



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월11일
(11) 등록번호 10-2715825
(24) 등록일자 2024년10월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/30 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 20/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 20/30 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7023677
- (22) 출원일자(국제) 2020년12월11일
심사청구일자 2023년10월13일
- (85) 번역문제출일자 2022년07월08일
- (65) 공개번호 10-2022-0117266
- (43) 공개일자 2022년08월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/046328
- (87) 국제공개번호 WO 2021/117880
국제공개일자 2021년06월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-225693 2019년12월13일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
J. Appl. Polym. Sci., 2002, 86, 1878-1885.
(2002.09.10.)*
J. Nanoparticle Res., 2013, 15, 1335.
(2012.12.04.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
케이제이 케미칼즈 가부시카이가이샤
일본국 1030023 도쿄도 츄오쿠 니혼바시혼쵸 3쵸메 3만 6고
- (72) 발명자
히라타 메이리
일본 도쿄도 츄오쿠 니혼바시혼쵸 3쵸메 3만 6고
케이제이 케미칼즈 가부시카이가이샤 혼샤 나이
고바야시 다이스케
일본 구마모토켄 야츠시로시 고우코쿠마치 1-3 케
이제이 케미칼즈 가부시카이가이샤 야츠시로고쵸 나
이
다케다 요시미
일본 구마모토켄 야츠시로시 고우코쿠마치 1-3 케
이제이 케미칼즈 가부시카이가이샤 야츠시로고쵸 나
이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이현준

(54) 발명의 명칭 **광중합 개시제**

(57) 요약

(과제) 병용 모노머와의 상용성이 높고, 악취나 블리드 아웃 문제를 억제하고, 또한 장파장 광선에 대한 감도가 높은 광중합 개시제를 제공하는 것을 과제로 한다.

(해결 수단) 분자내에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합과 하나 이상의 광중합 개시성 관능기를 갖는 광중합 개시제를 알아내어, 본 발명에 이른 것이다. 에틸렌성 불포화 결합으로서 아크릴아미드기, 아크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 말레이미드기 등에서 선택되는 1 종 이상을 바람직하게 사용할 수 있고, 광중합 개시성 관능기로써 특정한 구조를 갖는 벤조페논 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08F 20/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

분자내에 1 ~ 12 개의 에틸렌성 불포화 결합, 1 ~ 40 개의 우레탄기와 1 ~ 20 개의 광중합 개시성 관능기를 갖는 광중합 개시제로서, 광중합 개시성 관능기는 수소 인발형이며,

상기 광중합 개시성 관능기는, 4 개의 에스테르기가 직접 결합된 벤조페논 구조를 갖고, 상기 에스테르기의 카르보닐 탄소는 벤조페논 구조에 직접 결합하고,

상기 에틸렌성 불포화 결합은 (메트)아크릴아미드기, 아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 결합인 것을 특징으로 하는 광중합 개시제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

에틸렌성 불포화 결합으로서 (메트)아크릴아미드기를 하나 이상 갖는 것을 특징으로 하는 광중합 개시제.

청구항 3

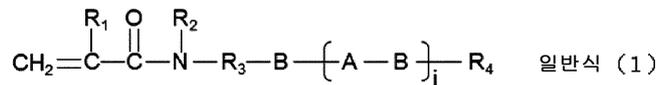
제 1 항에 있어서,

분자내, 분자간, 또는 분자내 및 분자간에서 생기는 수소 인발 반응에 의해 라디칼을 발생하는 광중합 개시성 관능기를 갖는 광중합 개시제.

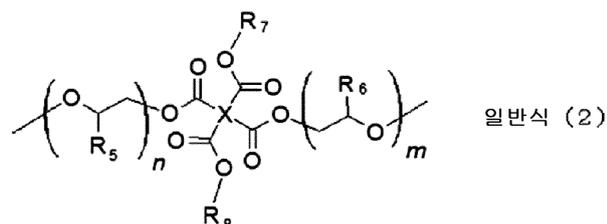
청구항 4

제 1 항에 있어서,

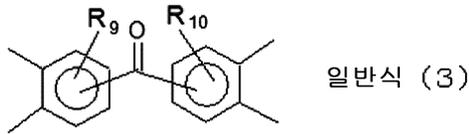
일반식 (1) 로 나타내는 광중합 개시제.



(식 중, R₁ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R₂ 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타내고, R₃ 은 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3 ~ 36 의 분기형의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타내고, R₄ 는 에틸렌성 불포화 결합으로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. 또, R_i 중의 에틸렌성 불포화 결합은 (메트)아크릴아미드기, 아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 결합이다. A 는 일반식 (2) 로 나타내는 벤조페논 유도체를 나타내고, B 는 1 ~ 20 개의 우레탄기를 갖는 2 가 이상의 유기를 나타내고, i 는 1 ~ 25 의 정수를 나타낸다.)



(식 중, R_5 와 R_6 은 각각 독립적으로 에테르기, 고리형 에테르기, 에스테르기 혹은 할로젠기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. R_7 과 R_8 은 각각 독립적으로 할로젠기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. X 는 일반식 (3) 으로 나타내는 4 개의 유기기를 나타낸다. n, m 은 각각 독립적으로 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)



(식 중, R_9, R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 3 ~ 8 의 분기형 알킬기를 나타낸다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 에 기재된 광중합 개시제는, 수평균 분자량이 1000 ~ 100000 인 것을 특징으로 하는 광중합 개시제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

파장 300 ~ 450 nm 의 광에 대한 중합 개시성을 갖는 광중합 개시제.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

파장 300 ~ 450 nm 의 광에 대한 중합 개시성을 갖는 광중합 개시제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제를 0.1 질량% 이상 함유하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 9

제 4 항에 기재된 광중합 개시제를 제조하는 방법으로서, (1) 분자 중에 1 ~ 12 개의 (메트)아크릴아미드기와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물과, (2) 분자 중에 1 ~ 20 개의 벤조페논 구조와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물과, (3) 분자 중에 2 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물을 반응시켜, (3) 의 반응성기는 (1) 및 (2) 의 반응성기와 유기 반응 혹은 무기 반응하는 것을 특징으로 하는 광중합 개시제의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제를 0.1 질량% 이상 함유하는 광경화성 코팅 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제를 0.1 질량% 이상 함유하는 광경화 잉크 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제를 0.1 질량% 이상 함유하는 광경화성 접착제 조성물.

물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제를 0.1 질량% 이상 함유하는 광경화성 입체 조형용 수지 조성물.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 및 그것을 함유하는 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자외선 (UV) 등의 활성 에너지선을 사용한 광경화 반응은, 일반적으로 광중합 개시제를 첨가한 조성물에 광조사함으로써 라디칼 (라디칼계) 이나 이온 (카티온계 또는 아ни온계) 을 발생시켜, 불포화기나 에폭시기 등을 갖는 원료를 중합시켜, 액체의 조성물을 단시간에 고형화 (경화) 하는 것이며, 도료나 코팅제, 점착제나 접착제, 엘라스토머계의 재료, 잉크젯 잉크, 실링용 재료나 봉지재, 치과 위생 재료, 광학 재료 등 폭넓은 분야에 사용되고 있다. 특히 임의의 장소나 형상으로 경화 가능한 점에서, 젤 네일 등의 손톱 화장료로서의 이용이나, 삼차원 광 조형용의 재료로서 3D 프린터에서의 활용이 확대되고 있다.

[0003] 그 중에서도 라디칼계 광중합 개시제를 사용한 광경화성 수지 조성물은 경화성이 높고, 범용의 단관능이나 다관능의 (메트)아크릴 모노머나 (메트)아크릴기를 도입한 올리고머나 폴리머 등을 조합함으로써, 폭넓은 물성을 실현할 수 있기 때문에 널리 사용되고 있다. 또, 최근에 있어서, UV 경화성 잉크나 도료 등의 보급에 따라, UV 경화 장치의 대형화와 함께, 300 nm 이하의 광선을 일절 낼 수 없는 등, 광원에 대한 안전성 강화에 대한 요구가 고조되어, 수은 프리 램프, LED 램프나 블랙 라이트 등의 광원이 제안되어 왔다. 그러나, 이들 광원의 주된 출력 광선은 365 nm (블랙 라이트), 375 nm (UV-LED) 와 405 nm (LED 램프) 이며, 광선의 안전성을 확보할 수 있었다고 해도, 범용의 광중합 개시제의 흡수 파장은 길어야 350 nm 전후로, 375 nm 이상의 흡수는 거의 볼 수 없고, 불완전 경화나 필요한 경화 시간이 길어, 불균일 경화에 의한 경화물의 물성을 만족할 수 없는 문제가 새롭게 발생하였다.

[0004] 라디칼계 광중합 개시제는, 광조사에 의해 라디칼 활성종을 발생하는 분자내 개열형과 수소 인발형을 들 수 있다. 분자내 개열형 광중합 개시제는 광중합의 개시 효율이 높지만, 열에 대한 안정성이 낮기 때문에, 개시제 및 그것을 배합한 수지 조성물의 보존 안정성에 문제가 있다. 또, 미반응의 개시제나 반응 (분자내 개열) 후의 잔기가 저분자 화합물로서 경화물 중에 잔존하고, 그것들이 경화물로부터 시간 경과적으로 블리드

아웃하기 때문에, 경화물의 물성 저하, 내구성 저하, 약취 발생 등의 원인이 되며, 특히 안전성에 대해 문제시 되고 있었다.

[0005] 후자의 수소 인발형 광중합 개시제는 벤조페논과 같은 디아릴케톤 구조를 갖고, 수소 공여체로부터 수소를 인발 하여, 라디칼 활성종을 발생하기 때문에, 반응 후의 잔기 문제를 개선할 수 있어, 최근, 주목도가 높아지고 있다. 그러나, 이 형태의 개시제는, 열에 대한 안정성이 높은 반면, 광중합 개시의 효율이 낮아, 첨가제로서 아민 등의 수소 공여체나 광 증감제, 경화 촉진제와 병용할 필요가 있고, 미반응의 첨가제나 반응 후의 잔기, 분해물 등도 저분자 화합물이며, 이들이 경화물 중 잔존함으로써, 마찬가지로 경화물의 물성 저하, 내구성의 저하, 약취의 발생 및 시간 경과적 착색 등의 문제가 발생될 수 있다.

[0006] 수소 인발형의 벤조페논류 광중합 개시제의 과제인 라디칼 활성종의 발생 효율을 향상시키기 위해, 특허문헌 1 은, 고감도의 광중합 개시제로서 분자 중에 다수의 과산에스테르 구조를 갖는 벤조페논 유도체를 합성하였다. 그러나, 과산에스테르 구조의 도입에 의해 감도를 높일 수 있었지만, 과산에스테르 구조 자체는 광이나 열에 의해 분해되기 쉬운 것이 알려져 있어, 광조사에 의한 중합 반응 후에 잔류물로서 저분자 화합물이 발생해 버리는 과제가 있었다.

[0007] 또, 특허문헌 2 는 광 활성 부분으로서 벤조페논기 및, 공개시제로서 작용하는 아민 관능기나 제 3 아미노기를 갖는 고분자 광 개시제를 제안하였다. 특허문헌 2 에 의하면 아미노기를 포함함으로써 산소에 의한 저해가 감소되어, 경화 속도가 향상될 수 있다. 그러나, 아민도 아미노기도 일반적으로 아민 냄새를 갖는 관능기로 서 인식되고, 또, 광조사에 의해 이들 관능기가 매우 착색하기 쉬운 것이 알려져 있다. 또한, 특허문헌 2 의 광중합 개시제는 고분자량이기 때문에, 낮은 이동성을 나타내고, 일반적으로 라디칼 생성의 효율도 광중합의 반응성(경화 속도)도 저하된다고 하는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-159827호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-500303호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 광조사에 의해 라디칼, 카티온, 또는 아ни온과 같은 성장 활성종을 발생하고, 광경화성 조성물을 경 화시키고 함께, 분자 중의 불포화 결합을 이용하여 광경화성 조성물의 구성 성분으로서 광경화 반응에 의해 경 화물에 삽입되는 것이 가능한 광경화성을 갖는 광중합 개시제를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 예의 연구를 거듭한 결과, 분자내에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합과 하나 이상의 광중합 개시성 관능기를 갖는 광중합 개시제가, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어 본 발명에 이르렀다. 그 광중합 개시제는, 광중합 개시성 관능기와 광중합성 관능기를 겸비하고, 또한, 파장 300 nm 이상의 장파장 광선에 대한 감도가 높아, 범용 모노머나 올리고머에 대해 양호한 용해성을 갖는다. 그 광중합 개시제는, 광경화성 수지의 구성 성분으로서 경화 후의 경화물의 일부가 되고, 또 성장 활성종 발생시에 저분자 분해물이 부생하지 않고, 저약취, 고안전성의 경화물을 취득할 수 있다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합으로서, (메트) 아크릴아미드기를 분자내에 하나 이상을 갖는 경우, 파장 360 nm 이상의 고안전성 광선에 대한 감도가 높고, 광 경화성이 좋고, 양호한 강도나 신도, 내구성, 내가수분해성을 갖는 경화물을 취득할 수 있다.

[0011] 즉, 본 발명은,

[0012] (1) 분자내에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합과 하나 이상의 광중합 개시성 관능기를 갖는 광중합 개시제,

[0013] (2) 에틸렌성 불포화 결합은 (메트)아크릴아미드기, (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에 테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 결

합인 상기 (1) 에 기재된 광중합 개시제,

[0014] (3) 에틸렌성 불포화 결합으로서 (메트)아크릴아미드기를 하나 이상 갖는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 광중합 개시제,

[0015] (4) 광조사에 의해 라디칼, 카티온, 아니온의 어느 1 종 이상의 성장 활성종을 발생하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제,

[0016] (5) 광조사에 의해 라디칼 및, 카티온 혹은 아니온의 성장 활성종을 발생하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제,

[0017] (6) 분자내 및/또는 분자간에서 생기는 수소 인발 반응에 의해 라디칼을 발생하는 광중합 개시성 관능기를 갖는 상기 (1) ~ (5) 의 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제,

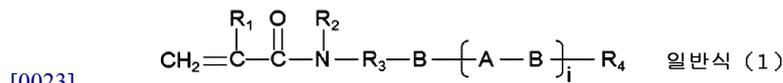
[0018] (7) 분자내의 광중합 개시성 관능기의 개수와 에틸렌성 불포화 결합의 개수의 비는 1/10 ~ 10/1 인 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ (6) 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제,

[0019] (8) 분자내에 광중합 개시성 관능기로서 하나 이상의 벤조페논 구조를 갖는 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제,

[0020] (9) 분자내에, 하나 이상의 우레탄 결합을 갖는 상기 (8) 에 기재된 광중합 개시제,

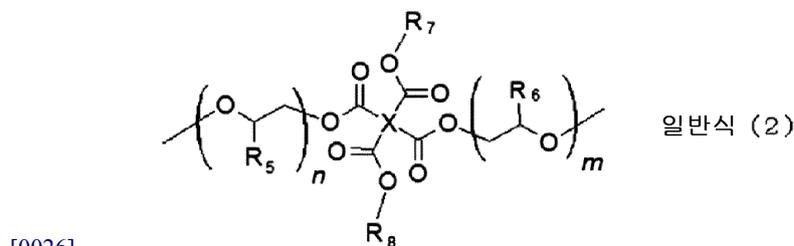
[0021] (10) 일반식 (1) 로 나타내는 상기 (1) ~ (9) 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제,

[0022] [화학식 1]



[0024] (식 중, R₁ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R₂ 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타내고, R₃ 은 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3 ~ 36 의 분기형의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타내고, R₄ 는 에틸렌성 불포화 결합으로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. 또, R₄ 중의 에틸렌성 불포화 결합은 (메트)아크릴아미드기, (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 결합이다. A 는 일반식 (2) 로 나타내는 벤조페논 유도체를 나타내고, B 는 우레탄기, 우레아기, 에스테르기, 아미드기 또는 이미드기를 갖는 2 가 이상의 유기기를 나타내고, i 는 1 ~ 25 의 정수를 나타낸다.)

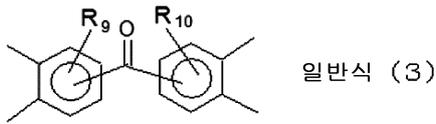
[0025] [화학식 2]



[0027] (식 중, R₅ 와 R₆ 은 각각 독립적으로 에테르기, 고리형 에테르기, 에스테르기 혹은 할로젠기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. R₇ 과 R₈ 은 각각 독립적으로 할로젠기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. X 는 일반식 (3) 으로 나타내는 4 가의 유기기를 나타낸다. n, m 은 각각 독립적으

로 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0028] [화학식 3]



[0030] (식 중, R₉, R₁₀ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 3 ~ 8 의 분기형 알킬기를 나타낸다.)

[0031] (11) 상기 일반식 (1) 에 기재된 광중합 개시제는, B 가 우레탄기를 1 개 이상 갖는 2 가 이상의 유기기로서, 수평균 분자량이 1000 ~ 100000 인 것을 특징으로 하는 상기 (10) 에 기재된 광중합 개시제,

[0032] (12) 파장 300 ~ 450 nm 의 광에 대한 중합 개시성을 갖는 상기 (1) ~ (11) 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제,

[0033] (13) 상기 (1) ~ (12) 중 어느 한 항에 기재된 광중합 개시제를 함유하는 광경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 의하면, 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제는, 광조사에 의해 성장 활성종을 발생하고, 광경화성 수지 조성물을 경화시킴과 함께, 그 광중합 개시제도 광경화 반응에 의해 경화물 중에 구성 성분으로서 삼입되고, 저약취 또한 고안전성의 경화물을 취득할 수 있다. 또, 본 발명의 광중합 개시제는 불포화 결합으로서 (메트)아크릴아미드를 사용한 경우, 파장 300 nm 이상의 장파장 광선에 대한 감도가 향상되고, 범용 모노머나 올리고머에 대한 용해성이 개선되고, 또한 얻어지는 경화물의 강도, 신도나 내구성, 내가수분해성 등도 양호하였다.

이들 특이 효과는, 평면 구조 단위를 갖는 저극성의 광중합 개시 기능을 갖는 관능기와, 고극성 또한 불포화 결합을 갖는 (메트)아크릴아미드기와와의 콜라보레이션에 의한 것으로 발명자들은 추측하고 있다. 많은 광중합 개시 기능을 갖는 관능기는 방향족의 평면 구조 단위를 갖고, 또한 전자 흡인성을 나타내는 것이 많다. 거기에 강력한 전자 공여성의 아미드기를 도입함으로써 전자의 공역 영역이 확대되어, 장파장 광선에 대한 흡수 감도가 높아져, 경화성도 향상되었다고 생각하고 있다.

[0035] 특히, 본 발명의 일 실시형태인, 분자내에 하나 이상의 (메트)아크릴아미드기와 하나 이상의 우레탄 결합을 갖는 벤조페논 유도체를 함유하는 광중합 개시제는, 우수한 광중합 개시 기능과 광경화성을 갖기 때문에, 경화성을 향상시키는 아민계 수소 공여체나 티오크산관계 증감제 등의 병용은 불필요하다. 이는, 우레탄기가 벤조페논테트라에스테르 구조 근방에 있는 것 및/또는 분자내에 (메트)아크릴아미드기를 포함함으로써, 광중합 개시제의 분자내 및/또는 분자간에 있어서의 효율적인 수소 인발이 실현 가능하게 되어 있기 때문으로 발명자들은 추측하고 있다. 또한, 벤조페논테트라에스테르 구조의 근방에 우레탄 결합을 갖는 경우, 파장 360 nm 이상의 장파장 광선으로부터 파장 450 nm 정도의 가시광에 대한 감도가 향상되어, 특별한 광조사 장치를 사용하지 않아도 광중합 개시제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하에, 본 실시형태를 상세하게 설명한다.

[0037] 본 개시의 광중합 개시제는, 분자내에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합과 하나 이상의 광중합 개시성 관능기를 갖는다. 또, 장파장 광선에 대한 광중합 개시성과 광경화성을 향상시키는 관점, 및 광중합 개시 후에 확실하게 공유 결합을 개재하여 경화물 중에 들어가게 할 수 있는 관점에서, 분자내의 에틸렌성 불포화 결합을 두 개 이상 갖는 것이 바람직하다. 또한, 분자내의 에틸렌성 불포화 결합과 광중합 개시성 관능기의 개수의 비는 1/10 ~ 10/1 인 것이 바람직하고, 1/8 ~ 8/1 이 보다 바람직하고, 1/5 ~ 5/1 이 특히 바람직하다. 이 개수의 비는 0.1 (1/10) 미만인 경우, 광중합 개시제가 광중합 반응 (경화) 종료해도, 공유 결합을 개재하여 경화물 중에 구조 단위로서 고정되지 않고, 그 결과, 광중합 개시제의 분자량에 따라 다르기도 하지만, 저분자량의 광중합 개시제가 프리의 저분자로서 경화물 중에 존재하고, 경화물의 약취 문제나 시간 경과적 착색하기 쉬운 문제를 충분히 해결할 수 없을 우려가 있다. 한편, 이 개수의 비는 10.0 (10/1) 을 초과하는 경우, 광경화성 수지 조성물 중의 광중합 개시제의 함유량에 따라 다르기도 하지만, 광경화성 수지 조성물의 광중합 속

도가 현저하게 향상되고, 중합열에 의해 온도가 급격하게 상승하여, 플라스틱 기재용의 점착제, 접착제, 광학 부재용 봉지재로도, 젤 네일 등의 손톱용 화장료로도, 사용되기 어려운 결점이 있다.

[0038] 본 개시의 광중합 개시제가 갖는 에틸렌성 불포화 결합은, (메트)아크릴아미드기, (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 메틸비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 결합이다. 또, 광중합 개시제가 에틸렌성 불포화 결합을 두 개 이상 갖는 경우, 그것들은 동일해도, 달라도 된다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합으로서 (메트)아크릴아미드기를 적어도 하나 갖는 것이 바람직하다. 라디칼계 광중합 개시제에 있어서는, (메트)아크릴아미드기의 함유에 의해 광의 흡수 파장이 장파장 측으로 시프트하고, 고에너지로 위험성이 높은 단파장 광선을 사용하지 않아도 되기 때문에 광경화 반응의 안전성이 높아지고, 또, (메트)아크릴아미드기의 중합성이 높기 때문에, 그것을 함유하는 수지 조성물의 광경화성이 높아진다. 카티온계 광중합 개시제와 아니온계 광중합 개시제에 있어서는, (메트)아크릴아미드기가 산성 조건하에서도, 염기성 조건하에서도, 우수한 내가수분해성을 갖기 때문에 경화 전의 조성물의 안정성도 경화 후의 경화물의 내구성도 양호해진다.

[0039] 광중합 개시제에 있어서, 광조사에 의해 성장 활성중으로서 라디칼을 발생시키는 것은 광 라디칼 중합 개시제, 광조사에 의해 성장 활성중으로서 산(카티온)을 발생시키는 것은 광 카티온 중합 개시제, 광조사에 의해 성장 활성중으로서 염기(아니온)를 발생시키는 것은 광 아니온 중합 개시제이다. 본 개시의 광중합 개시제에 사용되는 광중합 개시성 관능기는 광조사에 의해 라디칼, 카티온, 아니온의 어느 1 종 이상의 성장 활성중을 발생시키는 것이다. 또, 같은 파장의 광에 대해, 상이한 종의 성장 활성중을 발생시키는 것이나, 상이한 파장의 광에 대해, 같은 종 또는 상이한 종의 성장 활성중을 발생시키는 것이 있다. 그 중에서도, 라디칼계는 오래전부터 범용되었기 때문에, 성장 활성중으로서 라디칼을 발생시키는 것이 바람직하다. 또한, 라디칼계에 특유의 산소에 의한 중합 저해를 개선할 수 있는 관점에서, 라디칼과 카티온을 동시 발생하는 것, 또는, 라디칼과 아니온을 동시 발생하는 하이브리드식의 것이 보다 바람직하다. 본 개시의 광중합 개시제는 열중합 개시제를 병용하는 듀얼식으로 사용할 수도 있다. 광중합과 열중합은 동시에 혹은 전후 임의의 순서로도 실시할 수 있지만, 광중합은 속도가 빠른 반면 잔존 모노머가 많기 때문에, 먼저 광중합을 실시하고, 그 후 열중합에 의해 중합 반응이나 가교 반응을 완결시키는 것이 바람직하다.

[0040] 본 개시의 광중합 개시제에 사용되는 광 라디칼 중합 개시성 관능기는, 광조사에 의해 활성 라디칼을 발생시키는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 광 흡수 후 분자내 개열에 의해 라디칼을 발생하는 분자내 개열형, 수소나 전자의 주고받음에 의해 라디칼을 발생하는 수소 인발형과 전자 공여형의 광 라디칼 중합 개시성 관능기를 들 수 있다. 또, 광중합 반응 후, 경화물 중에 공유 결합을 개재하여 구조 단위로서 존재할 수 있는 관점 및 공업적으로 입수, 제조하기 쉬운 관점에서, 광중합 개시제는 수소 인발형 광 라디칼 중합 개시성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이들 광중합 개시성 관능기는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0041] 본 개시의 광중합 개시제에 사용되는 광 라디칼 중합 개시성 관능기가 분자내 개열형의 광중합 개시성 관능기로서, 벤조인 유도체, 벤질케탈, α -하이드록시아세토페논, α -아미노아세토페논, 아실포스핀옥사이드, 티타노센류와 α -아실옥심형을 들 수 있다. 이들 광중합 개시성 관능기는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0042] 본 개시의 광중합 개시제에 사용되는 광 라디칼 중합 개시성 관능기는, 수소 인발형의 광중합 개시성 관능기로서 벤조페논, 알킬디아미노벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드 등의 디아릴케톤 골격을 갖는 벤조페논 유도체, 2-하이드록시티오키산톤 등의 티오키산톤 골격을 갖는 티오키산톤 유도체를 들 수 있다. 또, 높은 광중합 개시성과 양호한 내착색성을 양립할 수 있는 관점에서, 벤조페논 유도체가 바람직하다. 이들 광중합 개시성 관능기는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0043] 본 개시의 광중합 개시제에 사용되는 광 카티온 중합 개시성 관능기는, 광의 조사에 의해 산(카티온)을 생성하고, 이들 산에 의해 본 개시의 광중합 개시제가 갖는 에틸렌성 불포화 결합, 예를 들어, 비닐에테르기의 이중 결합 등이 개열하고, 중합한다. 또, 이들 산에 의해 에폭시나 옥세탄기도 개열시킬 수 있고, 이들 관능기를 함유하는 화합물이 광경화성 수지 조성물의 구성 성분으로서 병용되는 경우, 광중합 개시제에 의한 광 카티온 중합의 개시나, 광 라디칼 중합과 광 카티온 중합의 동시 진행을 실시할 수 있다. 광 카티온 중합 개시성 관능기로서, 디아조늄염, 요오도늄염, 트리알킬술포늄염 등의 술포늄염, 포스포늄염 등의 오늄염계의 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0044] 본 개시의 광중합 개시제에 사용되는 광 아니온 중합 개시성 관능기는, 광의 조사에 의해, 염기(아니온)를 생

성하고, 이들 염기에 의해 본 개시의 광중합 개시제가 갖는 에틸렌성 불포화 결합, 예를 들어, 비닐기 등의 중합을 촉진한다. 또, 이들 염기에 의해 에폭시거나 티올기의 광중합 반응이나 실란올의 축합 반응을 개시, 촉진시킬 수 있어, 이들 관능기를 함유하는 화합물이 광경화성 수지 조성물의 구성 성분으로서 병용되는 경우, 광중합 개시제에 의한 광 아니온 중합의 개시나, 광 라디칼 중합과 광 아니온 중합의 동시 진행을 실시할 수 있다. 광 아니온 중합 개시성 관능기로서, o-니트로벤질카르바메이트 유도체, o-아실옥실 유도체, o-카르바모일옥심아미딘 유도체, 카르바민산염, 알킬구아니듐염, 구아니듐염 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0045] 본 개시의 광중합 개시제에 각종 광중합성 관능기를 도입하는 방법은 특별히 한정하지 않지만, 예를 들어, 범용의 수산기를 갖는 광중합 개시제와 불포화 결합을 갖는 카르복실산이나 에폭시, 이소시아네이트, 알코올 등과의 반응이나, 범용의 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 불포화 결합을 갖는 카르복실산에 의한 중화 반응이나 불포화 결합을 갖는 4 급화제에 의한 4 급화 반응 등을 들 수 있다. 또, 원료인, 각종 광중합성 관능기 및 불포화 결합을 갖는 각종 반응성 화합물의 구조, 분자량을 적절히 선정, 조합함으로써, 광중합 개시제의 극성, 용해성, 분자량 등을 임의로 조정할 수 있다.

[0046] 본 개시의 광중합 개시제는, 상기 각종 원료 (광중합 개시제나 광중합 개시성 관능기를 갖는 화합물, 불포화 결합을 갖는 각종 반응성 화합물 등) 를 사용하여 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 그 제조 방법은 한정되지 않지만, 예를 들어, (1) 수산기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 카르복실산이나 산 무수물, 카르복실산할로겐화물, 에폭시 화합물과 반응시켜, 에스테르 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (2) 수산기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 알코올과 반응시켜, 에테르 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (3) 수산기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 이소시아네이트와 반응시켜, 우레탄 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (4) 수산기를 갖는 광중합 개시제와 복수의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물과 반응시켜, 마이클 부가체 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (5) 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 카르복실산이나 산 무수물, 카르복실산할로겐화물과 반응시켜, 아마이드 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (6) 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 에폭시 화합물과 반응시켜, 아미노기와 수산기를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (7) 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 이소시아네이트와 반응시켜, 우레아 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (8) 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 복수의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물과 반응시켜, 마이클 부가체 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (9) 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 에스테르 화합물과 반응시켜, 아마이드 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (10) 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 카르복실산, 술폰산 등의 유기산과 중화반응시켜, 중화염 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; (11) 제 3 급 아민의 아미노기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 4 급화제와 반응시켜, 제 4 급 염 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법 ; 그리고 (12) 카르복실기, 술폰기 등의 유기산 관능기, 티올기, 페놀기, 옥사졸린기 등의 반응성기를 갖는 광중합 개시제와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는, 이들 반응성기와 반응할 수 있는 화합물과 반응시켜, 다양한 구조를 갖는 광중합 개시제를 얻는 방법을 들 수 있다.

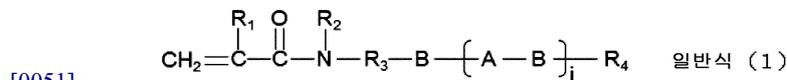
[0047] 본 개시의 광중합 개시제의 분자량은, 상기 각 원료의 분자량을 조합함으로써 임의로 조정할 수 있지만, 수평균으로 200 ~ 100000 이 바람직하다. 수평균 분자량이 200 이상이면, 1 분자의 광중합 개시제가 1 개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 가능하고, 또, 수평균 분자량이 100000 이하이면, 얻어지는 광중합 개시제의 극성 (친수성과 소수성의 밸런스) 을 조정하기 쉽고, 광경화성 수지 조성물에 사용하는 각 성분에 대한 용해성이 높고, 광중합 개시제를 용해한 조성물의 점도를 도포, 분사, 압출 등의 각종 작업에 적합한 범위 내로 제어하는 것이 가능해져, 광경화성 수지 조성물의 투명성도 확보할 수 있다. 또한, 본 발명의 광중합 개시제는 분자량에 따라, 저분자량의 모노머 타입 (수평균 분자량이 200 ~ 1000 미만), 중분자량의 올리고머 타입 광중합 개시제 (수평균 분자량이 1,000 ~ 10000 미만) 와 고분자량의 폴리머 타입 (수평균 분자량이 10000 ~ 100000) 으로 분류할 수 있다. 모노머 타입의 광중합 개시제는 주로 광중합 개시 관능기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이며, 올리고머 타입의 광중합 개시제는 주로 폴리에스테르 골격, 폴리에테르 골격, 폴리카보네이트 골격, 폴리올레핀 골격, 폴리아크릴 골격에서 선택되는 1 종 이상의 골격, 광중합 개시 관능기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이며, 또 폴리머 타입의 광중합 개시제는 주로 폴리카보네이트 골격, 폴리올레핀 골격, 폴리아크릴 골격에서 선택되는 1 종 이상의 골격, 광중합 개시 관능기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖고, 또한 이들 성분이 반복하여 함유되는 것이다. 그 중에서도, 올리고머 타입의 광중합 개시제는, 광경화성 수지 조성물에 사용되는 각종 범용인 유기 용매, 라디칼계, 카티온계와 아니온계 중합성 모노머와 중합성 올리고머에 대한 용해성이 좋고, 광경화성 수지 조성물의 점도를 적절히 조정할 수 있고, 우수한 작업성을 가지면서,

광에 대한 중합 개시성, 특히 300 ~ 450 nm 의 장파장 광선에 대한 감도가 높기 때문에, 특히 바람직하다.

[0048] 본 개시의 광중합 개시제가 수소 인발형의 광 라디칼 중합 개시성 관능기를 갖는 경우, 수소 공여기가 될 수 있는 관능기를 분자내에 갖는 것이 바람직하다. 수소 공여기가 될 수 있는 관능기로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아미드기, 우레탄기, 우레아기, 수산기, 티올기, 카르복실산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내착색성이 우수한 우레탄기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 수소 공여기가 될 수 있는 관능기는 광중합 개시성 관능기에 직접 결합하고 있어도 되고, 그 밖의 관능기를 개재하여 결합하는 것은, 수소 인발은 분자간이어도 분자내여도 할 수 있고, 파장 360 nm 로부터의 고안전성의 장파장 광에 대해서도 충분한 중합 개시성을 나타내기 때문에 특히 바람직하다.

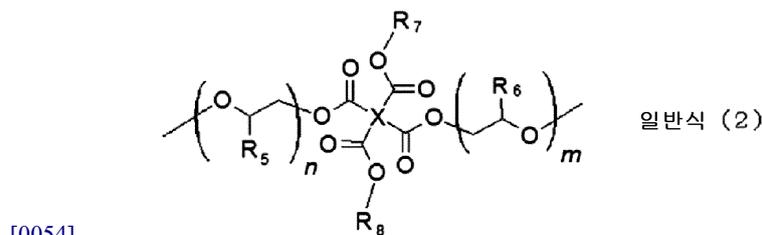
[0049] 본 개시의 광중합 개시제는, 분자내에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합과 하나 이상의 광중합 개시성 관능기를 가지면, 그 구조는 특별히 한정되지 않지만, 일반식 (1) 로 나타내는 (메트)아크릴아미드기를 갖는 벤조페논 유도체는, 광중합 개시성, 광경화성, 광경화성 수지 조성물을 구성하는 다른 성분과의 용해성, 및 얻어지는 광경화물의 성능을 용이하게 조정할 수 있어, 특히 바람직하다.

[0050] [화학식 4]



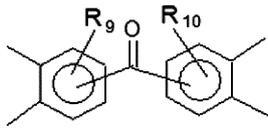
[0052] (식 중, R₁ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R₂ 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타내고, R₃ 은 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 36 의 분기형의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타내고, R₄ 는 에틸렌성 불포화 결합으로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. 또, R₄ 중의 에틸렌성 불포화 결합은 (메트)아크릴아미드기, (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 결합이다. A 는 일반식 (2) 로 나타내는 벤조페논 유도체를 나타내고, B 는 우레탄기, 우레아기, 에스테르기, 아미드기 또는 이미드기를 갖는 2 가 이상의 유기기를 나타내고, i 는 1 ~ 25 의 정수를 나타낸다.)

[0053] [화학식 5]



[0055] (식 중, R₅ 와 R₆ 은 각각 독립적으로 에테르기, 고리형 에테르기, 에스테르기 혹은 할로젠기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. R₇ 과 R₈ 은 각각 독립적으로 할로젠기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소를 나타낸다. X 는 일반식 (3) 으로 나타내는 4 가의 유기기를 나타낸다. n, m 은 각각 독립적으로 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0056] [화학식 6]



일반식 (3)

[0057]

[0058]

(식 중, R₉, R₁₀ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 3 ~ 8 의 분기형 알킬기를 나타낸다.)

[0059]

상기 일반식 (1) 로 나타내는 (메트)아크릴아미드기를 갖는 벤조페논 유도체의 제조 방법은, 본 개시 소정의 목적 화합물을 취득할 수 있으면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, (1) 분자 중에 1 개 이상의 (메트)아크릴아미드기와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물과, (2) 분자 중에 1 개 이상의 벤조페논 유도체와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물과, (3) 분자 중에 2 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻는 것이 가능하다. 본 개시에 있어서의 반응성기란, 수산기, 티올기, 아민기, 아미노기, 카르복실산, 산 무수물, 술폰산, 이소시아네이트, 옥사졸린기, 카르보디이미드기, 글리시딜기, 할로젠기, 에틸렌성 불포화기, 4 급화제, 유기나 무기의 산과 염기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이다. 또, (3) 의 반응성기는 (1) 및 (2) 의 반응성과 유기 반응 혹은 무기 반응 (중화 등) 할 수 있다. 결과적으로, (3) 은 (1) 과 (2) 의 연결 부분이 되어, (메트)아크릴아미드기를 갖는 벤조페논 유도체가 취득된다.

[0060]

상기 (2) 분자 중에 1 개 이상의 벤조페논 유도체와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물은, 예를 들어, 반응성기로서 2 개 이상의 수산기를 갖는 화합물 (벤조페논 유도체를 갖는 폴리올) 인 경우, 그 제조 방법으로는 예를 들어 하기 방법을 들 수 있다. 또한, 벤조페논 유도체를 갖는 폴리올의 제조 방법은 하기 방법으로 한정하는 경우는 없다. 예를 들어, 벤조페논기를 갖는 카르복실산과 에폭시기 함유 화합물과 수산기 함유 화합물과의 일괄 또는 축차 반응이나 벤조페논기를 갖는 카르복실산 무수물과 에폭시기 함유 화합물과 수산기 함유 화합물과의 일괄 또는 축차 반응으로 얻을 수 있다. 제조는 공지된 조건에 준해 실시할 수 있다. 원료는 일괄 주입이어도 하나 이상의 원료의 적하 주입이어도 되고, 반응 온도는 실온으로부터 90 ℃ 인 것이 바람직하다. 필요에 따라, 용제, 촉매, 그 외 첨가제를 사용해도 된다. 원료 및 생성물이 갖는 벤조페논기나 벤조페논기 유도체의 광조사에 의한 성장 활성종의 발생을 억제하기 위해서, 그것들을 흡수하는 파장의 광을 차단한 환경하에서 반응하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 차광하, 또는 자외선을 주로 흡수하는 경우에는, 자외선을 조사하지 않는 형광등 아래나 적색의 암실용 세이프 라이트 아래 등에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다.

[0061]

벤조페논기를 갖는 카르복실산 또는 카르복실산 무수물로는, 예를 들어, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3-(3,4-카르복시벤조일)-1,2-벤젠디카르복실산, 3,3'-카르보닐비스(1,2-벤젠디카르복실산), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 4,4'-카르보닐비스(1,3-이소벤조푸란디온) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물이 바람직하다. 벤조페논기를 갖는 카르복실산 또는 카르복실산 무수물은, 1 종을 단독, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0062]

에폭시기 함유 화합물로는, 에테르기, 고리형 에테르기, 에스테르기 혹은 할로젠기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소기를 갖는 에폭시를 들 수 있고, 예를 들어, 1,2-부틸렌옥사이드, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시테트라데칸, 1,2-에폭시헥사데칸, 2-(2-메틸프로필)옥시란, 2-(2,5-디메틸헥실)옥시란, 2-(5,7-디에틸옥틸)옥시란, 2-에톡시옥시란, 2-[2-(2-메톡시)에톡시]에톡시]옥시란, 부틸글리시딜에테르, 글리시딜페닐에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 도데실글리시딜에테르, 트리데실글리시딜에테르, 테트라데실글리시딜에테르, 2-[(부톡시)메톡시]메틸]옥시란, 1,2-에폭시시클로헥산, 2-(2-페닐부틸)옥시란, 2-(2-시클로프로필프로필)옥시란, 옥시란-2-에탄올, 1,2-에폭시-4-부틸-4-옥탄올, 옥시란-2-펜탄올, 1-(2-옥시라닐)-2-프로판, 5-하이드록시-1-(2-옥시라닐)-2-펜타논, 3-메틸-4-(2-옥시라닐)-2-부타논, 옥시란-2-카르복실산메틸, 4-(옥시란-2-일)부탄산메틸, 1-(옥시란-2-일)프로판-2-온, 3-(옥시란-2-일)-2-옥소프로판산메틸, 네오데칸산옥시라닐메틸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 얻어지는 벤조페논 유도체를 갖는 폴리올의 용해성이 양호한 1,2-부틸렌옥사이드, 부틸글리시딜에테르, 글리시딜페닐에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 도데실글리시딜에테르, 트리데실글리시딜에테르, 테트라데실글리시딜에테르, 2-[(부톡시)메톡시]메틸]옥시란, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시테트라데칸, 1,2-에폭시헥사데칸이

바람직하다. 에폭시기 함유 화합물은, 1 종을 단독, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0063] 수산기 함유 화합물은 분자내에 1 개의 수산기를 갖는 모노올과 2 개 이상의 수산기를 갖는 폴리올의 양방을 사용할 수 있다. 모노올은 분자내에 1 개의 수산기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 할로겐기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소기를 갖는 모노올을 들 수 있다. 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 노르말프로판올, 이소프로판올, 노르말부탄올, sec-부탄올, ter-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 데카놀, 라우릴알코올, 스테아릴알코올, 시클로헥산올, 시클로헥산메탄올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리플루오로에탄올, 테트라플루오로프로판올 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, 메탄올, 에탄올, 노르말프로판올, 이소프로판올, 노르말부탄올, sec-부탄올, ter-부탄올이 바람직하다. 수산기 함유 화합물은, 1 종을 단독, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0064] 폴리올은 분자내에 2 개 이상의 수산기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 할로겐기로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 24 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 24 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 24 의 분기형의 알킬기 혹은 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 24 의 방향족 탄화수소기를 갖는 디올을 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,24-테트라코산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3,3-디메틸올헵탄, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헵탄디올, 2,7-노르보르난디올 등을 들 수 있다.

[0065] 상기 (2) 분자 중에 1 개 이상의 벤조페논 유도체와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물을 제조할 때에는 용매를 사용해도 된다. 용매로서 유기 용제를 사용하는 경우, 예로서 톨루엔, 자일렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 염화메틸렌, N,N'-디메틸포름아미드, 3-메톡시-N,N'-디메틸프로피온아미드, 3-부톡시-N,N'-디메틸프로피온아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 등을 들 수 있다. 용매로서 원료 및 생성물과 반응하지 않는 중합성 (광 또는 열에 의한 라디칼계, 카티온계 혹은 아니온계 중합) 화합물을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 사슬형 및/또는 고리형 탄화수소기 (탄소수 1 ~ 22) 혹은 알콕시기 (탄소수 1 ~ 22) 를 치환기로서 도입한 각종 (메트)아크릴산에스테르, 각종 N-치환 (메트)아크릴아미드와 N,N-디 치환 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로일모르폴린 등을 들 수 있다.

[0066] 상기 (2) 분자 중에 1 개 이상의 벤조페논 유도체와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물을 제조할 때에 사용되는 반응 촉매로서, 예를 들어, 제 4 급 암모늄염, 제 4 급 포스포늄염, 제 3 급 포스핀 유도체, 제 3 급 아민 유도체, 유기 금속 화합물 등을 들 수 있다. 제 4 급 암모늄염으로는, 예를 들어, 테트라부틸암모늄브로마이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 등을 들 수 있다. 제 4 급 포스포늄염으로는, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드 등을 들 수 있다. 제 3 급 포스핀으로는, 예를 들어, 트리페닐포스핀, 트리벤질포스핀, 트리톨릴포스핀 등의 트리아릴포스핀, 트리시클로헥실포스핀 등의 트리시클로알킬포스핀, 트리에틸포스핀, 트리프로필포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀 등 트리아킬포스핀 등을 들 수 있다. 제 3 급 아민으로는, 예를 들어, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 트리아릴아민, 디메틸벤질아민, 디에틸벤질아민 등의 디알킬아릴아민, 트리에탄올아민 등을 들 수 있다. 유기 금속 화합물로는, 에폭시기의 개환 반응에 사용되는 촉매이면 모두 사용할 수 있고, 예를 들어, 아연, 주석, 납, 지르코늄, 비스무트, 코발트, 망간, 철 등의 금속과 옥텐산, 나프텐산 등의 유기산과의 금속염 등, 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 주석2-에틸헥사노에이트, 디부틸주석디아세틸아세토네이트, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 티탄아세틸아세토네이트, 아세틸아세톤알루미늄, 아세틸아세톤코발트, 아세틸아세톤철, 아세틸아세톤구리, 아세틸아세톤아연의 금속 킬레이트 화합물 등, 알킬포스폰산의 칼륨 혹은 나트륨염 등, 탄소수 8 ~ 20 의 지방산의 나트륨, 칼륨염 등을 들 수 있다. 또, 이들은 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 촉매 효과가 높은 제 4 급 암모늄염, 제 4 급 포스포늄염, 제 3 급 포스핀 유도체, 주석계, 지르코늄계, 철계의 유기 금속 화합물이 보다 바람직하다.

[0067] 상기 반응 촉매 사용량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 각 원료의 전체 질량에 대해 질량비로 0.001 ~ 5.0 % 인 것이 바람직하다. 0.001 % 이상이면, 반응을 신속하게 진행할 수 있고, 5.0 % 이하의 경우, 촉매에

의한 착색을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한 0.01 ~ 1.0 % 인 것이 보다 바람직하다.

- [0068] 상기 (1) 분자 중에 1 개 이상의 (메트)아크릴아미드기와 1 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 분자내에 1 개 이상의 (메트)아크릴아미드기를 갖고, 또 수산기, 아미노기, 카르복실기에서 선택되는 어느 1 종 이상의 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0069] 수산기를 갖는 (메트)아크릴아미드기 함유 화합물은, 하나 이상의 (메트)아크릴아미드기와 하나 이상의 수산기를 갖는 화합물이면 사용할 수 있다. 예를 들어, N-하이드록시메틸(메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, N-하이드록시프로필(메트)아크릴아미드 등의 N-하이드록시알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드, N-메틸하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, N-에틸하이드록시프로필(메트)아크릴아미드 등의 N-알킬 (탄소수 1 ~ 22) 하이드록시알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드, N,N-디하이드록시메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디하이드록시에틸(메트)아크릴아미드 등의 N,N-디하이드록시알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 특히, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드가, 고굴절률 (1.502) 을 갖기 때문에 우수한 투명성을 제공할 수 있고, 피부 자극성 (PII = 0) 이 낮기 때문에 안전성이 높아서 취급하기 쉽고, 또 고순도의 공업품을 쉽게 입수할 수 있기 때문에 바람직하다. 이들 수산기를 갖는 (메트)아크릴아미드기 함유 화합물은 1 종을 단독으로도, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0070] 아미노기를 갖는 (메트)아크릴아미드기 함유 화합물로는, 하나 이상의 (메트)아크릴아미드기와 하나 이상의 아미노기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, N-아미노알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드, N-아미노알킬 (탄소수 1 ~ 22) -N-알킬(탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드, N,N-디아미노알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들 아미노기를 갖는 (메트)아크릴아미드는 1 종을 단독으로도, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0071] 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴아미드기 함유 화합물로는, 하나 이상의 (메트)아크릴아미드기와 하나 이상의 아미노기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, N-카르복시알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드, N-카르복시알킬 (탄소수 1 ~ 22) -N-알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드, N,N-디카르복시알킬 (탄소수 1 ~ 22) (메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴아미드는 1 종을 단독으로도, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 (3) 분자 중에 2 개 이상 반응성기를 갖는 화합물은, 상기 (1) 및 (2) 와 반응할 수 있는 화합물이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 화합물이 갖는 반응성기는, 상기 (1) 및 (2) 의 반응성기에 따라 적절히 선정할 수 있다. 또, 상기 일반식 (1) 에 기재된 B 는 우레탄기, 우레아기, 에스테르기, 아미드기 또는 이미드기를 갖는 2 가 이상의 유기기인 것이 바람직한 관점에서, 그 화합물이 갖는 반응성기는, 이소시아네이트기, 아민기, 아미노기, 카르복실산기인 것이 바람직하다. 이들 반응성기와 상기 (1) 및 (2) 의 반응성기인 수산기, 아민기, 카르복실산 무수물 등과 반응함으로써, 본 개시의 광중합 개시제의 분자내에 수소 공여 관능기로서 우레탄기, 우레아기, 에스테르기, 아미드기 또는 이미드기를 도입할 수 있고, 광중합 개시성이 향상된다.
- [0073] 상기 (1), (2) 와 (3) 을 반응하여 얻어지는 광중합 개시제는, 벤조페논기에 에스테르기가 직접 결합되는 구조를 갖는 경우, 벤조페논기의 광중합 개시성이 향상되기 때문에, 바람직하다. 동일한 관점에서, 일반식 (2) 에 나타내는 벤조페논테트라에스테르 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 명확한 메커니즘은 불분명하지만, 벤조페논기, 벤조페논기에 직접 결합하고 있는 4 개의 에스테르기 및 우레탄 결합을 동일 분자내에 모두 함유하는 경우, 분자간 및/또는 분자내에 있어서의 이들 관능기의 상호 작용에 의해, 광중합 개시성이 높아짐과 동시에, 360 nm 이상의 파장을 갖는 장파장 광선에 대한 감도도 향상되어 특히 바람직하다. 또한, 이와 같은 구조를 갖는 광중합 개시제는, 광경화성 수지 조성물 중에 병용하는 모노머나 올리고머, 유기 용제 등에 대한 용해성이 높고, 광경화성 수지 조성물의 점도를 목적 용도에 따라 적절히 조정할 수 있어, 광경화 후 내착색성이 좋은 경화물을 취득할 수 있다.
- [0074] 상기 (3) 분자 중에 2 개 이상의 반응성기를 갖는 화합물은, 반응성기로서 2 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 경우에는, 범용의 폴리이소시아네이트여도, 범용의 폴리이소시아네이트와 폴리올을 반응하여 얻어지는, 폴리올 골격을 갖는 폴리이소시아네이트여도 된다.
- [0075] 범용의 폴리이소시아네이트는, 분자내에 두 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이며, 구체적으로는, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,2-프로필렌디이소시아네이트, 1,2-부틸렌디이소시아네이트, 2,3-부틸렌디이소시아네이트, 1,3-부틸렌

다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 폴리소시아네이트, 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4-디페닐메탄다이소시아네이트, 1,3-자일릴렌다이소시아네이트, 1,4-자일릴렌다이소시아네이트 등의 방향족 폴리소시아네이트, 시클로헥센렌 다이소시아네이트, 시클로헥실렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 1,3-수소 첨가 자일릴렌다이소시아네이트, 1,4-수소 첨가 자일릴렌다이소시아네이트, 2,5-노르보르난 다이소시아네이트, 2,6-노르보르난다이소시아네이트 등의 지환식 폴리소시아네이트, 또는, 이들 폴리소시아네이트의 어덕트 타입, 이소시아누레이트 타입, 뷰렛 타입 등의 다량체를 들 수 있다. 이들 폴리소시아네이트는 1 종류 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상 병용해도 된다.

[0076] 폴리올 골격을 갖는 폴리소시아네이트의 합성에 사용되는 폴리올은, 분자내에 2 개 이상의 수산기를 갖는 화합물이면 된다. 예를 들어, 분자 중에 2 개 이상의 수산기를 갖는 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리올레핀폴리올, 실리콘폴리올을 들 수 있다. 또, 이들 폴리올은 1 종류 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상 병용해도 된다.

[0077] 폴리에테르폴리올로는, 탄소수 2 ~ 18 의 직사슬, 분기, 고리형의 폴리알킬렌글리콜을 들 수 있고, 구체적으로는, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린트리(폴리옥시에틸렌)에테르, 트리메틸올프로판트리(폴리옥시에틸렌)에테르, 펜타에리트리톨테트라(폴리옥시에틸렌)에테르, 폴리(옥시-1,3-프로필렌)글리콜, 글리세린트리(폴리옥시-1,3-프로필렌)에테르, 트리메틸올프로판트리(폴리옥시-1,3-프로필렌)에테르, 펜타에리트리톨테트라(폴리옥시-1,3-프로필렌)에테르, 폴리(옥시-1,2-프로필렌)글리콜, 글리세린트리(폴리옥시-1,2-프로필렌)에테르, 트리메틸올프로판트리(폴리옥시-1,2-프로필렌)에테르, 펜타에리트리톨테트라(폴리옥시-1,2-프로필렌)에테르, 폴리(옥시-1,4-부틸렌)글리콜, 폴리(옥시-1,5-펜틸렌)글리콜, 폴리(옥시-3-메틸-1,5-펜틸렌)글리콜, 폴리(옥시-1,6-헥실렌)글리콜 등의 알킬렌글리콜류를 들 수 있다. 그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, 폴리에틸렌글리콜, 폴리(옥시-1,2-프로필렌)글리콜, 폴리(옥시-1,4-부틸렌)글리콜이 바람직하다.

[0078] 폴리에스테르폴리올로는, 폴리카르복실산과 폴리올로 이루어지고, 분자 중에 폴리에스테르 골격을 포함하는 말단에 수산기를 갖는 것이다. 폴리카르복실산 성분으로서 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 도데칸이산, 1,2,4-부탄트리카르복실산, 헤미멜리트산, 트리멜리트산, 트리메산, 시클로헥산트리카르복실산, 피로멜리트산, 시클로헥산테트라카르복실산 등을 들 수 있고, 폴리올 성분으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-노난디올, 1,9-노난디올, 이소소르비드, 네오펜틸글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, 폴리카르복실산으로서 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 세바크산 중 하나 이상의 폴리카르복실산으로 이루어지는 폴리에스테르폴리올이 바람직하다.

[0079] 폴리카보네이트폴리올은 카르보닐 성분과 폴리올로 이루어지고, 분자 중에 카보네이트 골격을 포함하는 말단에 수산기를 갖는 것이다. 카르보닐 성분으로서 포스젠, 클로로포름산에스테르, 디알킬카보네이트, 디아릴카보네이트 및 알킬렌 카보네이트 등을 들 수 있고, 폴리올 성분으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1, 5-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-노난디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 이소소르비드, 네오펜틸글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, 카르보닐 성분으로서 포스젠, 디메틸카보네이트, 디페닐카보네이트 중 하나 이상의 카르보닐 성분으로 이루어지는 폴리카보네이트폴리올이 바람직하다.

[0080] 폴리올레핀폴리올로는 수소 첨가 폴리알카디엔폴리올, 폴리알카디엔폴리올을 들 수 있고, 수소 첨가 폴리알카디엔폴리올로는, 1,2-수소 첨가 폴리부타디엔디올, 1,4-수소 첨가 폴리부타디엔디올, 수소 첨가 폴리이소프렌폴리올 등을 들 수 있고, 폴리알카디엔폴리올로는, 1,2-폴리부타디엔디올, 1,4-폴리부타디엔디올, 폴리이소프렌폴리올 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내후성이 우수한 점에서, 1,2-수소 첨가 폴리부타디엔디올, 1,4-수소 첨가 폴리부타디엔디올, 수소 첨가 폴리이소프렌폴리올이 바람직하다.

[0081] 실리콘폴리올로는, 분자 중에 실리콘 주사슬 골격을 갖고, 또한 주사슬 골격의 말단 또는 측사슬에 1 개 이상의

수산기를 갖는 것이다. 구체적으로는 양 말단 카르비놀 변성 폴리디메틸실록산, 측사슬 카르비놀 변성 폴리디메틸실록산, 양 말단 하이드록시에톡시에틸 변성 폴리디메틸실록산, 측사슬 하이드록시에톡시에틸 변성 폴리디메틸실록산, 양 말단 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 측사슬 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 우레탄 합성 중에 겔화를 발생시키기 어려운 점에서, 양 말단 카르비놀 변성 폴리디메틸실록산이 바람직하다.

[0082] 본 개시의 광중합 개시제는, 1 분자 당의 벤조페논 유도체의 평균 개수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하다. 평균 개수가 1 이상이면, 광중합 개시제로서 충분한 광중합 개시성을 나타내고, 또 평균 개수가 20 을 초과하면, 광중합 개시성이 매우 높아져, 광경화성 수지 조성물 중에 함유되는 질량에 따라 다르기도 하지만, 광중합 반응 속도를 제어하기 어려워질 우려가 있다. 동일한 관점에서, 평균 개수는 1 ~ 10 인 것이 보다 바람직하다.

[0083] 본 개시의 광중합 개시제는, 1 분자 당의 우레탄 결합의 평균 개수가 1 ~ 40 인 것이 바람직하다. 평균 개수가 1 이상이면, 상이한 바와 같은 각종 우레탄 결합 우레탄의 효과를 제공할 수 있고, 또 평균 개수가 40 을 초과하면, 광중합 개시제의 극성이 높아져, 광경화성 수지 조성물 중의 병용 성분에 대한 용해성이 저하되는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 평균 개수는 2 ~ 30 인 것이 보다 바람직하다.

[0084] 본 개시의 광중합 개시제는 광조사에 의해 라디칼, 카티온, 또는 아니온과 같은 성장 활성종을 발생시킬 수 있다. 광조사에 사용되는 광원으로는, 가시광, 전자선, 자외선, 적외선, X 선, α 선, β 선, γ 선 등의 광 에너지선을 들 수 있다. 그 중에서도 활성 에너지선의 발생 장치, 광중합 개시 속도 및 안전성의 균형의 관점에서 자외선을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 자외선원으로는, 크세논 램프, 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, UV-LED 램프, 마이크로파 방식 엑시머 램프 등을 들 수 있고, 에너지의 광으로의 변환 효율이 높고, 고출력화도 용이하고, 또한 유해한 수은을 사용하지 않은 UV-LED 램프의 사용이 보다 바람직하다.

[0085] 본 개시의 광중합 개시제의 광조사에 의해 라디칼, 카티온, 또는 아니온과 같은 성장 활성종의 발생에 필요한 조사 에너지는, 용도나 광원에 따라 다소 상이한데, 조사 에너지 (적산 광량) 는 5 ~ 50000 mJ/cm² 의 범위가 바람직하고, 10 ~ 20000 mJ/cm² 가 보다 바람직하다. 조사 에너지가 이 범위 내이면, 광중합 개시제로부터 충분한 활성을 갖는 성장 활성종이 발생하기 때문에 바람직하다.

[0086] 본 개시의 광중합 개시제는, 다양한 광경화성 수지 조성물 중에 함유함으로써 종래의 광중합 개시제의 대체로서 사용할 수 있다. 그 함유량은 광중합 개시제의 구조나 광경화성 수지 조성물의 조성에 따라 상이한데, 0.1 질량% 이상을 첨가하면, 광중합을 즉시 개시할 수 있고, 광조사에 의해 광경화성 수지 조성물이 충분히 경화하기 때문에, 바람직하다. 또, 광중합 개시제는 에틸렌성 불포화 결합을 갖기 때문에 함유량이 100 질량% 인 경우에도, 광경화성 수지 조성물과 마찬가지로 충분히 경화할 수 있다. 경화물의 물성을 바람직하게 조정하기 위해, 다른 불포화기 함유 화합물과 병용할 수 있고, 그 경우, 광경화성 수지 조성물 전체에 대해, 광중합 개시제의 함유량은 0.5 ~ 70 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 50 질량% 인 것이 가장 바람직하다.

[0087] 불포화기 함유 화합물로서 단관능성 불포화 화합물이나 다관능성 불포화 화합물을 들 수 있다. 불포화기 함유 화합물의 함유량은, 광경화성 수지 조성물 전체에 대해 0 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하다. 또, 경화물의 물성을 바람직하게 조정하기 위해, 불포화기 함유 화합물의 함유량은 50 ~ 99 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0088] 단관능성 불포화 화합물로는, (메트)아크릴레이트기, (메트)아크릴아미드기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기 및 아세틸렌기 등을 함유하는 화합물을 들 수 있고, 이들은 1 종류 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상 병용해도 된다. 단관능성 불포화 화합물의 함유량은, 광경화성 수지 조성물 전체에 대해 0 ~ 90 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 70 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 50 질량% 인 것이 가장 바람직하다. 단관능성 불포화 화합물은 통상 저점도이며, 그것을 적절히 함유함으로써 광경화성 수지 조성물의 저점도화, 작업성 향상 등의 효과를 기대할 수 있다.

[0089] (메트)아크릴레이트기를 함유하는 단관능성 불포화 화합물 (광중합 개시제를 제외함) 로서 구체적으로는, 탄소수가 1 ~ 22 인 직사슬, 분기, 고리형의 알킬기를 도입한 알킬(메트)아크릴레이트류, 탄소수가 1 ~ 22 인 직사슬, 분기, 고리형의 하이드록시알킬기를 도입한 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트류, (메트)아크릴산과 하이드록시알킬카르복실산류로 이루어지는 (메트)아크릴산에틸카르복실산, (메트)아크릴산에틸숙신산, (메트)아크릴산에틸프탈산, (메트)아크릴산에틸헥사하이드로프탈산 등의 (메트)아크릴산알킬카르복실산류, 탄소수가 1 ~ 22 인 직사슬, 분기, 고리형의 알킬술폰산기를 도입한 (메트)아크릴산알킬술폰산류, 탄소수가 1 ~ 22 인 직사슬,

분기, 고리형의 알킬인산기를 도입한 (메트)아크릴산알킬인산류, 탄소수가 1 ~ 22 인 알킬기와 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌글리콜기로 이루어지는 관능기를 도입한 알콕시알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류, 알콕시디알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류, 알콕시트리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류, 알콕시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류나, 폐녹시기와 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌글리콜기로 이루어지는 관능기를 도입한 폐녹시알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류, 폐녹시디알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류, 폐녹시트리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류, 폐녹시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트류나, 탄소수가 1 ~ 6 인 아미노알킬기를 도입한 N-알킬아미노(메트)아크릴레이트류나, 탄소수가 1 ~ 6 인 아미노알킬기와 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로 이루어지는 N-알킬아미노알킬기를 도입한 N-알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트류나, 탄소수가 1 ~ 6 인 아미노알킬기와 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로 이루어지는 N,N-디알킬아미노알킬기를 도입한 N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트류나, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트 등의 고리형 구조를 도입한 (메트)아크릴레이트류, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트글리시딜에테르 등의 에폭시기를 도입한 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다. 그 중에서도, 경화물의 제반 물성의 균형을 잡기 쉬운 점에서, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 4-t-부틸시클로헥실(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0090] (메트)아크릴아미드기를 함유하는 단관능성 불포화 화합물 (광중합 개시제를 제외함)로서 구체적으로는, (메트)아크릴아미드, 모노 또는 디 치환 (메트)아크릴아미드, (메트)아크로일모르폴린, 다이아세톤(메트)아크릴아미드 등을 들 수 있고, 또, 모노 또는 디 치환 (메트)아크릴아미드로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 22 의 직사슬,분기, 고리형의 알킬기를 도입한 N-알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디알킬(메트)아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 인 하이드록시알킬기를 도입한 N-하이드록시알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디(하이드록시알킬)(메트)아크릴아미드, N-하이드록시알킬-N-(4-하이드록시페닐)(메트)아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 인 하이드록시알킬기 및 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 도입한 N-알킬-N-하이드록시알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬-N-(4-하이드록시페닐)(메트)아크릴아미드나, 4-하이드록시페닐(메트)아크릴아미드, N,N-디(4-하이드록시페닐)(메트)아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 의 알콕시기와 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기로 이루어지는 알콕시알킬(메트)아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 인 알킬기를 도입한 N-알킬-N-알콕시알킬(메트)아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 인 알킬술폰산기를 도입한 N-술폰알킬아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 인 아미노알킬기를 도입한 N-알킬아미노(메트)아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 인 아미노알킬기와 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로 이루어지는 N-알킬아미노알킬기를 도입한 N-알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, 탄소수가 1 ~ 6 인 아미노알킬기와 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로 이루어지는 N,N-디알킬아미노알킬기를 도입한 N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N-하이드록시에틸아크릴아미드, N-아크로일모르폴린, 다이아세톤아크릴아미드, N-(1,1-디메틸-3-옥소부틸)아크릴아미드가 바람직하고, 그 중에서도, 액체이며 작업성이 높은 점에서, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N-하이드록시에틸아크릴아미드, N-아크로일모르폴린이 보다 바람직하다.

[0091] 비닐기를 함유하는 단관능성 불포화 화합물 (광중합 개시제를 제외함)로서 구체적으로는, 탄소수가 1 ~ 22 인 카르복실산을 도입한 카르복실산비닐에스테르, 탄소수가 1 ~ 22 인 직사슬,분기, 고리형의 알킬기를 도입한 알킬비닐에테르, 비닐클로라이드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐옥사졸린, 말레산, 무수말레산, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 탄소수가 1 ~ 22 인 직사슬,분기, 고리형의 알킬기를 도입한 말레산모노알킬에스테르, 말레산디알킬에스테르, 말레산모노알킬아미드, 말레산디알킬아미드, 말레산디알킬이미드, 푸마르산모노알킬에스테르, 푸마르산디알킬에스테르, 푸마르산모노알킬아미드, 푸마르산디알킬아미드, 이타콘산모노알킬에스테르, 이타콘산디알킬에스테르, 이타콘산모노알킬아미드, 이타콘산디알킬아미드, 이타콘산알킬이미드, 비닐카르복실산, 비닐술폰산, 비닐인산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, 무수 말레산 등이 바람직하다.

[0092] 알릴기를 함유하는 단관능성 불포화 화합물 (광중합 개시제를 제외함)로서 구체적으로는, 탄소수가 1 ~ 22 인 카르복실산을 도입한 카르복실산알릴에스테르, 탄소수가 1 ~ 22 인 직사슬,분기, 고리형의 알킬기를 도입한 알킬알릴에테르류, 페닐알릴에테르, 알킬페닐알릴에테르, 알릴아민,분기, 고리형의 알킬기를 도입한 모노 또는

디알킬알릴아민 등을 들 수 있다.

[0093] 스티릴기를 함유하는 다관능성 불포화 화합물 (광중합 개시제를 제외함)로서 구체적으로는, 스티렌, 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기를 α 위치에 도입한 α -알킬스티렌, α -메틸스티렌 다이머, 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기를 페닐기에 도입한 o -알킬스티렌, m -알킬스티렌, p -알킬스티렌, 술폰산기를 도입한 p -스티렌술폰산 등을 들 수 있다.

그 중에서도, 공업적으로 입수 용이한 점에서, 스티렌이나 α -메틸스티렌, α 메틸스티렌 다이머가 바람직하다.

[0094] 다관능성 불포화 화합물로는, (메트)아크릴레이트기, (메트)아크릴아미드기, 비닐기, 알릴기, 스티렌기 및 아세틸렌기 등의 불포화기를 2 개 이상 함유하는 화합물을 들 수 있고, 이들 불포화기는 1 종류 단독을 함유한 화합물이어도 되고, 또 2 종류 이상을 복합하여 함유한 화합물이어도 된다. 또, 양호한 경화성을 얻기 위해, 불포화기로서 적어도 1 개 이상의 (메트)아크릴레이트기 혹은 (메트)아크릴아미드기를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 다관능성 불포화 화합물 (광중합 개시제를 제외함)의 함유량은 광경화성 수지 조성물 전체에 대해 0 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 70 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 50 질량% 인 것이 가장 바람직하다. 다관능성 불포화 화합물을 적절히 함유함으로써 얻어지는 경화물의 강도나 경도가 높아, 우수한 내구성을 기대할 수 있다.

[0095] 다관능성 불포화 화합물로는, 알릴(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴아미드, 디알릴아민, 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기를 도입한 알킬디알릴아민, 공지된 무기산 아니온 또는 유기산 아니온으로부터 선택되는 적어도 1 종의 아니온과 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기를 도입한 디알킬디알릴암모늄 카티온을 조합함으로써 구성되는 오늄염류, 알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트류, 폴리알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트류, 비스페놀 A 디글리시딜에테르아크릴산 부가물류, 알콕실화비스페놀 A 디아크릴레이트류, 폴리에스테르디(메트)아크릴레이트류, 폴리카보네이트디(메트)아크릴레이트류, 폴리우레탄디(메트)아크릴레이트류, 폴리우레탄디(메트)아크릴아미드류를 들 수 있고, 또, 3 관능 이상의 다관능성 불포화 화합물로는, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리(메트)아크릴로일옥시에톡시트리메틸올프로판, 글리세린폴리글리시딜에테르폴리(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산에틸렌옥사이드 변성 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 다관능성 불포화 화합물은 1 종류 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상 병용해도 된다.

[0096] 다관능성 불포화 화합물의 수평균 분자량이 100 ~ 20000 인 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 100 이상인 경우에는, 얻어진 경화물의 경화 수축을 낮게 억제할 수 있어, 바람직하다. 또, 수평균 분자량이 20000 이하이면, 광경화성 수지 조성물의 액점도를 낮게 제어할 수 있어, 조작성이 우수하기 때문에 바람직하다. 또한, 수평균 분자량이 200 ~ 10000 인 것이 보다 바람직하다.

[0097] 또, 본 개시의 광중합 개시제는 다른 증감제를 사용하지 않아도 충분한 감도를 가지고 있지만, 추가로 감도의 향상이나 경화 후의 경화물의 물성을 향상시킬 목적으로, 증감제나 다른 광중합 개시제와 병용하는 것이 가능하다.

[0098] 본 개시의 광중합 개시제와 병용 가능한 증감제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 벤조페논류, 안트라센 유도체 등으로 대표되는 불포화케톤류, 벤질이나 캄파퀴논 등으로 대표되는 1,2-디케톤 유도체, 벤조인 유도체, 안트라퀴논 유도체, 티오크산톤 유도체, 쿠마린 유도체, 제 3 급 아민류, 티올류, 디술폰아이드류 등을 들 수 있다. 이들은 필요에 따라 임의의 비율로 사용할 수 있고, 1 종류 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상 병용해도 된다.

[0099] 본 개시의 광중합 개시제와 병용 가능한 다른 중합 개시제로는, 벤조인, 벤조인알킬에테르류 등의 벤조인류, 아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 등의 아세토페논류, 안트라퀴논류, 티오크산톤류, 케달류, 벤조페논류, 아미노아세토페논류, 크산톤류 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것이 아니고, 이들은 필요에 따라 임의의 비율로 사용할 수 있고, 1 종류 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상 병용해도 된다.

[0100] 광경화성 수지 조성물은 유기 용제를 포함하지 않고, 사용할 수 있다. 또, 도포성 등의 작업성을 향상시키

기 위해, 필요에 따라 유기 용제를 첨가하여 액 점도를 조정할 수 있다. 첨가한 유기 용제는 광경화 시에, 미리 제거하여 경화시켜도 되고, 유기 용제를 함유한 채로 경화시켜도 된다. 또한 경화 후에 유기 용제를 제거해도 되고, 광경화성 수지 조성물 및 얻어지는 경화물의 사용 방법, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.

유기 용제의 첨가량은 특별히 제한은 없지만, 유기 용제의 제거에 필요한 에너지나 시간을 저감할 수 있는 점에서 광경화성 수지 조성물 전체에 대해 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0101] 광경화성 수지 조성물에 사용되는 유기 용제로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸 등의 에스테르류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알킬렌글리콜류, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜류, 에톡시디에틸렌글리콜, 메톡시프로필렌글리콜 등의 글리콜에테르류, 프로필렌글리콜아세테이트 등의 글리콜에스테르류, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, 시클로헥틸메틸에테르, 메틸테트라하이드로피란, 메틸tert-부틸에테르톨루엔 등의 에테르류, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 헥산, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류, N,N'-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류, β-메톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, β-부톡시-N,N-디메틸프로피온아미드 등의 아미드에테르류, 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈 등의 피롤리돈류, N-메틸피페리딘 등의 피페리딘류, 염화메틸렌, 클로로포름, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소류 등, 디메틸술폭시드 등의 술폭시드류, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 등의 이미다졸리디논류 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 1 종류 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상 병용해도 된다.

[0102] 본 개시의 광중합 개시제는, UV 플렉소 잉크, UV 오프셋 잉크, UV 스크린 잉크, UV 잉크젯 잉크, 광경화성 손톱 화장료 조성물 (젤 네일), UV 경화형 점착제, UV 경화형 접착제, 실링용 재료나 봉지재 등에 사용되는 광경화성 봉지재, 자동차, 전화 (電化) 제품, 가구 등의 도료나 코트제 등에 사용되는 광경화성 코트제나, 자동차, 전화 제품의 표면 코트 등에 사용되는 가식 시트에 사용되는 광경화성 가식 시트용 수지 조성물, 자기 수복성을 가진 코트제, 입체 조형물, 손톱 장식재, 자동차 외장 보호, 가식 필름 등의 기능 부재, 디바이스 등에 사용되는 광경화성 자기 수복 재료용 수지 조성물, 투명 점착 시트나, 완충재, 패킹, 방진재, 흡음재, 인쇄판, 실링재, 연마재 등에 사용되는 엘라스토머용의 재료에 사용되는 광경화성 엘라스토머 조성물, 3D 프린터용 모델재나 서포트재와 같은 광경화성 입체 조형용 수지 조성물, 자동차용 도료 등 광경화성 차량용 코트제 조성물 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0103] 실시예

[0104] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또, 이하에 있어서 「부」 및 「%」는 특기하지 않는 한 모두 질량 기준이다.

[0105] (1) 적외 흡수스펙트럼 분석 (IR 분석)

[0106] IR 분석은 하기 장치로 실시했다.

[0107] Nicolet iS50 (써모 피셔 사이언티픽 주식회사 제조)

[0108] (2) 액체 크로마토그래피 질량 분석 (LC-MS 분석)

[0109] LC-MS 분석은 하기의 장치와 조건으로 실시하였다.

[0110] 칼럼 : XBridge C18, 4.6 mm×150 mm, 3.5 μm (일본 위터즈 주식회사 제조) ; 용리액 조건 : 물/메탄올/1% 포름산 수용액 = 60/30/10 ; 측정 파장 : 258 nm ; 칼럼 온도 : 40 °C

[0111] (3) 핵자기 공명 스펙트럼 분석 (NMR 분석)

[0112] NMR 분석은, 니혼 전자 주식회사 제조 400 MHz 의 장치로 실시했다.

[0113] (4) 가스크로마토그래피 분석 (GC 분석)

[0114] GC 분석은 GC-2025 (시마즈 제작소 주식회사 제조) 와 칼럼 (DB-1, 애질런트·테크놀로지 주식회사 제조) 으로 실시했다.

[0115] (5) 겔 침투 크로마토그래피 분석 (GPC 분석)

[0116] GPC 분석은 하기의 장치와 조건으로 실시하였다.

- [0117] 장치 : Prominence-I LC-2030C (시마즈 제작소 주식회사 제조) ; 가드 칼럼 : Shodex 의 KF-G 1 개 (쇼와전공 주식회사 제조) ; 칼럼 : Shodex 의 KF-806L 1 개 (쇼와전공 주식회사 제조) ; 칼럼 온도 : 40 ℃ ; 이동상 : 테트라하이드로푸란 (THF) ; 용액 속도 : 0.5 mL/분 ; 표준 샘플 : 폴리스티렌
- [0118] 실시예 및 비교예에 사용되는 폴리올 (E), 이소시아네이트 화합물 (F) 를 이하에 나타낸다.
- [0119] (1) 폴리올 (E)
- [0120] E-1 : KF-6000 (신에츠 화학공업 제조, 카르비놀 변성 실리콘 오일, 디올형, 수평균 분자량 1700)
- [0121] E-2 : 쿠라레 폴리올 P-1010 (쿠라레 제조, 폴리에스테르폴리올, 디올형, 수평균 분자량 1000)
- [0122] E-3 : UH-100 (우베 흥산 제조, 1,6-HD 의 폴리카보네이트디올, 수평균 분자량 1000)
- [0123] E-4 : GI-1000 (니혼소다 제조, 폴리부타디엔디올, 수평균 분자량 1500)
- [0124] E-5 : 유니올 D-1000 (니치유 제조, 폴리프로필렌글리콜, 수평균 분자량 1000)
- [0125] E-6 : 쿠라레 폴리올 P-5010 (쿠라레 제조, 폴리에스테르폴리올, 디올형, 수평균 분자량 5000)
- [0126] E-7 : 유니올 D-400 (니치유 제조, 폴리프로필렌글리콜, 수평균 분자량 400)
- [0127] (2) 이소시아네이트 화합물 (F)
- [0128] F-1 : 1,5-펜타메틸렌다이소시아네이트
- [0129] F-2 : 이소포론다이소시아네이트 (IPDI)
- [0130] F-3 : 톨루엔다이소시아네이트 (TDI)
- [0131] F-4 : IPDI 의 삼량체 (이소시아누레이트) (에보닉사 제조, VESTANAT T1890/100)
- [0132] 실시예 및 비교예에 사용되는 시판되는 광중합 개시제 (G), 단관능성 불포화 화합물 (H), 다관능성 불포화 화합물 (I), 그 외 성분 (J) 를 이하에 나타낸다.
- [0133] (1) 시판되는 광중합 개시제 (G)
- [0134] G-1 : 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤 (Omnirad 184, IGM Resins B. V. 제조)
- [0135] G-2 : 1-[4-(2-하이드록시에틸)-페닐]-2-하이드록시-메틸프로판논 (Omnirad 2959, IGM Resins B. V. 제조)
- [0136] G-3 : 2-하이드록시-1-(4-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)페녹시)페닐)-2-메틸프로판-1-온 (ESACURE KIP 160, IGM Resins B. V. 제조)
- [0137] G-4 : 벤조페논
- [0138] G-5 : 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논
- [0139] (2) 단관능성 불포화 화합물 (H)
- [0140] H-1 : 디메틸아크릴아미드 (KJ 케미컬즈 주식회사 제조, 등록상표 「Kohshylmer」 「DMAA」)
- [0141] H-2 : 이소보르닐아크릴레이트
- [0142] H-3 : 아크릴로일모르폴린 (KJ 케미컬즈 주식회사 제조, 등록상표 「Kohshylmer」 「ACMO」)
- [0143] H-4 : 4-t-부틸시클로헥실아크릴레이트 (KJ 케미컬즈 주식회사 제조, 등록상표 「Kohshylmer」)
- [0144] (3) 다관능성 불포화 화합물 (I)
- [0145] I-1 : A-400 (신나카무라 화학공업 제조, 폴리에틸렌글리콜 400 디아크릴레이트)
- [0146] I-2 : EBECRYL270 (다이셀 · 올넥스 제조, 지방족 2 관능 우레탄아크릴레이트, 평균 분자량 1500)
- [0147] I-3 : 핵산디올디아크릴레이트 (교에이샤 화학 제조, 라이트아크릴레이트 1,6 HX-A)
- [0148] I-4 : 디펜타에리트리톨핵사아크릴레이트 (교에이샤 화학 제조, 라이트아크릴레이트 DPE-6A)
- [0149] (4) 그 외 성분 (J)

- [0150] J-1 : TEGO Rad2100 (에보닉사 제조, 실리콘아크릴레이트)
- [0151] J-2 : 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트) (쇼와전공 제조)
- [0152] J-3 : MEK-ST-40 (닛산 화학 제조, 콜로이드실리카 분산액)
- [0153] 합성에 1 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-1) 의 합성
- [0154] 환류 냉각관, 교반기, 온도계와 적하 깔때기를 형성한 300 mL 용량의 플라스크에, 트리플루오로메탄술폰산 60.0 g (0.4 mol) 과 물 7.2 g (0.4 mol) 을 냉각하면서 천천히 혼합하고, 트리플루오로메탄술폰산 수화물을 조제하였다. 40 °C 로 유지하면서, 아크릴로니트릴 10.6 g (0.2 mol), (G-1) 40.8 g (0.2 mol) 과 페노티아진 0.1 g 의 혼합물을 적하 깔때기로부터 천천히 더하였다. 적하 종료 후, 70 °C 에서 2 시간 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 반응액에 물 50 g 과 톨루엔 50 g 을 더해, 추출을 실시하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 재결정함으로써 백색 고형물 31.8 g 을 얻었다. IR 분석과 LC-MS 분석과 NMR 분석을 실시하고, 얻어진 고형물은 분자량이 257 인 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-1) 인 것을 확인하였다. 또, GC 분석을 실시하고, 생성물의 순도는 98.5 %, 수율은 62 % 였다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (라디칼계의 분자내 개열형) 의 개수비는 1/1 이었다.
- [0155] 합성에 2 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-2) 의 합성
- [0156] 아크릴로니트릴 대신에 메타크릴로니트릴 26.8 g, (G-1) 대신에 (G-3) 68.5 g 을 사용한 것 이외에는 합성에 1 과 동일한 방법으로 합성·분석을 실시하고, 분자량이 477 인 불포화 결합으로서 메타크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-2) 를 얻었다. 순도는 98.8 %, 수율은 67 % 였다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (메타크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (라디칼계의 분자내 개열형) 의 개수비는 1/1 이었다.
- [0157] 합성에 3 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-3) 의 합성
- [0158] 합성에 1 에서 사용한 것과 동일한 플라스크에, 아크릴산메틸 20.8 g (0.24 mol), (G-2) 18.9 g (0.22 mol), 시클로헥산 100 g, 페노티아진 0.1 g 과 디옥틸주석옥사이드 0.1 g 을 더하였다. 교반하면서 반응액을 80 °C 로 승온하고, 나아가 80 °C 에서 12 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 생성한 메탄올과 시클로헥산의 공비물을 유출 (溜出) 시킨 후, 미반응의 아크릴산메틸과 시클로헥산의 공비물을 유출시켜, 4-(2-아크릴로일옥시 에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤을 얻었다. 이것을 사용하여, 합성에 1 과 동일한 방법으로 아크릴로니트릴을 반응시켜, 합성에 1 과 동일한 방법으로 분석을 실시하고 분자량이 331 인 불포화 결합으로서 아크릴레이트기와 아크릴아미드기를 갖는 담황색 투명의 점조 액체인 광중합 개시제 (C-3) 을 얻었다. 순도는 95.2 %, 수율은 54 % 였다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴레이트기 및 아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (라디칼계의 분자내 개열형) 의 개수비는 2/1 이었다.
- [0159] 합성에 4 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-4) 의 합성
- [0160] 합성에 1 에서 사용한 것과 동일한 플라스크에, 2-이소시아나토에틸아크릴레이트 28.2 g (0.2 mol), 디부틸주석 디라우레이트 (DBTDL) 0.02 g 과 메틸에틸케톤 (MEK) 50 g 을 더하였다. 40 °C 로 유지하면서, 벤조인 42.4 g (0.2 mol) 과 페노티아진 0.1 g 의 혼합물을 적하 깔때기로부터 천천히 더하였다. 적하 종료 후, 70 °C 에서 2 시간 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 감압법에 의해 용제를 증류 제거하고, 재결정함으로써 백색 고형물을 얻었다. IR 분석과 LC-MS 분석과 NMR 분석을 실시하고, 분자량이 353 인 불포화 결합으로서 아크릴레이트기를 갖는 광중합 개시제 (C-4) 인 것을 확인하였다. 또, GC 분석을 실시하고, 생성물의 순도는 97.7 %, 수율은 88 % 였다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴레이트기) 과 광중합 개시성 관능기 (라디칼계의 분자내 개열형) 의 개수비는 1/1 이었다.
- [0161] 합성에 5 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-5) 의 합성
- [0162] 2-이소시아나토에틸아크릴레이트 대신에 (F-2) 44.5 g, 수산기를 갖는 광중합 개시제로서 (G-1) 40.9 g 을 사용한 것 이외에는 합성에 4 와 동일한 방법으로 우레탄화 반응을 실시하고, 중간체로서 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 얻었다. 그 중간체의 용액 중에, 70 °C 로 유지하면서, 하이드록시에틸말레이미드 28.2 g (0.2 mol) 을 적하 깔때기로부터 천천히 더하였다. 적하 종료 후, 70 °C 에서 추가로 4 시간 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 감압법에 의해 용제를 증류 제거하고, 재결정함으로써 백색 고형물을 얻었다. IR 분석과 LC-MS 분석과 NMR 분석을 실시하고, 분자량이 528 인 불포화 결합으로서 말레이미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-5) 인 것을 확인하였다. 또, GC 분석을 실시하고, 생성물의 순도는 96.5 %, 수율은 92 % 였다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (말레이미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (라디칼계의 분자내 개열형) 의 개수비는

1/1 이었다.

- [0163] 합성에 6 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-6) 의 합성
- [0164] 2-이소시아나토에틸아크릴레이트 대신에 디시클로헥실메탄4,4'-다이소시아네이트 52.5 g, 수산기를 갖는 광중합 개시제로서 (G-1) 40.8 g 을 사용한 것 이외에는 합성에 4 와 동일한 방법으로 우레탄화 반응을 실시하고, 중간체로서 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 얻었다. 그 중간체의 용액 중에, 30 °C 로 유지하면서, 알릴아민 11.4 g (0.2 mol) 을 적하 깔때기로부터 천천히 더하였다. 적하 종료 후, 40 °C 에서 추가로 6 시간 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 감압법에 의해 용제를 증류 제거하고, 재결정함으로써 백색 고형물을 얻었다. IR 분석과 LC-MS 분석과 NMR 분석을 실시하고, 분자량 466 인 불포화 결합으로서 알릴기를 갖는 광중합 개시제 (C-6) 인 것을 확인하였다. 또, GC 분석을 실시하고, 생성물의 순도는 93.8 %, 수율은 94 % 였다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (알릴기) 과 광중합 개시성 관능기 (라디칼계의 분자내 개열형) 의 개수비는 1/1 이었다.
- [0165] 합성에 7 벤조페논기 함유 화합물 (D-1) 의 합성
- [0166] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물 (BTDA) 60.0 g, 이소프로필알코올 22.6 g, 1,2-에폭시헥산 46.6 g, 아세트산에틸 62 g, 촉매로서 트리페닐포스핀 (TPP) 17.1 g 을 첨가하고, 60 °C 에서 교반하면서 24 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 5 % 황산, 포화탄산수소나트륨 수용액으로 세정하고, 유기층을 분취하였다. 이것을 무수 황산나트륨으로 건조 후, 건조제를 여과 분리하고, 감압 농축하여 담황색 점성 액체 108.2 g 을 얻었다. 얻어진 점성 액체의 IR 분석에 의해, 에스테르 유래의 카르보닐기의 C=O 신축 진동에 의한 흡수 (1725 cm⁻¹) 가 검출되고, BTDA 유래의 카르보닐기의 C=O 신축 진동에 의한 흡수 (1770 cm⁻¹, 1851 cm⁻¹) 가 검출되지 않았다. LC-MS 분석에 의해 얻어진 매스 스펙트럼의 분자 이온 피크와, 계산에 의해 얻어지는 분자량 (643) 의 일치를 가지고, 목적하는 벤조페논기 함유 화합물 (D-1) 의 생성을 확인하였다.
- [0167] 합성에 8 벤조페논기 함유 화합물 (D-2) 의 합성
- [0168] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에 BTDA 40.0 g, 카르비톨 33.7 g, 부티르산글리시딜 44.7 g, 촉매로서 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 (ETPPB) 16.1 g 을 첨가하고, 90 °C 에서 교반하면서 12 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 7 과 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 106.7 g 이 목적하는 분자량 879 인 벤조페논기 함유 화합물 (D-2) 인 것을 확인하였다.
- [0169] 합성에 9 벤조페논기 함유 화합물 (D-3) 의 합성
- [0170] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에 BTDA 45.0 g, 트리플루오로에탄올 28.2 g, N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 51 g, 촉매로서 4-디메틸아미노피리딘 3.41 g 을 첨가하고, 50 °C 에서 교반하면서 8 시간 반응시켰다. 그 후, 용액에 tert-부틸글리시딜에테르 45.5 g, 촉매로서 4-디메틸아미노피리딘 2.56 g 을 첨가하고, 70 °C 에서 교반하면서 16 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 7 과 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 198.5 g 이 목적하는 분자량 783 인 벤조페논기 함유 화합물 (D-3) 인 것을 확인하였다.
- [0171] 합성에 10 벤조페논기 함유 화합물 (D-4) 의 합성
- [0172] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에 BTDA 40.0 g, 에틸렌글리콜모노아세테이트 26.1 g, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드 (KJ 케미컬즈 주식회사 제조, 등록상표 「KJCPMA」) 49 g, 촉매로서 테트라부틸암모늄브로마이드 8.00 g 을 첨가하고, 100 °C 에서 교반하면서 1 시간 반응시켰다. 그 후, 용액에 1,2-에폭시헥산 49.7 g, 촉매로서 테트라부틸암모늄브로마이드 9.60 g 을 첨가하고, 100 °C 에서 교반하면서 12 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 7 과 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 92.4 g 이 목적하는 분자량 831 인 벤조페논기 함유 화합물 (D-4) 인 것을 확인하였다.
- [0173] 합성에 11 벤조페논기 함유 화합물 (D-5) 의 합성
- [0174] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에 BTDA 23.0 g, 도코사놀 47.1 g, 2-에틸헥실글리시딜에테르 33.2 g, MEK 48 g, 촉매로서 테트라메틸암모늄브로마이드 3.85 g 을 첨가하고, MEK 환류하, 교반하면서 18 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 7 과 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 94.2 g 이 목적하는 분자량 1348 인 벤조페논기 함유 화합물 (D-5) 인 것을 확인하였다.

- [0175] 합성에 12 벤조페논기 함유 화합물 (D-6) 의 합성
- [0176] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에 BTDA 25.0 g, 에탄올 7.2 g, 1,2-에폭시도코산 63.0 g, DMF 24g, 촉매로서 TPP 7.82 g 을 첨가하고, 70 °C 에서 교반하면서 20 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 7 과 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 92.4 g 이 목적하는 분자량 1064 인 벤조페논기 함유 화합물 (D-6) 인 것을 확인하였다.
- [0177] 합성에 13 벤조페논기 함유 화합물 (D-7) 의 합성
- [0178] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에 BTDA 30.0 g, 1,2-부탄디올 16.9 g, 아세트산에틸 35 g, 촉매로서 ETPPB 6.91 g 을 첨가하고, 65 °C 에서 교반하면서 4 시간 반응시켰다. 그 후, 용액에 3-피플루오로부틸-1,2-에폭시프로판 75.6 g, 촉매로서 ETPPB 5.18 g 을 첨가하고, 90 °C 에서 교반하면서 16 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 7 과 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 101.7 g 이 목적하는 분자량 1152 인 벤조페논기 함유 화합물 (D-7) 인 것을 확인하였다.
- [0179] 합성에 14 벤조페논기 함유 화합물 (D-8) 의 합성
- [0180] 합성에 1 에 사용한 장치와 동일하게, 500 mL 의 플라스크에 BTDA 50.0 g, DMF 250 g 을 첨가하고, 프로판올아민 24.5 g 을 적하 깔때기로부터 천천히 더하였다. 적하 종료 후, 30 °C 에서 2 시간 교반을 계속하였다. 그 후, 용액을 145 °C 에서 교반하면서 10 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 여과 분리하고, 재결정함으로써 담황색 고형물 61.5 g 을 얻었다. 얻어진 담황색 고형물의 IR 분석에 의해, 이미드기의 C=O 신축 진동에 의한 흡수 (1725 cm^{-1} , 1775 cm^{-1}), C-N-C 신축 진동에 의한 흡수 (1375 cm^{-1}) 가 검출되고, BTDA 유래의 카르보닐기의 C=O 신축 진동에 의한 흡수가 검출되지 않았다. LC-MS 분석에 의해 얻어진 매스 스펙트럼의 분자이온 피크와, 계산에 의해 얻어지는 분자량 (436) 과의 일치 를 가지고, 목적하는 벤조페논기 함유 화합물 (D-8) 의 생성을 확인하였다.
- [0181] 합성에 15 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-7) 의 합성
- [0182] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에, (F-1) 37.4 g, (D-1) 77.9 g, N-메틸올아크릴아미드 (NMAA) 24.6 g, 촉매로서 주석2-에틸헥사노에이트 0.06 g, 중합 금지제로서 디부틸하이드록시톨루엔 (BHT) 0.10 g 과 용매로서 아세트산에틸 60 g 을 더해, 70 °C 에서 교반하면서 8 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, IR 분석에 의해 이소시아네이트기의 흡수 피크가 소실된 것을 확인하였다. 반응액을 농축하고, 메탄올에 의해 침전 정제를 실시하고, 그 후 진공 건조를 실시함으로써 담황색 고형물 128.7 g 을 얻었다. 얻어진 고형물의 IR 분석에 의해, 우레탄 결합의 N-H 변각 진동에 의한 흡수 (1532 cm^{-1}) 가 검출되고, (D-1) 유래의 케톤기의 C=O 신축 진동에 의한 흡수 (1650 cm^{-1}) 가 검출되고, 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-7) 의 생성을 확인하였다. 또 GPC 분석에 의해 (C-7) 의 수평균 분자량은 1700 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 1/2 였다.
- [0183] 합성에 16 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-8) 의 합성
- [0184] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에, (D-2) 68.9 g, (E-1) 78.4 g, (F-2) 43.5 g, N-하이드록시에틸아크릴아미드 (KJ 케미컬즈 주식회사 제조, 등록상표 「Kohshylmer」, 「HEAA」) 9.1 g, 촉매로서 아세틸아세톤철 0.06 g, BHT 0.10 g 을 더하였다. 혼합물을 교반하면서 70 °C 까지 승온하고, 그 후 70 °C 에서 10 시간 반응시켰다. 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 189.9 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-8) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-8) 의 수평균 분자량은 7500 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 1/1 이었다.
- [0185] 합성에 17 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-9) 의 합성
- [0186] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에, (D-3) 80.1 g, (E-2) 25.6 g, (F-3) 26.8 g, 하이드록시프로필메타크릴아미드 7.4 g, DBTDL 0.06 g, BHT 0.10 g, 「ACMO」 60 g 을 더하였다. 혼합물을 교반하면서 60 °C 까지 승온하고, 그 후 60 °C 에서 12 시간 반응하고, 담황색 점성 액체 127.7 g 을 얻었다. 합성에 15 와 동일하게 IR 분석에 의해 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체가 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-9) 의 「ACMO」용액인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-9) 의 수

평균 분자량은 8200 으로 산출되었다. 또한, (C-9) 에 있어서, 에틸렌성 불포화 결합 (메타크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 1/2 였다.

- [0187] 합성에 18 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-10) 의 합성
- [0188] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에, 「HEAA」 12.1 g, (F-4) 58.1 g, (E-3) 26.2 g, (D-4) 43.5 g, 촉매로서 아세틸아세톤아연 0.06 g, BHT 0.10 g, 용매로서 「KJCPMA」 60 g 을 더하였다. 혼합액을 교반하면서 80 ℃ 까지 승온하고, 그 후 80 ℃ 에서 6 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 124.3 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-10) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-10) 의 수평균 분자량은 24100 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 2/1 이었다.
- [0189] 합성에 19 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-11) 의 합성
- [0190] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에, (D-7) 47.0 g, (E-4) 40.8 g, (F-3) 35.5 g, NMAA 16.5 g, 촉매로서 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 0.06 g, BHT 0.10 g, DMF 60 g 을 더하였다. 혼합물을 교반하면서 70 ℃ 까지 승온하고, 70 ℃ 에서 7 시간 반응한 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 126.8 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-11) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-11) 의 수평균 분자량은 5100 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 4/1 이었다.
- [0191] 합성에 20 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-12) 의 합성
- [0192] 합성에 1 에 사용한 장치와 동일한 플라스크에, (D-2) 75.9 g, (E-5) 33.7 g, (F-2) 28.8 g, NMAA 1.5 g, DBTDL 0.06 g, BHT 0.10 g, MEK 60 g 을 더하였다. 혼합액을 교반하면서 60 ℃ 까지 승온하고, 그 후 60 ℃ 에서 12 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 129.1 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-12) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-12) 의 수평균 분자량은 29100 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 1/6 이었다.
- [0193] 합성에 21 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-13) 의 합성
- [0194] 합성에 1 과 동일한 장치를 사용하여, 플라스크에 (D-5) 3.8 g, (E-6) 129.0 g, (F-2) 7.0 g, N-(2-하이드록시 에틸)말레이미드 0.8 g, 촉매로서 아세틸아세톤아연 0.06 g, BHT 0.10 g 을 더하였다. 혼합액을 교반하면서 75 ℃ 까지 승온하고, 75 ℃ 에서 추가로 8 시간 계속 교반하였다. 그 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 128.9 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 말레이미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-13) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-13) 의 수평균 분자량은 73600 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (말레이미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 2/1 이었다.
- [0195] 합성에 22 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-14) 의 합성
- [0196] 합성에 1 과 동일한 장치를 사용하여, 플라스크에 (D-6) 69.3 g, (E-3) 43.4 g, 「KJCPMA」 60 g, BHT 0.10 g 을 더하였다. 70 ℃ 까지 승온하고 잘 혼합하였다. 그 후, 용액에 (F-3) 22.7 g, 촉매로서 주석2-에틸헥사노에이트 0.04 g 을 첨가하고, 70 ℃ 에서 교반하면서 4 시간 반응하고, IR 분석을 실시하여, 이소시아네이트기의 흡수 피크의 감소가 정지한 것을 확인하였다. 그 후, 용액에 에틸렌글리콜모노알릴에테르 4.5 g 과 주석 2-에틸헥사노에이트 0.02 g 을 첨가하고, 70 ℃ 에서 교반하면서 6 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, IR 분석에 의해 이소시아네이트기의 흡수 피크가 소실한 것을 확인하였다. 그 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 123.2 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 알릴기를 갖는 광중합 개시제 (C-14) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-14) 의 수평균 분자량은 9700 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (알릴기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 1/1.5 이었다.
- [0197] 합성에 23 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-15) 의 합성
- [0198] 합성에 1 과 동일한 장치를 사용하여, 플라스크에 아디프산 47.2 g, 3-메틸-1,5-펜탄디올 15.3 g, (D-2) 113.4

g, BHT 0.10 g 을 더해, 상압, 질소를 통과시면서 190 °C 까지 승온하고, 혼합액에 촉매로서 산화아연 0.04 g 을 첨가하고, 195 °C 의 온도에서 축합수를 유출시키면서, 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 산가 43 mgKOH/g 인 것을 확인하였다 (JIS K0070 : 1992 준거). 그 후, 환류 냉각기를 Dean-Stark 형 공비 분류 장치로 바꾸고, 반응액에 (6-하이드록시헥실)메타크릴아미드 24.0 g, 농황산 2 g 을 더해, 125 °C 에서 생성하는 물을 톨루엔과 함께 반응계 밖으로 공비 분리하였다. 그 후, 반응액에 메탄올을 더해, 침전 정제를 실시하여, 진공 건조에 의해 담황색 점성 액체 185.2 g 을 얻었다. 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체가 (C-15) 인 것을 확인하였다. 얻어진 불포화 결합으로서 메타크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-15) 의 GPC 분석에 의해, 수평균 분자량은 4600 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (메타크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 1/1 이었다.

[0199] 합성에 24 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-16) 의 합성

[0200] 합성에 23 과 동일한 장치를 사용하여, 플라스크에 아디프산디클로라이드 87.6 g, 헥사메틸렌디아민 41.7 g, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 30 g, BHT 0.10 g 을 첨가한 다음 잘 혼합하고, 0 °C 로 유지하면서 1 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, (D-2) 17.5 g 을 더해, 1 시간 반응을 실시하였다. 그 후, 용액에 「HEAA」 23.1 g 을 더해, 1 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 158.2 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-16) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-16) 의 수평균 분자량은 9200 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 10/1 이었다.

[0201] 합성에 25 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-17) 의 합성

[0202] 합성에 23 과 동일한 장치를 사용하여, 500 mL 의 플라스크에 무수 피로멜리트산 78.3 g, (F-2) 106.4 g, NMP 30 g, 트리에틸렌디아민 2.85 g, BHT 0.10 g 을 첨가한 다음 2 시간 들여 120 °C 까지 승온하고, 5 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 70 °C 까지 강온하고, (D-2) 17.5 g 을 더해, 3 시간 반응을 실시하였다. 그 후, 용액에 「HEAA」 23.1 g, DBTDL 0.04 g 을 더해, 2 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 158.2 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-17) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-17) 의 수평균 분자량은 11200 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 10/1 이었다.

[0203] 합성에 26 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-18) 의 합성

[0204] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에, (D-7) 31.2 g, (E-7) 42.9 g, (F-3) 37.4 g, HEAA 8.3 g, 촉매로서 아세틸아세톤철 0.06 g, BHT 0.10 g, DMF 80 g 을 더하였다. 혼합액을 교반하면서 70 °C 까지 승온하고, 70 °C 에서 11 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 106.9 g 이 목적하는 불포화 결합으로서 아크릴아미드기를 갖는 광중합 개시제 (C-18) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (C-18) 의 수평균 분자량은 5000 으로 산출되었다. 또한, 에틸렌성 불포화 결합 (아크릴아미드기) 과 광중합 개시성 관능기 (벤조페논기) 의 개수비는 1/1 이었다.

[0205] 비교 합성에 1 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않는 벤조페논 함유 광중합 개시제 (K-1) 의 합성

[0206] 합성에 1 에 사용한 것과 동일한 플라스크에, (D-1) 18.3 g, (E-5) 85.6 g, (F-1) 31.7 g, n-부탄올 4.3 g, 촉매로서 주석2-에틸헥사노에이트 0.06 g, BHT 0.10 g, DMF 60 g 을 더하였다. 혼합액을 교반하면서 80 °C 까지 승온하고, 80 °C 에서 10 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 얻어진 담황색 점성 액체 106.7 g 이 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않는 벤조페논 함유 광중합 개시제 (K-1) 인 것을 확인하였다. 또, GPC 분석에 의해, (K-1) 의 수평균 분자량은 7500 으로 산출되었다.

[0207] 비교 합성에 2 우레탄아크릴아미드기 올리고머와 벤조페논의 혼합물 (K-2) 의 조제

[0208] 합성에 1 에 사용한 장치와 동일하게, 500 mL 의 플라스크에 (E-5) 105.3 g, (F-2) 29.2 g, NMAA 5.4 g, 주석 2-에틸헥사노에이트 0.06 g, BHT 0.10 g, 아세트산에틸 60 g 을 더해, 70 °C 에서 교반하면서 12 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 합성에 15 와 동일하게 분석, 정제, 동정 등을 실시하고, 우레탄아크릴아미드기 올리고머를 얻은 것을 확인하였다. 그 후, 벤조페논 26.0 g 을 얻어진 올리고머 중에 더해 잘 혼합하고, 담 황색 점성 액체 (108.1 g) 로서 우레탄아크릴아미드기 올리고머와 벤조페논의 혼합물 (K-2) 을 얻었다. GPC

분석에 의해, 우레탄아크릴아미드기 올리고머의 수평균 분자량은 8000 으로 산출되었다.

[0209]

실시에 1 ~ 24 와 비교예 1 ~ 8

[0210]

각 합성예에서 얻어진 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-1) ~ (C-18) 과 공지된 광중합 개시제 (G), 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않는 벤조페논 함유 광중합 개시제 (K-1), 우레탄아크릴아미드기 올리고머와 벤조페논의 혼합물 (K-2) 를 사용하고, 표 1 ~ 표 3 에 나타내는 비례로 단관능성 불포화 화합물 (H), 다관능성 불포화 화합물 (I) 및 그 밖의 성분 (J) 를 계량하고, 25 °C 에서 30 분간 혼합하고, 광경화성 수지 조성물을 조제하였다. 얻어진 광경화성 수지 조성물에 사용된 각 성분의 상용성 및 상이한 파장의 광선에 대한 경화성을 하기 방법에 의해 평가하고, 그 결과를 표 1 ~ 3 에 나타낸다.

[0211]

(1) 상용성

[0212]

조제한 광경화성 수지 조성물 상태를 육안으로 관찰하고, 각 성분의 상용성을 3 단계로 나누어 평가하였다.

[0213]

○ : 침전물이나 탁함이 없고, 완전하게 용해된 투명한 상태이다.

[0214]

△ : 약간 탁함이 있다.

[0215]

× : 침전물이나 탁함이 있다.

[0216]

(2) 경화성

[0217]

얻어진 광경화성 수지 조성물을 두께 100 μm 의 PET 필름 (「코스모샤인 A-4100」 토요보 제조) 접착 용이 처리면 상에 바 코터를 사용하고, 막두께가 20 μm 가 되도록 도포한 후, 자외선을 조사하여 도막을 경화시켜, 경화물에 접촉했을 때의택이 없어지는 적산 광량을 구해, 경화성을 4 단계로 나누어 평가하였다. 또한, 자외선 조사용 램프는 하기 1) ~ 3) 의 3 종류를 사용하였다. 또,택이 없어지기까지 필요한 적산 광량이 낮을수록, 경화성이 높다.

[0218]

1) 메탈 할라이드 램프 : 파장 200 ~ 450 nm, 출력 100 mW/cm²

[0219]

2) UVLED 램프 : 파장 385 nm, 출력 100 mW/cm²

[0220]

3) UVLED 램프 : 파장 405 nm, 출력 100 mW/cm²

[0221]

◎ : 적산 광량 1000 mJ/cm² 미만에서 택이 없어진다.

[0222]

○ : 적산 광량 1000 mJ/cm² 이상, 3000 mJ/cm² 미만에서 택이 없어진다.

[0223]

△ : 적산 광량 3000 mJ/cm² 이상, 20000 mJ/cm² 미만에서 택이 없어진다.

[0224]

× : 적산 광량 20000 mJ/cm² 에서도 택이 잔류한다.

표 1

| 광경화성 수지 조성물 (wt%) | 실시에 | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 광중합 개시제 | C-1 | C-1 | C-2 | C-3 | C-3 | C-4 | C-4 | C-5 | C-6 | C-6 |
| | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0.5 | 5 | 5 | 50 |
| H-1 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 24.5 | 20 | 20 | 20 |
| H-2 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| I-1 | 25 | 20 | 25 | 25 | 20 | 25 | 20 | 25 | 25 | |
| I-2 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| J-1 | | 5 | | | | | 5 | | | |
| J-2 | | | | | 5 | | | | | |
| 상용성 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 경화성 | 메탈할라이드 램프 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| | 385nm UVLED | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| | 405nm UVLED | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | △ | ○ | ◎ |

[0225]

표 2

| 광경화성 수지 조성물 (wt%) | 실시예 | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 광중합 개시제 | C-7 | C-8 | C-9 | C-10 | C-10 | C-11 | C-11 | C-12 | C-13 | C-14 | C-15 | C-16 | C-17 | C-18 |
| | 5 | 10 | 95 | 1 | 10 | 10 | 30 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1 분자 당 벤조페논기의 평균 개수 | 1 | 2 | 4 | 6 | 6 | 1 | 1 | 12 | 1 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 1 분자 당 우레탄 결합의 평균 개수 | 4 | 10 | 12 | 30 | 30 | 10 | 10 | 36 | 22 | 12 | | | | 12 |
| H-1 | 20 | 20 | | 29 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| H-2 | 30 | 30 | | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| I-1 | 20 | 20 | | 20 | 20 | 20 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| I-2 | 20 | 20 | 5 | 20 | 20 | 20 | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| J-1 | 5 | | | | | | | | | | | | | |
| J-2 | | | | | | | 5 | | | | | | | |
| 상용성 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 경화성 | 메탈할라이드 램프 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 385nm UVLED | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| | 405nm UVLED | ○ | ○ | ◎ | △ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |

[0226]

표 3

| 광경화성 수지 조성물 (wt%) | 비교예 | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| 광중합 개시제 | G-1 | G-2 | G-2 | G-3 | G-4 | G-5 | K-1 | K-2 | |
| | 5 | 5 | 0.5 | 5 | 2 | 5 | 10 | 10 | |
| 1 분자 당 벤조페논기의 평균 개수 | | | | | | | 1 | | |
| 1 분자 당 우레탄 결합의 평균 개수 | | | | | | | 10 | 10 | |
| H-1 | 20 | 20 | 24.5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| H-2 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | |
| I-1 | 25 | 25 | 20 | 25 | 20 | 25 | 20 | 20 | |
| I-2 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| J-1 | | | 5 | | 3 | | | | |
| J-2 | | | | | 5 | | | | |
| 상용성 | ○ | △ | × | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 경화성 | 메탈할라이드 램프 | ○ | △ | × | ○ | × | △ | △ | × |
| | 385nm UVLED | × | × | × | × | × | × | △ | × |
| | 405nm UVLED | × | × | × | × | × | × | × | × |

[0227]

[0228]

실시예 25 ~ 29 와 비교예 9 ~ 11

[0229]

각 합성예에서 얻어진 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (C-1) ~ (C-18) 과 공지된 광중합 개시제 (G), 벤조페논 함유 광중합 개시제 (K-1), 벤조페논 첨가 광중합 개시제 (K-2) 를 사용하고, 표 4 에 나타내는 비례로 단관능성 불포화 화합물 (H), 다관능성 불포화 화합물 (I) 및 그 밖의 성분 (J) 을 계량하고, 25 °C 에서 30 분간 혼합하고, 광경화성 하드 코트용 수지 조성물을 조제하였다. 얻어진 광경화성 하드 코트용 수지 조성물의 밀착성, 연필 경도, 내황변성, 내후성, 내부식성을 하기 방법에 의해 평가하고, 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0230]

(3) 밀착성

[0231]

얻어진 광경화성 하드 코트용 수지 조성물을 폴리카보네이트 (「PC1600」 타키론 씨아이 제조), 유리 (「이글 XG」 코닝 재팬 제조), SUS304 의 각 테스트 피스 위에 바 코터를 사용하여, 건조막 두께가 5 μm 가 되도록 도포하고, 80 °C 의 항온조에서 2 분간 건조시켰다. 파장 385 nm, 출력 100 mW/cm² 의 UVLED 램프에 의해 적산 광량이 3000 mJ/cm² 가 되도록 조사를 실시하고, 경화막을 제작하였다. 얻어진 경화막을 사용하여, JIS K 5600 에 준거하고, 커터 나이프로 1 mm 사방의 바둑판 눈을 100 개 제작하고, 시판되는 셀로판 테이프를 첩합한 후에

박리했을 때의 테스트 피스 위에 남은 바둑판 눈의 개수를 4 단계로 나누어 평가하였다. 테스트 피스 위에 남는 바둑판 눈의 개수가 많을수록, 밀착성이 높다.

[0232] ◎ : 잔존한 바둑판 눈의 개수가 100 개이다.

[0233] ○ : 잔존한 바둑판 눈의 개수가 90 ~ 99 개이다.

[0234] △ : 잔존한 바둑판 눈의 개수가 60 ~ 89 개이다.

[0235] × : 잔존한 바둑판 눈의 개수가 60 개 미만이다.

[0236] (4) 연필 경도

[0237] 밀착성의 평가와 마찬가지로 폴리카보네이트의 테스트 피스 위에 경화막을 제작하고, JIS K 5600 에 준거하여 경화막의 표면을 연필로 (45° 의 각도, 10 mm 정도) 긁은 후, 경화막 표면에 흠집이 생기지 않는 가장 딱딱한 연필을 연필 경도로 하고, 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0238] ◎ : 연필 경도가 2 H 이상이다.

[0239] ○ : 연필 경도가 HB ~ H 이다.

[0240] △ : 연필 경도가 3 B ~ B 이다.

[0241] × : 연필 경도가 4 B 이하이다.

[0242] (5) 내황변성

[0243] 얻어진 광경화성 하드 코트용 수지 조성물을 두께 100 μm 의 PET 필름 (「코스모샤인 A-4100」 토요보 제조) 접착 용이 처리면 상에 바 코터를 사용하여, 건조막 두께가 5 μm 가 되도록 도포하고, 80 °C 의 항온조에서 2 분간 건조시켰다. 파장 385 nm, 출력 100 mW/cm² 의 UVLED 램프에 의해 적산 광량이 3000 mJ/cm² 가 되도록 조사를 실시하고, 경화막을 제작하고, 온도 23 °C, 상대습도 50 % 의 분위기하에서, 24 시간 정치하였다. 그 후, 경화막의 투과 스펙트럼을 투과색 측정 전용기 (TZ-6000, 닛폰 전색공업 제조) 에 의해 측정하고, 초기 b 치로 하였다. 경화막을 사용하여, 85 °C, 상대습도 85 % 로 설정한 항온습기에 500 시간을 정치하고, 내황변성의 가속 시험을 실시하였다. 시험 후의 경화막을 온도 23 °C, 상대습도 50 % 의 분위기하에서 24 시간 정치한 후, 경화막의 투과 스펙트럼을 동일한 투과색 측정 전용기로 측정하고, 습열 후 b 치로 하였다. 습열 후 b 치와 초기 b 치의 차이는 변화치 Δb 로 하였다 (Δb = 습열 후 b 치 - 초기 b 치). 내황변성은 하기한 바와 같이 3 단계로 나누어 평가하였다.

[0244] ○ : 초기 b 치, 습열 후 b 치는 모두 0.5 이하이며, 또한, Δb 는 0.2 이하이다.

[0245] △ : 초기 b 치, 습열 후 b 치는 어느 하나 또는 모두 0.5 를 초과하였지만, 모두 1.0 이하이며, 또한 Δb 는 0.3 이하이다.

[0246] × : 초기 b 치, 습열 후 b 치는 어느 하나 또는 모두 1.0 을 초과하고, 혹은, Δb 는 0.3 을 초과한다.

[0247] (6) 내후성

[0248] 내황변성 평가와 동일하게 PET 필름 위에 경화막을 제작하고, 선샤인 웨더 미터 (스가 시험기 제조) 에 의해 250 시간의 촉진 시험을 실시하였다. 광택계 (「VG7000」 닛폰 전색공업 제조) 로 시험 전후의 광택도의 변화율을 산출하고, 2 단계로 나누어 평가하였다.

[0249] ○ : 광택도의 변화율이 20 % 미만이다.

[0250] × : 광택도의 변화율이 20 % 이상이다.

[0251] (7) 내부식성

[0252] 얻어진 광경화성 하드 코트용 수지 조성물을 구리의 테스트 피스 위에 바 코터를 사용하여, 건조막 두께가 5 μm 가 되도록 도포하고, 80 °C 의 항온조에서 2 분간 건조시켰다. 파장 385 nm, 출력 100 mW/cm² 의 UVLED 램프에 의해 적산 광량이 3000 mJ/cm² 가 되도록 조사를 실시하고, 경화막을 제작하고, 온도 60 °C, 상대습도 95 % 로 설정한 항온습기에 168 시간 정치하였다. 그 후, 경화막을 테스트 피스로부터 벗기고, 육안으로 테스트 피스의 표면을 관찰하여, 4 단계로 나누어 내부식성을 평가하였다.

- [0253] ◎ : 부식 없음
- [0254] ○ : 아주 조금 부식
- [0255] △ : 조금 부식
- [0256] × : 현저한 부식

표 4

| 광경화성 하드 코트용 수지 조성물 (wt%) | | 실시에 | | | | | 비교예 | | |
|-----------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| | | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 9 | 10 | 11 |
| 광중합 개시제 | | C-2 | C-5 | C-6 | C-8 | C-12 | G-1 | G-2 | K-1 |
| | | 5 | 5 | 5 | 10 | 10 | 5 | 5 | 10 |
| H-3 | | 40 | 30 | 30 | 35 | 30 | 30 | 30 | |
| H-4 | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| I-3 | | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 25 | 15 | |
| I-4 | | 20 | 20 | 20 | 20 | 15 | 20 | 15 | |
| J-3 | | | 10 | 10 | | 10 | | 10 | |
| MEK | | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | |
| 밀착성 | 폴리카보네이트 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | △ | ○ |
| | 유리 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | × | × | × |
| | SUS | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| 연필 경도 | | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | △ | × | △ |
| 내황변성 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ | × |
| 내후성 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ |
| 내부식성 | | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | △ | × | △ |

[0257]

[0258] 표 1 ~ 표 4 의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제 (실시에 1 ~ 24) 는 범용의 단관능성 불포화 화합물이나 다관능성 불포화 화합물과의 상용성이 양호하고, 단파장으로부터 장파장 까지, 다양한 광선에 대한 경화성이 높았다. 한편, 공지된 광중합 개시제를 사용한 경우 (비교예 1 ~ 8), 얻어진 광경화성 수지 조성물의 상용성이 불충분하고, 장파장 광선에 대한 경화성이 낮았다. 이들 실시예와 비교예의 상이한 물성은, 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제가 분자내에 갖는 소수성의 광중합 개시 관능기와 친수성의 불포화 결합의 상호 작용에 의한 것으로 생각된다. 또, 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제를 포함 하는 조성물 (실시에 25 ~ 29) 은, 장파장 광선 조사에 있어서도 높은 경화성을 갖고, 얻어진 경화막이 양호한 밀착성이나 높은 표면 경도를 갖는다. 또, 내황변성이나 내후성, 내부식성도 높고, 이는 광경화 후에 경화 막 중에 잔존하는 미분해물이나, 분해로 부생한 저분자의 분해물이 발생하지 않기 때문으로 생각된다. 이에 비하여, 공지된 광중합 개시제를 포함하는 조성물 (비교예 9 ~ 11) 은, 장파장 광선에 대한 경화성이 낮았기 때문에, 경화막의 밀착성이나 표면 경도, 내황변성, 내후성, 내부식성이 낮았다. 따라서, 본 발명의 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제를 함유하는 조성물을 광경화성 하드 코트제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0259] 산업상 이용 가능성

[0260] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제는 높은 광중합 개시성과 광경화성을 갖고, 메탈 할라이드 램프로부터 파장 405 nm 의 UVLED 램프까지 다중 다양한 광원을 사용하여 광중합의 개시, 광경화 반응을 실시할 수 있다. 또, 분자내의 광중합 개시성 관능기와 에틸렌성 불포화 결합의 종류와 관능 기수를 구조 설계에 의해 임의로 조정할 수 있고, 광중합 개시제의 잔존이나 분해물에 의한 악취 등이 생기지 않고, 양호한 경화물이 얻어진다. 본 발명의 불포화 결합을 갖는 광중합 개시제는 다양한 불포화기 함유 화 합물과 조합함으로써 다양한 용도에 대응하는 광경화성 수지 조성물을 제조할 수 있고, 높은 밀착성이나 표면 경도, 내황변성, 내후성, 내부식성 등의 다양한 물성을 부여하는 것이 가능하고, 광경화성 잉크 조성물, 광경화 성 잉크젯 잉크 조성물, 광경화성 손톱 화장료 조성물, 광경화성 접착제 조성물, 광경화성 접착제 조성물, 광경 화성 봉지제 조성물, 광경화성 코트제 조성물, 광경화성 가식 시트용 수지 조성물, 광경화성 자체 수복 재료용 수지 조성물, 광경화성 엘라스토머 조성물, 광경화성 입체 조형용 수지 조성물, 광경화성 차량용 코트제 조성물 등으로서 바람직하게 사용할 수 있다.