 실시예 1
- [0190] 표 1(단위는 중량부)에 기재된 처방대로 각 성분을 혼합하여, 잉크를 얻었다. 얻어진 잉크의 25℃, 전단 속도 100(1/s)에 있어서의 점도를, E형 점도계(상품명 「VISCOMETER TV-25」, 도끼 산교(주)제)를 사용하여 측정하면, 15.0mPa·s였다.
- [0191] 실시예 2 내지 18, 비교예 1 내지 5
- [0192] 표 1, 2(단위는 중량부)에 기재된 바와 같이 처방을 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 잉크를 얻었다. 또한, 실시예 4 내지 18에서는, 각 성분을 혼합한 후, 1μm의 PTFE 필터를 사용해서 여과를 행하였다.
- [0193] (수분 존재 하에서의 경화성 평가)
- [0194] 실시예 또는 비교예에서 얻어진 잉크를 물 비함유 잉크로 했다.
- [0195] 또한, 실시예 또는 비교예에서 얻어진 잉크 100중량부에 물 5중량부를 첨가하고, 교반해서 물 함유 잉크를 조제했다.
- [0196] 물 비함유 잉크, 또는 물 함유 잉크를 유리판에 도포하고(도막 두께: 5μm), 공기 분위기 하에서, LED 조사기를 사용해서 365nm의 광을 조사하여, 점착성이 없어질 때까지(구체적으로는, 도막 표면을 킴 와이프(등록상표)로 문질렀을 때, 끈적거리거나, 유리판으로부터 박리되거나 하지 않는 상태가 될 때까지)의 적산 광량(mJ/cm²)을 측정하고, 하기 식으로부터 물 첨가에 의한 적산 광량의 증가율을 산출하여, 하기 기준으로 평가했다.
- [0197] 적산 광량의 증가율(%)={ (물 함유 잉크의 경화에 요하는 적산 광량/물 비함유 잉크의 경화에 요하는 적산 광량)-1 }×100
- [0198] <수분 존재 하에 있어서의 경화성의 평가 기준>
- [0199] 적산 광량의 증가율이 20% 이상 : 경화성 불량(×)
- [0200] 적산 광량의 증가율이 20% 미만 : 경화성 양호(○)
- [0201] (경도 평가)

- [0202] ABS 기재(상품명 「히시플레이트 296」, 미쓰비시 지시(주)제)에, 실시예 또는 비교예에서 얻어진 잉크를, 바코터를 사용해서 약 10 μ m 두께로 도포하고, LED 조사를 사용해서 365nm의 광을, 점착성이 없어질 때까지 조사해서 경화시켜서, 경화물/ABS 기재 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체에는 추가로, 오븐을 사용해서, 80℃의 온도에서 30분간 가열 처리를 실시했다. 이것을 샘플로 해서 사용했다.
- [0203] 샘플의 경화물측 표면의 연필 경도를, JIS K5600-5-4(ISO/DIN15184)에 준거한 방법으로 측정했다.
- [0204] (내약품성 평가)
- [0205] 상기 경도 평가와 마찬가지로 하여 샘플을 얻었다.
- [0206] 얻어진 샘플을 하기 중성, 산성, 또는 알칼리성 약품 중에 20일간 침지하고, 침지 개시 직후부터 20일간, 외관 변화를 눈으로 관찰하여, 하기 기준으로 평가했다.
- [0207] 중성 약품: 순수+N,N-디메틸도데실아민 N-옥시드 1중량%
- [0208] 산성 약품: 9.5% 염산 수용액(pH=1)+N,N-디메틸도데실아민 N-옥시드 1중량%
- [0209] 알칼리성 약품: 4% 차아염소산나트륨+1% NaOH 함유수 용액(pH=13)+N,N-디메틸도데실아민 N-옥시드 1중량%
- [0210] <내약품성의 평가 기준>
- [0211] 침지 개시 후 20일 사이에 샘플의 경화물 부분에 백탁이 없고, 용해는 없음: 내약품성 특히 양호(◎)
- [0212] 침지 개시 후 8일 내지 19일 사이에 샘플의 경화물 부분이 백탁되었지만, 용해는 없음: 내약품성 매우 양호(○)
- [0213] 침지 개시 후 4일 내지 7일 사이에 샘플의 경화물 부분이 백탁되었지만, 용해는 없음: 내약품성 양호(○)
- [0214] 침지 개시 후 3일까지 샘플의 경화물 부분이 백탁되었지만, 용해는 없음: 내약품성 약간 불량(△)
- [0215] 샘플의 경화물 부분의 적어도 일부가 용해: 내약품성 불량(×)
- [0216] (기재 밀착성 평가)
- [0217] 상기 내약품성 평가에 있어서, 샘플의 경화물 부분이 용해하지 않은 것을, 밀착성 시험(크로스컷법; JIS K5600-5-6(ISO2409)에 준거)에 부쳐서, 절편 25편 중, 박리하지 않고 ABS 기재에 잔존한 절편의 수로부터 기재에 대한 밀착성을 평가했다.
- [0218] 결과를 하기 표에 정리해서 나타낸다.

표 1

	실시에					비표에				
	1	2	3	1	2	3	4	5		
모노머 혼합물	ISBDYE	10	10	10	10	10	10	25	50	
	HEVE	5	5	5	5	5	5	-	-	
	2b-1-1	50	30	20	-	-	-	-	-	
	셀록사이드 2021P	-	20	30	45	-	20	25	20	
	셀록사이드 3000	-	-	-	-	50	30	-	-	
	YH300	5	5	5	10	5	5	-	-	
	혼합물(2B)/혼합물(3B)		10	10	10	4.5	10	10	-	-
	OXT121	15	15	15	15	15	15	-	30	
	ALOX	15	15	15	15	15	15	50	-	
	OP1-110P	5	5	5	5	5	5	5	5	
경화 촉매	UVS1331	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	Pigment Blue 154	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Pigment Red 122	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Pigment Yellow 155	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Pigment Black 7	-	-	-	-	-	-	-	-	
색계	Pigment White 6	-	-	-	-	-	-	-	-	
	분산제	-	-	-	-	-	-	-	-	
	수준제 하에서의 경화성	○	○	○	○	○	○	○	○	
	경도	B	B	B	B	3B	2B	3B	B	
	내충성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
내약품성	내산성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	내알칼리성	◎	○○	○	△	X	X	X	X	
	중성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
기계 밀착성	산성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
	알칼리성	25/25	25/25	25/25	25/25	-	-	-	-	
중합 평가	◎	◎	○	△	X	X	X	X		

[0219]

표 2

	실시에																	
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
모노머 혼합물	ISBDVE	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	HEVE	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	2b-1-1	50	30	20	50	30	20	50	30	20	50	30	20	50	30	20		
	셀록사이드 2021P	-	20	30	-	20	30	-	20	30	-	20	30	-	20	30		
	셀록사이드 3000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
경화 촉매	YH300	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	화합물(2B)/화합물(3B)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	OXT121	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
	ALOX	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
	QPI-110P	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
증감제	UVS1331	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	Pigment Blue 154	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	Pigment Red 122	-	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	Pigment Yellow 155	-	-	-	-	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-	-		
	Pigment Black 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-		
색재	Pigment White 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10		
	분산제	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
	수준제	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
	수준제 하에서의 경화성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	경도	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		
내약물성	내중성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	내산성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	내알칼리성	◎	○○	○	◎	○○	○	◎	○○	○	◎	○○	○	◎	○○	○		
기계 밀착성	중성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25		
	산성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25		
	알칼리성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25		
중합 평가	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○○	○	◎	○○	○	◎	○○	○	◎		

[0220]

[0221] 또한, 표 중 약호를 이하에 설명한다.

[0222] <비닐에테르 화합물>

[0223] ISBDVE: 이소소르비드디비닐에테르, 상품명 「ISB-DVE」, (주)다이셀제

[0224] HEVE: 에틸렌글리콜모노비닐에테르

[0225] <에폭시 화합물>

[0226] 2b-1-1: 제조예 1에서 얻어진 (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실을 사용했다.

[0227] 셀록사이드 2021P: 3,4-에폭시시클로헥실메틸(3,4-에폭시)시클로헥산카르복실레이트, 상품명 「셀록사이드 2021P」, (주)다이셀제

[0228] 셀록사이드 3000: 1,2:8,9-디에폭시리모넨, 상품명 「셀록사이드 3000」, (주)다이셀제

- [0229] YH300: 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르
- [0230] <옥세탄 화합물>
- [0231] OXT121: 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 25℃에 있어서 고체, 상품명 「알론옥세탄 OXT-121」, 도아 고세(주)제
- [0232] ALOX: 3-알릴옥시옥세탄, 비점 146℃/760mmHg, 25℃에 있어서의 점도: 9mPa·s
- [0233] <경화 촉매>
- [0234] CPI-110P: 광 양이온 중합 개시, 디페닐[4-(페닐티오)페닐]술포늄 헥사플루오로포스페이트 및 티오디-p-페닐렌 비스(디페닐술포늄) 비스(헥사플루오로포스페이트)의 혼합물(99.5/0.5), 상품명 「CPI-110P」, 산 아프로(주)제
- [0235] <증감제>
- [0236] UVS1331: 9,10-디부톡시안트라센, 상품명 「안트라큐어 UVS-1331」, 가와사키 가세이 고교(주)제
- [0237] <분산제>
- [0238] 상품명 「아지스퍼」, 고분자계 안료 분산제, 아지노모토 파인테크노(주)제
- [0239] 이상의 정리로서, 본 발명의 구성 및 그의 배리에이션을 이하에 부기한다.
- [0240] [1] 하기 식 (a-1) 및/또는 (a-2)로 표시되는 화합물, 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (2B), 및 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이며 상기 양이온 중합성기의 적어도 1개가 에폭시기인 화합물 (3B)를 적어도 함유하는 모노머 혼합물로서, 상기 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 상기 식 (a-2)로 표시되는 화합물의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 1 내지 20중량%이고, 상기 화합물 (2B)가 식 (2b-1)로 표시되는 화합물을 적어도 함유하고, 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물의 함유량이 모노머 혼합물 전량의 5중량% 이상이고, 또한 상기 화합물 (2B)/화합물 (3B)의 함유량의 비가 5 내지 20인 모노머 혼합물.
- [0241] [2] 추가로, 지방족 골격을 갖는 비닐에테르 화합물 (특히 바람직하게는, 지방족 골격을 갖는 모노비닐에테르 화합물) (a-3)을 함유하는 [1]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0242] [3] 식 (a-1)로 표시되는 화합물과 식 (a-2)로 표시되는 화합물과 지방족 골격을 갖는 비닐에테르 화합물(특히 바람직하게는, 지방족 골격을 갖는 모노비닐에테르 화합물) (a-3)의 합계 함유량이, 모노머 혼합물에 포함되는 비닐에테르기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 화합물 전량에 70중량% 이상(바람직하게는 80중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상)인 [2]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0243] [4] 상기 식 (2b-1)로 표시되는 화합물이 (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 1,2-에폭시-1,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)에탄, 2,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)프로판 및 1,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)에탄에서 선택되는 적어도 1종인 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0244] [5] 상기 화합물 (2B)와 화합물 (3B)의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 45중량% 이상인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0245] [6] 상기 화합물 (2B)가 하기 화합물 (2b)이며, 상기 화합물 (3B)가 하기 화합물 (3b')인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0246] 화합물 (2b): 지환을 구성하는 인접하는 2개의 탄소 원자와, 산소 원자로 구성되는 기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물
- [0247] 화합물 (3b'): 글리시딜에테르기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물
- [0248] [7] 화합물 (2B) 전량에 있어서의, 화합물 (2b)가 차지하는 비율이 70중량% 이상(바람직하게는 80중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상)인 [6]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0249] [8] 화합물 (3B) 전량에 있어서의, 에틸렌옥시드기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물이 차지하는 비율이 70중량% 이상(바람직하게는 80중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상)인 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.

- [0250] [9] 화합물 (3B) 전량에 있어서의, 화합물 (3b')가 차지하는 비율이 70중량% 이상(바람직하게는 80중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상)인 [6] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0251] [10] 추가로, 양이온 중합성기로서 옥세타닐기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 화합물(에폭시기를 갖는 화합물을 제외한다) (C)를 모노머 혼합물 전량의 15 내지 50중량% 함유하는 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0252] [11] 화합물 (C)가 1분자 중에 옥세타닐기를 2개 이상 갖는 화합물 (2c)을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0253] [12] 화합물 (C)가 1분자 중에 옥세타닐기를 2개 이상 갖고, 또한 방향환을 갖는 화합물 (2c)을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0254] [13] 화합물 (C)가 25℃에 있어서의 점도가 10mPa·s 이하인 화합물을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0255] [14] 화합물 (C)가 상압 하에서의 비점이 예를 들어 80℃ 이상[바람직하게는 100℃ 이상, 특히 바람직하게는 120℃ 이상]인 화합물을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0256] [15] 화합물 (C)가 25℃에 있어서의 점도가 10mPa·s 이하이고, 또한 상압 하에서의 비점이 예를 들어 80℃ 이상[바람직하게는 100℃ 이상, 특히 바람직하게는 120℃ 이상]인 화합물을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0257] [16] 화합물 (C)가 25℃에 있어서 고체인 화합물과 25℃에 있어서의 점도가 10mPa·s 이하인 화합물을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0258] [17] 화합물 (C)가 1분자 중에 옥세타닐기를 2개 이상 갖는 화합물 (2c)와 1분자 중에 옥세타닐기를 1개 이상 갖는 화합물 (2c)을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0259] [18] 화합물 (C)가 식 (2c-2)로 표시되는 화합물과 식 (c-1)로 표시되는 화합물을 함유하는 [10]에 기재된 모노머 혼합물.
- [0260] [19] 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 30중량% 이상(바람직하게는 40중량% 이상, 특히 바람직하게는 50중량% 이상, 가장 바람직하게는 60중량% 이상)인 [1] 내지 [18] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0261] [20] 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 화합물의 합계 함유량이 모노머 혼합물 전량의 1중량% 이상(바람직하게는 3중량% 이상, 특히 바람직하게는 5중량% 이상)인 [1] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0262] [21] 비닐에테르기, 에폭시기 및 옥세타닐기에서 선택되는 양이온 중합성기를 1분자 중에 1개만 갖는 화합물의 함유량이 모노머 혼합물 전량의 30중량% 이하인 [1] 내지 [20] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0263] [22] 식 (2b-1)로 표시되는 화합물이며, 식 중의 X가 에스테르 결합, 또는 에스테르 결합을 포함하는 2가의 기인 화합물의 함유량이 모노머 혼합물 전량의 20중량% 이하(바람직하게는 18중량% 이하, 특히 바람직하게는 15중량% 이하, 가장 바람직하게는 10중량% 이하, 특히 바람직하게는 5중량% 이하)인 [1] 내지 [21] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물.
- [0264] [23] [1] 내지 [22] 중 어느 하나에 기재된 모노머 혼합물과 경화 촉매를 함유하는 경화성 조성물.
- [0265] [24] 증감제, 또는 증감제와 증감 보조제를 함유하는 [23]에 기재된 경화성 조성물.
- [0266] [25] 색재를 함유하는 [23] 또는 [24]에 기재된 경화성 조성물.
- [0267] [26] 분산제를 함유하는 [23] 내지 [25] 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물.
- [0268] [27] 자외선 경화형 잉크젯용 잉크인 [23] 내지 [26] 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물.
- [0269] [28] [23] 내지 [27] 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물의 경화물.
- [0270] [29] [28]에 기재된 경화물을 포함하는 성형물.
- [0271] [30] [23] 내지 [27] 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물을 잉크젯 방식으로 토출하고, 그 후, 토출된 경화성

조성물을 경화시키는 공정을 거쳐서, 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함하는 성형물을 얻는, 성형물의 제조 방법.

[0272] [31] 기재 표면에 [28]에 기재된 경화물을 구비한 구조물.

산업상 이용가능성

[0273] 본 발명의 모노머 혼합물에 경화 촉매를 배합해서 얻어지는 경화성 조성물은, 자외선을 조사하기 전에는 저점도로 도포성 혹은 토출성이 우수하고, 자외선을 조사함으로써, 산소나 수분의 존재 하에서도 빠르게 경화하여, 고경도이고, 내알칼리성이 우수하고, 폭넓은 기재에 대하여 우수한 밀착성을 갖는 경화물을 형성할 수 있다. 또한, 보존 안정성이 우수하다. 또한, 경화성이 우수하고, 약취의 발생을 현저하게 저감할 수 있다. 그 때문에, 자외선 경화형 잉크젯용 잉크로서 적합하게 사용할 수 있다.