



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0065507
(43) 공개일자 2017년06월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 4/00* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7007391
- (22) 출원일자(국제) 2015년07월10일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년03월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/069957
- (87) 국제공개번호 WO 2016/051914
 국제공개일자 2016년04월07일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-197803 2014년09월29일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시끼가이샤 쓰리본드
 일본, 도쿄, 하치오지시, 미나미오사와 4-3-3
- (72) 발명자
타케오, 유코
 일본, 가나가와 2520146, 사가미하라시,
 미도리구, 오야마초, 1-1, 쓰리본드 화인 케미칼
 가부시끼가이샤
오츠키, 나오야
 일본, 가나가와 2520146, 사가미하라시,
 미도리구, 오야마초, 1-1, 쓰리본드 화인 케미칼
 가부시끼가이샤
- (74) 대리인
특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은, 우수한 후막 경화성을 가지면서 경화율이 높은 은폐성이 있고, 또한 우수한 저장 안정성을 갖는 광경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, (A)~(E) 성분을 함유하는 광경화성 수지 조성물; (A)성분: 류코 염료 (B)성분: 광산발생제 (C)성분:라디칼 중합성 화합물(3급 아민 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 제외) (D)성분:광 라디칼 중합 개시제 (E)성분:3급 아민 화합물.

(52) CPC특허분류

C09D 4/00 (2013.01)

C09D 7/12 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 4/00 (2013.01)

C09K 3/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A)~(E)성분을 함유하는 광경화성 수지 조성물;

(A)성분: 류코 염료

(B)성분: 광산발생제

(C)성분: 라디칼 중합성 화합물(단, 3급 아민 골격을 갖는(메타)아크릴레이트를 제외)

(D)성분: 광 라디칼 중합 개시제

(E)성분: 3급 아민 화합물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (E)성분이, N-페닐디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, p-메틸페닐디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리부탄올아민, 트리오소프로판올아민, N-메틸-디에탄올아민, N-메틸-디메탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸-p-톨루이딘, N,N-디메틸-아닐린, N,N-(디메틸아미노)에틸-메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노아세트페논, N,N-디메틸아미노벤조페논, N,N-디에틸아미노벤조페논, N-메틸피페리딘, N-에틸피페리딘, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸사이클로헥실아민, 아크릴로일모르폴린, 모르폴리노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 또는 2항에 있어서,

상기 (C)성분 100질량부에 대하여, 상기 (E)성분을 0.01~200질량부 함유하는, 광경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 1~3항의 어느 한 항에 있어서,

상기 (C)성분 100질량부에 대하여, 상기 (E)성분을 0.01~100질량부 및 (B)성분을 0.01~10질량부 함유하는, 광경화성 수지 조성물.

청구항 5

제 1~4항의 어느 한 항에 있어서,

상기 (C)성분이, 올리고머와 모노머를 포함하는, 광경화성 수지 조성물.

청구항 6

제 1~5항의 어느 한 항에 있어서,

상기 (D)성분이, 아세트페논계 광 라디칼 중합 개시제 및 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 중합 개시제의 적어도 하나를 포함하는, 광경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 1~6항의 어느 한 항에 있어서,

상기 (B)성분이, 오늄염계 광산발생제인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 8

제 1~7항의 어느 한 항에 있어서,
상기 (B)성분이, 아틸숄포늄염인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 9

제 1~8항의 어느 한 항에 있어서,
경화물이 검은색인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 10

제 1~9항의 어느 한 항에 있어서,
주형용 수지, 셀레, 포팅제, 접착제 또는 피복 재료용 광경화성 수지 조성물인, 광경화성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 우수한 후막 경화성 및 경화물이 높은 은폐성을 가지며, 또한 우수한 저장 안정성을 갖는 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 은폐성이 높은 광경화성 수지 조성물은, 플렉서블 배선판용 피복 재료(일본특개2013-194156호 공보 참조), 시작(試作) 모델의 복제품용 주형 재료(일본특개평11-060962호 공보 참조), 렌티큘러 렌즈의 블랙 스트라이프(일본특개2013-082924호 공보 참조), 전자기기 등의 조립용 접착제(일본특개2014-025021호 공보 참조) 등에 다양하게 사용되고 있다. 광경화성 수지 조성물에 은폐성을 부여하는 대표적인 방법으로는, 안료의 카본블랙을 배합하는 것을 들 수 있으나, 은폐성을 얻을 수 있는 반면, 자외선 등의 활성 에너지 선의 대부분이 카본블랙에 흡수되므로, 안료의 농도가 과도히 높으면 경화성 불량이 생긴다고 하는 과제가 있다.

[0003] 이와 같은 배경으로, 일본 특개평 11-060962호 공보에는, 광 라디칼 중합 개시제, 산에 의해 착색한다고 하는 특징을 갖는 류코 염료, 광산발생제, 에틸렌성 불포화화합물을 함유하는 주형용 감광성 수지 조성물에 의해, 경화물이 검은색이면서, 우수한 후막 경화성을 갖는 것이 공개되어 있다. 이것은, 「광조사에 의해 발생하는 라디칼중」이 「광조사에 의해 발생하는 산」의 발생 속도보다 빠르다는 것을 이용한 것이다. 다시 말해, 산에 의해 흑색화 되기 전에, 심부(深部)까지 광을 투과시켜 경화시킨다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 주형용 수지에 적용하기 위해서는 우수한 후막 경화성이 요구되나, 일본 특개평11-060962호 공보에 공개된 주형용 감광성 수지 조성물에서는, 후막 경화성이 불충분하였다.

[0005] 본 발명자들은, 상기 과제에 비추어 예의 검토하였다. 그 결과, 광경화성 수지 조성물에 관한 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 본 발명의 요지를 이하에 설명한다. 본 발명의 일 실시태양은, (A)~(E)성분을 함유하는 광경화성 수지 조성물이다;

[0006] (A)성분: 류코 염료

[0007] (B)성분: 광산발생제

[0008] (C)성분: 라디칼 중합성 화합물(3급 아민 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트를 제외함)

[0009] (D)성분: 광 라디칼 중합 개시제

[0010] (E)성분: 3급 아민 화합물.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시형태는, (A)~(E)성분을 함유하는 광경화성 수지 조성물이다;
- [0012] (A)성분: 류코 염료
- [0013] (B)성분: 광산발생제
- [0014] (C)성분: 라디칼 중합성 화합물(3급 아민 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트를 제외함)
- [0015] (D)성분: 광 라디칼 중합 개시제
- [0016] (E)성분: 3급 아민 화합물.
- [0017] 이와 같은 구성에 의해, 우수한 후막 경화성을 가지면서 경화물이 높은 은폐성을 갖는 광경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 상기 광경화성수지는, 우수한 저장 안정성을 가질 수 있다.
- [0018] 이하에 본 발명의 실시의 형태에 대해 설명한다. 한편, 본 발명은, 이하의 실시의 형태만으로 한정되지 않는다.
- [0019] 본 명세서에 있어서, 범위를 나타내는 「X~Y」는 「X이상 Y이하」를 의미하고, 「중량」과 「질량」, 「중량%」와 「질량%」 및 「중량부」와 「질량부」는 동의어로 취급한다. 또한, 특별히 기재하지 않는 한, 조작 및 물성 등의 측정은 실온(20~25도)/상대습도 40~50%의 조건으로 측정한다. 한편, 「(메타)아크릴레이트」는, 「아크릴레이트」 또는 「메타 아크릴레이트」를 의미한다.
- [0020] <(A)성분>
- [0021] 본 발명의 (A)성분인 류코 염료는, 산과의 접촉에 의해 발색하는 화합물이며, 경화물에 은폐성을 줄 수 있다. 또한, 류코 염료는, 종류에 따라 검은색, 청색, 녹색, 적색 등으로 발색 시킬 수 있지만, 은폐성이 우수하다는 관점에서, 검은색의 발색을 얻을 수 있는 류코 염료가 바람직하다.
- [0022] (A)성분 중에서도, 검은색의 발색을 얻을 수 있는 류코 염료로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디프로필아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디메틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-크실리디노플루오란, 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈라이드 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 경화물의 은폐성 및 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성의 관점에서, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 (A)성분의 시판품으로는, 특별히 한정되지 않지만, S-205, BLACK305, ETAC, BLACK100, NIR BLACK78 (야마다 화학공업 주식회사제), ODB, ODB-2, ODB-4, ODB-250, Black-XV(야마모토카세이 주식회사제) 등을 들 수 있다.
- [0024] 본 발명의 (A)성분의 바람직한 배합량은, 후술하는 (C)성분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부의 범위이며, 바람직하게는, 0.05~10질량부이며, 보다 바람직하게는, 0.5~5질량부이다. (A)성분이 0.01질량부 이상이면, 경화물이 높은 은폐성을 가질 수 있다. 또한, (A)성분이 20질량부 이하이면, 광경화성 수지 조성물이 우수한 후막 경화성을 가질 수 있다.
- [0025] <(B)성분>
- [0026] 본 발명의 (B)성분인 광산발생제는, 활성 에너지 선의 조사에 의해 루이스산이나 브뢴스테드산 등의 산을 발생시키는 화합물이다. 상기 (B)성분에 의해 발생한 산에 의해 상기 (A)성분인 류코 염료를 발색 시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 은폐성 및 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성을 양립할 수 있다는 관점에서, 365nm 이상의 파장영역을 흡수하는 광산발생제인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (B)성분으로는, 오늄염계 광산발생제와 비이온성 광산발생제로 크게 나눌 수 있다.
- [0027] 본 발명으로 사용할 수 있는 오늄염으로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 헥사플루오로안티모네이트 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, [PR6]-(단, R은 각각 독립적으로 불소원자 또는 탄소원자수 1~12의 불소화 알킬기이며, 적어도 하나의 R은 탄소원자수 1~12의 불소화 알킬기이다.)로 나타내는 음이온, [BR4]-(단, R은 각각 독립적으로 불소원자 또는 탄소원자수 1~12의 불소화 알킬기이

며, 적어도 하나의 R은 탄소원자수 1~12의 불소화 알킬기이다.)로 나타내는 음이온, [SbR6]⁻(단, R은 각각 독립적으로 불소원자 또는 탄소원자수 1~12의 불소화 알킬기이며, 적어도 하나의 R은 탄소원자수 1~12의 불소화 알킬기이다.)로 나타내는 음이온, 헥사클로로안티모네이트 음이온, 트리플루오로메탄술포산 이온, 또는 플루오로술포산 이온 등의 카운터 음이온을 갖는 아릴요도늄염, 아릴술포늄염 또는 아릴디아조늄염 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 경화물의 은폐성 및 광경화성 수치 조성물의 후막 경화성의 관점에서, 헥사플루오로안티모네이트 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, [PR6]⁻로 나타내는 음이온, [BR4]⁻로 나타내는 음이온, [SbR6]⁻로 나타내는 음이온 중 어느 것의 카운터 음이온을 가지는 아릴술포늄염이 바람직하고, 환경에 대한 부하가 적다는 관점에서, 테트라플루오로보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, [PR6]⁻로 나타내는 음이온, 또는 [BR4]⁻로 나타내는 음이온의 어느 것의 카운터 음이온을 가지는 아릴술포늄염이 보다 바람직하고, 구체적으로는, 트리아릴술포늄-헥사플루오로포스페이트염 등을 들 수 있다.

[0028] 상기 오늄염계 광산발생제의 시판품으로는, 예를 들면, IRGACURE250, IRGACURE270(BASF사제), WPI-113, WPI-116, WPI-169, WPI-170, WPI-124, WPAG-638, WPAG-469, WPAG-370, WPAG-367, WPAG-336(와코순야쿠 공업 주식회사제), B2380, B2381, C1390, D2238, D2248, D2253, I0591, T1608, T1609, T2041, T2042(도쿄카세이공업 주식회사제), AT-6992, At-6976(ACETO사제), CPI-100, CPI-100P, CPI101A, CPI-200K, CPI-210S(산아프로 주식회사제), SP-056, SP-066, SP-130, SP-140, SP-150, SP-170, SP-171, SP-172(ADEKA주식회사제), CD-1010, CD-1011, CD-1012(사토머사제), San Aid SI-60, SI-80, SI-100, SI-60L, SI-80L, SI-100L, SI-L145, SI-L150, SI-L160, SI-L110, SI-L147(산신카카쿠공업 주식회사제), PI2074(로디아제팬제) 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0029] 상기 비이온성 광산발생제로는, 예를 들면, 페나실술포늄형 광산발생제, o-니트로벤질에스테르형 광산발생제, 이미노술포네이트형 광산발생제, N-하이드록시이미드의 술포산에스테르형 광산발생제 등이 있을 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 비이온성 광산발생제의 구체적인 화합물로서는, 술포닐디아조메탄, 옥심술포네이트, 이미드술포네이트, 2-니트로벤질설포네이트, 디술포, 피로갈롤설포네이트, p-니트로벤질-9,10-디메톡시안트라센-2-설포네이트, N-설포닐-페닐술포아미드, 트리플루오로메탄술포산-1,8-나프탈이미도, 노나플루오로부탄술포산-1,8-나프탈이미도, 퍼플루오로옥탄술포산-1,8-나프탈이미도, 펜타플루오로벤젠술포산-1,8-나프탈이미도, 노나플루오로부탄술포산-1,3,6-트리옥소-3,6-디하이드로-1H-11-티아-아자사이클로펜타안트라센-2-일에스테르, 노나플루오로부탄술포산-8-이소프로필-1,3,6-트리옥소-3,6-디하이드로-1H-11-티아-2-아자사이클로펜타안트라센-2-일에스테르, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술포산클로라이드, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술포산클로라이드, 1,2-벤조퀴논-2-디아지도-4-술포산클로라이드, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술포산나트륨, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술포산나트륨, 1,2-벤조퀴논-2-디아지도-4-술포산나트륨, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술포산칼륨, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술포산칼륨, 1,2-벤조퀴논-2-디아지도-4-술포산칼륨, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술포산메틸, 1,2-벤조퀴논-2-디아지도-4-술포산메틸 등을 들 수 있다.

[0030] 상기 비이온성 광산발생제의 시판품으로는, WPAG-145, WPAG-149, WPAG-170, WPAG-199(와코순야쿠공업 주식회사제), D2963, F0362, M1209, M1245(도쿄카세이공업 주식회사제), SP-082, SP-103, SP-601, SP-606(ADEKA 주식회사제), SIN-11(주식회사 산보화학연구소제), N6T-1TF(산아프로 주식회사제) 등을 들 수 있다.

[0031] 본 발명의 (B)성분의 바람직한 배합량은, 후술하는 (C)성분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.01~10질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.3~10질량부이다. 상기 (B)성분이 0.01질량부 이상이면, (A)성분인 류코 염료를 발색시키는 효과가 커지므로, 경화물이 높은 은폐성을 가질 수 있다. 또한, (B)성분이 20질량부 이하이면, 경화물이 충분한 내열성을 가질 수 있다. 또한, 발색성의 관점에서, (A)성분 1질량부에 대하여, (B)성분이 0.1~20질량부인 것이 바람직하다.

[0032] <(C)성분>

[0033] 본 발명의 (C)성분인 라디칼 중합성 화합물은, 접착제 및 도료 등에 통상 사용되고 있는 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 사용할 수 있고, 구체적으로는 (메타)아크릴로일기 함유 화합물 등을 들 수 있다. 상기 (C)성분으로는, 예를 들면, 단관능성, 2관능성, 3관능성 및 다관능성의 모노머 및 올리고머 등을 사용할 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 이종 이상의 혼합물로 이용할 수 있다. 그 중에서도 광경화성 및 경화물의 물성이 우수하다는 관점에서, 상기 (C)성분은, 올리고머와 모노머를 포함하는, 즉 올리고머와 단관능성, 2관능성, 3관능성 및 다관능성의 모노머의 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 한편, 본 발명에 있어서 3급 아민 골격을

갖는 (메타)아크릴레이트는, 후술하는 (E)성분으로 취급하는 것으로 한다.

[0034] 상기 단관능성 모노머로는, 예를 들면, 아크릴산, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 부톡시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-메타크릴옥시에틸호박산, 2-메타크릴옥시에틸헥사히드로프탈산, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로피푸릴(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라하이드로피푸릴(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜테닐옥시(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 노닐페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 글리세롤(메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 메타크릴옥시에틸산포스페이트(methacryloxyethyl acid phosphate), 2-히드록시에틸메타크릴산포스페이트, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 본 발명의 (A)성분 및 (B)성분의 상용성 및 경화성이 우수하다는 관점에서, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜테닐옥시(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트 등이 바람직하다.

[0035] 상기 2관능성 모노머로는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 네오헥틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 스테아린산 변성 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜테닐디아크릴레이트, 디(메타)아크릴로일이소시아누레이트, 알킬렌옥사이드 변성 비스페놀디(메타)아크릴레이트, 디메틸올-트리아이클로메칸디아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0036] 상기 3관능성 모노머로는, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.

[0037] 상기 다관능성 모노머로는, 예를 들면 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨모노하이드록시펜타(메타)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 이소시아눌산 E0변성 디 및 트리아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0038] 이것들의 단관능성, 2관능성, 3관능성 및 다관능성 모노머는, 단독으로, 또는 이종 이상의 혼합물로 이용할 수 있다.

[0039] 상기 올리고머로는, 예를 들면, 폴리부타디엔 골격의 우레탄(메타)아크릴레이트, 수첨 폴리부타디엔 골격의 우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리카보네이트 골격의 우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리에테르 골격의 우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르 골격의 우레탄(메타)아크릴레이트, 피마자유 골격의 우레탄(메타)아크릴레이트, 이소프렌계(메타)아크릴레이트, 수첨 이소프렌계(메타)아크릴레이트, 에폭시(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴기 함유 아크릴폴리머 등을 들 수 있다.

[0040] <(D)성분>

[0041] 본 발명에 사용되는 (D)성분인 광 라디칼 중합 개시제는, 활성 에너지선을 조사하는 것에 의해, 라디칼이 발생하는 화합물이면 한정되지 않는다. 또한, 경화물의 은폐성 및 광경화성 수치 조성물의 후막 경화성을 양립할 수 있다는 관점에서, 365nm이상의 파장영역을 흡수하는 광 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 또한, (D) 성분으로는, 예를 들면, 아세토페논계 광 라디칼 중합 개시제, 벤조인계 광 라디칼 중합 개시제, 벤조페논계 광 라디칼 중합 개시제, 티오코산톤계 광 라디칼 중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 중합 개시제, 티타노센계 광 라디칼 중합 개시제 등을 들 수 있고, 그 중에서도 광경화성 수치 조성물의 후막 경화성 및 경화물의 은폐성이 우수하다는 관점에서, 아세토페논계 광 라디칼 중합 개시제 및 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 중합

개시제의 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 이것들은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

[0042] 상기 아세토페논계 광 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들면, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, 2-메틸-2-모르폴리노(4-티오메틸페닐)프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논, 2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판은 올리고머 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 아세토페논계 광 라디칼 중합 개시제의 시판품으로는, IRGACURE 184, DAROCUR 1173, IRGACURE 2959, IRGACURE 127(BASF사제), ESACURE KIP-150(Lamberti s.p.a.사제) 등을 들 수 있다.

[0043] 상기 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들면, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 중합 개시제의 시판품으로는, LUCIRIN TPO, IRGACURE819, IRGACURE819DW(BASF사제) 등을 들 수 있다.

[0044] 본 발명의 (D)성분의 배합량은, (C)성분 100질량부에 대하여, 0.1~15질량부가 바람직하고, 1~10질량부가 보다 바람직하다. 상기 (D)성분이, 0.1질량부 이상이면, 활성 에너지 선에 의한 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성이 향상될 수 있고, 15질량부 이하이면, 광경화성 수지 조성물의 보존 안정성이 향상될 수 있다.

[0045] <(E)성분>

[0046] 본 발명의 (E) 성분인 3급 아민 화합물은, 본 발명의 (A)~(D)성분과 조합에 의해, 우수한 저장 안정성 및 후막 경화성을 양립한 광경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 상기 (E)성분은, 광경화성 수지 조성물의 저장 안정성의 관점에서, 1급 또는 2급 아미노기를 포함하지 않는, 3급 아미노기만을 갖는 화합물이 바람직하다. 또한, 상기 (E)성분에 의해 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성이 향상되는 이유는 확실하지 않지만, (E)성분에 의해 산에 의한 류코 염료의 발색을 늦출 수 있고, 막형성시에 심부까지 광을 투과시킬 수 있는 것에 기인한다고 추측된다. 또한, (E)성분에 의해 광경화성 수지 조성물의 저장 안정성이 향상되는 이유는 확실하지 않지만, 1급 또는 2급 아민 화합물이면 (C)성분과의 사이에서 마이클 부가반응이 생기므로 광경화성 수지 조성물의 저장 안정성이 떨어지는 것이라 생각된다. 한편, 본 발명의 (E)성분이면 (C)성분과 마이클 부가반응이 생기지 않으므로, 광경화성 수지 조성물의 저장 안정성이 향상되는 것이라 추측된다. 단, 본 발명의 기술적 범위가, 상기 추론에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0047] 상기 (E)성분으로서는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, N-페닐디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, p-메틸페닐디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리부탄올아민, 트리아소프로판올아민, N-메틸디에탄올아민 또는 N-메틸디메탄올아민 등의 치환기의 적어도 하나가 탄소원자수 1~8의 직쇄형 또는 분지형의 하이드록시 알킬기인 3급 아민 화합물; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸-p-톨루이딘, N,N-디메틸-아닐린, N,N-(디메틸아미노)에틸-메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노아세토페논, N,N-디메틸아미노벤조페논, N,N-디에틸아미노-벤조페논, N-메틸피페리딘, N-에틸피페리딘, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸사이클로헥실아민, 아크릴로일모르폴린, 모르폴리노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 혼합해서 이용할 수 있다. 이것들 중에서도, 광경화성 수지 조성물의 저장 안정성이 우수하고, 경화물의 은폐성 및 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성이 우수하므로, (E)성분은, 상기 치환기의 적어도 하나가 탄소원자수 1~8의 직쇄형 또는 분지형의 하이드록시알킬기인 3급 아민 화합물; 아크릴로일모르폴린, 모르폴리노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 및 N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 또한, 상기의 관점에 더해, 후술하는 (C)성분에 대한 (E)성분의 배합량을 적게 할 수 있다는 관점에서, (E)성분은, 치환기의 적어도 하나가 탄소원자수 1~8의 직쇄형 또는 분지형의 하이드록시알킬기인 3급 아민 화합물을 적어도 1종 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0048] 본 발명의 (E)성분의 배합량은, (C)성분 100질량부에 대하여, 0.01~200질량부가 바람직하고, 0.05~150질량부가 보다 바람직하고, 0.1~100질량부가 특히 바람직하다. (E)성분의 배합량이 0.01질량부 이상이면, 활성 에너지 선에 의한 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성이 향상될 수 있고, 200질량부 이하이면, 경화물의 은폐성이 향상될 수 있다. 또한, (E)성분으로 치환기의 적어도 하나가 탄소원자수 1~8의 직쇄형 또는 분지형의 하이드록시알킬기인 3급 아민 화합물이 적어도 1종 포함될 경우, (C)성분에 대한 (E)성분의 배합량을 적게 할 수도 있

고, (C)성분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부이며, 바람직하게는 0.05~15질량부이며, 보다 바람직하게는, 0.1~10질량부이다.

- [0049] 또한, (E)성분 및 (B)성분의 배합량은, 높은 은폐성과 후막 경화성을 양립할 수 있다는 관점에서, (C)성분 100질량부에 대하여, 상기 (E)성분을 0.01~100질량부 및 (B)성분을 0.01~10질량부 함유하는 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 대하여, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서, 스티렌계 공중합체 등의 각종 엘라스토머, 폴리티올 화합물, 증감제, 충전제, 보존 안정제, 산화 방지제, 광안정제, 중금속 불활성제, 밀착 부여제, 가소제, 소포제, 안료, 방청제, 레벨링제, 분산제, 레올로지 조정제, 난연제 및 계면활성제 등의 첨가제를 사용할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 대하여, 광경화성을 향상시킬 목적으로 폴리티올 화합물을 첨가할 수도 있다. 폴리티올 화합물로는, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 부탄디올 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리스-[(3-메르캅토프로피오닐옥시)-에틸]-이소시아누레이트, 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 테트라에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리스리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,4-비스(3-메르캅토프로피오닐옥시)부탄, 1,3,5-트리스(3-메르캅토프로피오닐옥시)에틸-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등을 들 수 있다.
- [0052] 본 발명에 대하여, 광경화성을 향상시킬 목적으로 증감제를 첨가할 수도 있다. 증감제로는, 예를 들면, 안트라센, 콰이렌, 페틸렌, 크산톤, 티오크산톤, 에오신, 케토쿠마린, 쿠마린, 이소벤조퓨란 등을 들 수 있다.
- [0053] 본 발명에 대하여, 경화물의 탄성율, 유동성 등의 개량을 목적으로, 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성 및 저장 안정성을 저해하지 않을 정도의 충전제를 첨가할 수도 있다. 구체적으로는, 유기질 분체, 무기질 분체, 금속질 분체 등을 들 수 있다.
- [0054] 상기 무기질 분체의 충전제로는, 유리, 흙드 실리카, 알루미늄, 마이카, 세라믹스, 실리콘 고무 분체, 탄산칼슘, 질화 알루미늄, 카본 분, 카올린 클레이, 건조 점토광물, 건조 규조토 등을 들 수 있다. 무기질 분체의 배합량은, (A)성분 100질량부에 대하여, 0.1~100질량부가 바람직하다. 0.1질량부 이상이면, 경화물의 탄성율, 유동성 등의 개량 효과를 얻을 수 있고, 100질량부 이하이면, 광경화성 수지 조성물의 유동성이 우수하고, 작업성이 향상된다.
- [0055] 상기 흙드 실리카는, 광경화성 수지 조성물의 점도조정 또는 경화물 기계적 강도를 향상시킬 목적으로 배합할 수 있다. 바람직하게는, 디메틸실란, 트리메틸실란, 알킬실란, 메타크릴옥시실란, 오가노 클로로실란, 폴리디메틸실록산, 헥사메틸디실라잔 등으로 표면 처리한 흙드 실리카를 이용할 수 있다. 흙드 실리카의 시판품으로는, 예를 들면, AEROSIL(등록상표) R972, R972V, R972CF, 14R974, R976, R976S, R9200, RX50, NAX 50, NX90, RX200, RX300, R812, R812S, R8200, RY50, NY50, RY200S, RY200, RY300, R104, R106, R202, R805, R816, T805, R711, RM50, R7200(일본 아에로질 주식회사제) 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 유기질 분체의 충전제로는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론, 가교 아크릴, 가교 폴리스틸렌, 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리카보네이트 등을 들 수 있다. 유기질 분체의 배합량은, (A)성분 100질량부에 대하여, 0.1~100질량부가 바람직하다. 0.1질량부 이상이면, 경화물의 탄성율, 유동성 등의 개량 효과를 얻을 수 있고, 100질량부 이하이면, 광경화성 수지 조성물의 유동성이 우수하고, 작업성이 향상된다.
- [0057] 본 발명에 대하여 보존 안정제를 첨가할 수도 있다. 상기 보존 안정제로는, 벤조퀴논, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르 등의 라디칼 흡수제, 에틸렌디아민 4아세트산 또는 그 2-나트륨염, 옥살산, 아세틸아세톤, o-아미노페놀 등의 금속 킬레이트화제 등을 첨가할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 대하여, 산화 방지제를 첨가할 수도 있다. 상기 산화 방지제로는, 예를 들면, β-나프토퀴논, 2-메톡시-1,4-나프토퀴논, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 모노-tert-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-tert-부틸하이드로퀴논, p-벤조퀴논, 2,5-디페닐-p-벤조퀴논, 2,5-디-tert-부틸-p-벤조퀴논 등의 퀴논계 화합물; 페노타아진, 2,2-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 카테콜, tert-부틸카테콜, 2-부틸-4-하이드록시안니솔, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-하이드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트, 4,4'-

부틸리텐비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 3,9-비스 [2- [3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시] -1,1-디메틸에틸] -2,4,8,10-테트라옥사스파이로 [5,5] 운데칸, 펜타에리스리톨테트라키스 [3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 티오디에틸렌비스 [3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥산-1,6-디일비스 [3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오나미드], 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시, C7~C9측쇄(側鎖) 알킬에스테르, 2,4-디메틸-6-(1-메틸펜타데실)페놀, 디에틸 [[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐] 메틸] 포스포네이트, 3,3', 3", 5,5', 5"-헥사-tert-부틸-a, a', a"- (메틸렌-2,4,6-톨릴)트리-p-크레졸, 칼슘디에틸비스 [[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐] 메틸] 포스포네이트, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스 [3-(5-tert-부틸-4-하이드록시-m-톨릴)프로피오네이트], 헥사메틸렌비스 [3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5 H)-트리온, 1,3,5-트리스 [(4-tert-부틸-3-하이드록시-2,6-크실틸)메틸] -1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, N-페닐벤젠아민과 2,4,6-트리메틸펜텐과의 반응 생성물, 2,6-디-tert-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀, 피크린산 등의 페놀계 화합물; 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스 [2- [[2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조 [d,f] [1,3,2] 디옥사포스페핀-6-일] 옥시] 에틸] 아민, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스 [2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐] 에틸에스테르아인산, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐) [1,1-비스페닐] -4,4'-디일비스포스파이트, 6- [3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시] -2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조 [d,f] [1,3,2] 디옥사포스페핀 등의 인계 화합물; 디라우릴3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리스리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 락톤계 화합물; 비타민 E계 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 페놀계 화합물이 호적하다.

[0059] 본 발명에 대하여, 밀착 부여제를 첨가할 수도 있다. 상기 밀착 부여제로는, $\cdot Y$ -클로로프로필 트리메톡실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리카프로실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐-트리스(β -메톡시에톡시)실란, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, $\cdot Y$ -글리시드옥시프로필트리메톡시실란, $\cdot Y$ -메르캅토프로필트리메톡시실란, $\cdot Y$ -우레이도프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 밀착 부여제의 배합량은, (C)성분 100질량부에 대하여, 0.05~30질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~10질량부이다.

[0060] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, (A)~(E) 성분의 소정량을 배합하여, 믹서 등의 혼합수단을 사용하여, 10~70도의 온도에서, 0.1~5시간 혼합하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0061] 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 자외선, 가시광 등의 광을 조사하는 것에 의해 경화시킬 때의 광원은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 블랙라이트 램프, 마이크로웨이브 여기 수은등, 메탈 할라이드 램프, 나트륨 램프, 할로겐 램프, 크세논 램프, LED, 형광등, 태양광, 전자선 조사장치 등을 들 수 있다. 광조사의 조사량은, 경화물의 특성의 관점에서, 바람직하게는 10kJ/m² 이상이며, 보다 바람직하게는 20kJ/m² 이상이다. 상기 광조사의 조사량의 상한은, 생산성의 관점에서, 바람직하게는 1000kJ/m² 이하이다.

[0062] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, (A)성분인 류코 염료가 산과 접촉하여 발색하고, 상기 광경화성 수지 조성물을 경화하여 얻을 수 있는 경화물이, 검은색, 청색, 녹색, 적색 등으로 발색 될 수 있다. 상기 경화물은, 은폐성이 우수하다는 관점에서, 검은색인 것이 바람직하다.

[0063] 본 발명의 광경화성 수지 조성물이 호적하게 사용되는 용도로는, 주형용 수지, 쉘체, 실링제, 포팅제, 접착제, 피복재, 라이닝재, 잉크 등을 들 수 있다. 그 중에서도 상기 용도로는, 본 발명의 광경화성 수지 조성물이, 저장 안정성이 우수하고, 경화물이 높은 은폐성과 우수한 후막 경화성을 가지므로 주형용 수지, 쉘체, 포팅제, 접착제 또는 피복재 용도인 것이 바람직하다. 한편, 이러한 용도로 사용하는 것에 있어서, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 25도에서 액상인 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 특히 바람직한 용도로는, 플렉서블 배선판용 피복재, 주형용 수지, 렌즈의 블랙스트라이프, 화상 표시장치, 광학부재, CMOS 센서, 하우징과 렌즈 등의 조립용 접착제 등을 들 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0065] 실시예
- [0066] 이하에서는 실시예를 들어, 본 발명에 대해 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명은, 이것들의 실시예에 한정되지 않는다.
- [0067] <광경화성 수지 조성물의 조제>
- [0068] 각 성분을 표1에 나타내는 질량부로 채취하고, 상온(25도)에서 플래니터리 믹서로 60분 혼합하여, 광경화성 수지 조성물을 조제하였다. 한편 상세한 조제량은 표1에 따르며, 수치는 모두 질량부로 표기한다.
- [0069] <(A)성분>
- [0070] a1: 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란(ODB-2, 야마모토카세이 주식회사제)
- [0071] a2: 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란(ODB, 야마모토카세이 주식회사제)
- [0072] <(A)성분의 비교 성분>
- [0073] a'1: 카본블랙(SRB블랙T-04, 미쿠니색소 주식회사제)
- [0074] <(B)성분>
- [0075] b1: 트리아릴술폴늄-헥사플루오로포스페이트염(CPI-100P, 산아프로 주식회사제)
- [0076] <(C)성분>
- [0077] c1: 우레탄(메타)아크릴레이트(UV-3000B, 일본합성화학공업 주식회사제)
- [0078] c2: 이소시아눌산 E0 변성 디 및 트리아크릴레이트(M-313, 도가고세이사제)
- [0079] c3: 디메틸올-트리사이클로데칸 디아크릴레이트(DCP-A, 교에이샤 케미칼 주식회사제)
- [0080] c4: 이소보닐아크릴레이트(라이트아크릴레이트 IBX-A, 교에이샤 케미칼 주식회사제)
- [0081] <(D)성분>
- [0082] d1: 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(DAROCUR1173, BASF사제)
- [0083] d2: 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드(LUCIRIN TPO, BASF사제) <(E)성분>
- [0084] e1: 아크릴로일모르폴린(ACMO, KJ케미칼 주식회사제)
- [0085] e2: 트리이소프로판올아민(도쿄카세이공업 주식회사제)
- [0086] e3: 트리에탄올아민(도쿄카세이공업 주식회사제)
- [0087] e4: N-페닐디에탄올아민(도쿄카세이공업 주식회사제)
- [0088] <(E)성분의 비교 성분>
- [0089] e'1: N-메틸올아크릴아미드
- [0090] e'2: 메타크릴아미드
- [0091] e'3: 1,3-비스아미노메틸사이클로헥산(1,3-BAC, 미츠비시가스화학 주식회사제)
- [0092] e'4: 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄(KAYAHARD A-A, 니혼카야쿠 주식회사제)
- [0093] e'5: 폴리옥시프로필렌디아민(JEFFAMINE D-230)
- [0094] e'6: 메타자일렌디아민(MXDA, 미쓰비시가스화학 주식회사제).
- [0095] 실시예 및 비교예에서 사용한 시험 방법은 하기와 같다.
- [0096] <경화물의 외관확인>
- [0097] 광경화성 수지 조성물을 두께가 0.5mm가 되도록 표면이 평활한 시험편을 작성하고, LED 조사기(파장365nm)를 이

용하여 100mW/cm²×120초의 조건으로 자외선 조사하여 경화물을 얻었다. 그 경화물의 외관을 눈으로 확인하고, 그 결과를 표1에 정리하였다.

[0098] <은폐성 평가>

[0099] 경화성 수지 조성물을 두께가 0.5mm가 되도록 표면이 평활한 시험편을 작성하고, LED 조사기(파장365nm)를 이용하여 100mW/cm²×120초의 조건으로 자외선 조사하여 경화물을 얻었다. 검은점을 기록한 종이 위에, 얻은 경화물을 두고, 검은점을 눈으로 확인하고, 하기의 기준에 근거하여 평가하였다.

[0100] 그 결과를 표1에 정리했다.

[0101] [평가 기준]

[0102] ○: 검은점의 윤곽이 불명료하고, 은폐성이 확인된 경우

[0103] ×: 검은점의 윤곽이 확실하게 확인된 경우.

[0104] <후막 경화성의 평가>

[0105] 광경화성 수지 조성물을 깊이 5mm의 금속통에 넣어, LED 조사기(파장365nm)를 이용하여 100mW/cm²×120초의 조건으로 자외선 조사하여, 광경화시켜 경화물을 얻었다. 그리고, 미경화 부분을 용제로 제거하고, 경화 부분을 버니어캘리퍼스로 측정하는 것에 의해, 후막 경화성을 산출하였다. 그 결과를 표1에 정리하였다.

[0106] 한편, 주형용 수지에 적용하기 위해서는, 1mm 이상의 후막 경화성이 바람직하다.

[0107] <저장 안정성의 평가>

[0108] 경화성 수지조성물 5g을 25도 실내에서 차광용기 안에 넣어 1개월간 밀폐 보존하고, 그 후, 하기의 기준에 근거하여 눈으로 평가하였다. 그 결과를 표1에 정리하였다.

[0109] [평가 기준]

[0110] ○: 액상 그대로이고, 저장 안정성은 양호하였다

[0111] ×: 겔화가 확인되었다.

[0112] [표 1]

성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8
(A)	a1 0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
비교	a'1						0.5								0.1
(B)	b1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(C)	c1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	c2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	c3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	c4		40	40				50							
(D)	d1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	d2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(E)	e1	50	10	10											50
	e2			0.1	0.3		0.3								
	e3					0.3									
	e4						0.3								
비교	e'1								0.1						
	e'2									0.1					
	e'3										0.1				
	e'4											0.1			
	e'5												0.1		
	e'6													0.1	
외관확인	검정	검정	검정	검정	검정	검정	검정	검정							검정
은폐성	○	○	○	○	○	○	○	○							○
후막 경화성	1.5 mm	1.2 mm	1.8 mm	2.1 mm	1.8 mm	1.6 mm	1.9 mm	0.9 mm	용해되지 않음		조성물 제조시에 겔화 확인됨.				0.2 mm
저장안정성	○	○	○	○	○	○	○	○							○

[0113] 표1에 의하면, 실시예 1~7은, (E)성분의 3급 아민 화합물을 함유하는 광경화성 수지 조성물이며, 우수한 후막 경화성을 가지면서 경화물이 높은 은폐성을 가지고, 그리고 우수한 저장 안정성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0114] 또한, 비교예 1은, 본 발명의 (E)성분을 함유하지 않는 광경화성 수지 조성물이며, 실시예 1~7과 비교하여, 후막 경화성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 2 및 3은, 본 발명의 (E)성분이 아닌 e'1, e'2 성분을 함유하는 광경화성 수지 조성물이나, 본 발명의 (C)성분에 용해되지 않았다. 또한, 비교예 4~7은, 본 발명의 (E)성분이 아닌 1급 또는 2급 아민 화합물의 e'3~6 중 어느 하나를 함유하는 광경화성 수지 조성물이나, 조성물 제조시에 겔화가 확인되었으므로, 저장 안정성이 떨어진다는 결과였다. 또한, 비교예 8은, 본 발명의 (A)성

분이 아닌 카본블랙을 함유하는 광경화성 수지 조성물이며, 카본블랙이 자외선을 흡수하는 것에 기인하여, 광경화성 수지 조성물의 후막 경화성이 현저하게 나쁘다는 결과였다.

- [0116] <경화물의 투과율 측정>
- [0117] 실시예 1~7의 각 경화성 수지조성물을 두께가 150 μm 이 되도록 표면이 평활한 시험편을 작성하고, 100mW/cm²×120초의 조건으로 자외선 조사하여 경화물을 얻었다. 이 경화물의 투과율을 분광 광도계 UV-2450(시마즈 제작소 제)로 측정하였다(표1에는 기재하지 않음). 실시예 1~7의 각 경화성 수지조성물의 경화물의 평가 결과는, 모두, 550nm의 파장의 투과율이 3% 이하이며, 우수한 은폐성이 확인되었다.
- [0118] [산업상의 이용 가능성]
- [0119] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 저장 안정성이 우수하고, 높은 은폐성과 후막 경화성을 가지므로, 각종 접착 용도에 호적하게 이용할 수 있다. 구체적으로는, 피복재, 주형용 수지, 셀레, 실링재, 포팅제, 접착제, 라이닝재, 잉크 등으로 매우 유효하며 넓은 분야에 적용이 가능하다.
- [0120] 한편, 본 발명의 적용은 상술한 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위에서 적절히 변경 가능하다.
- [0121] 본 출원은, 2014년9월29일에 출원된 일본 특허출원 번호 2014-197803호에 근거하고 있으며, 그 개시 내용은 참조되고, 전체적으로 삽입되어 있다.