



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월10일
(11) 등록번호 10-2566078
(24) 등록일자 2023년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/50 (2006.01) C08K 5/132 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/50 (2013.01)
C08K 5/132 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7005578
(22) 출원일자(국제) 2016년09월13일
심사청구일자 2021년06월25일
(85) 번역문제출일자 2018년02월26일
(65) 공개번호 10-2018-0053651
(43) 공개일자 2018년05월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/077018
(87) 국제공개번호 WO 2017/047599
국제공개일자 2017년03월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-181281 2015년09월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11322952 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가와사끼가세이고오교 가부시끼가이샤
일본 가나가와켄 가와사키시 사이와이쿠 오미야쵸 1310방
(72) 발명자
누마타 시게아키
일본 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 지도리쵸 1방 2고
요코야마 슈지
일본 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 지도리쵸 1방 2고
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

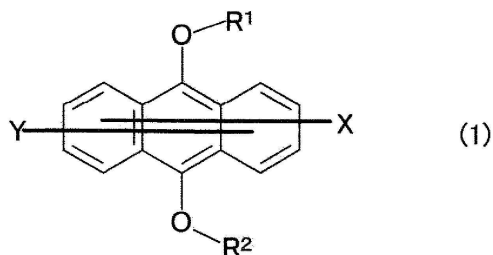
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 광 중합성 조성물

(57) 요약

[과제] 광 중합성 조성물에 있어서, 300 nm ~ 500 nm 의 광에 의해 신속한 경화가 가능하고, 또한, 그 경화물의 착색이 적은 조성물을 제공한다.

[해결 수단] 하기 일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물, 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 포함하는 광 중합성 조성물.



(일반식 (1) 에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 1 내지 20 의 알킬기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기를 나타내고, R^1 , R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, X, Y 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기를 나타내고, X, Y 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

(72) 발명자

미키 야스아키

일본 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 지도리쵸
1방 2고

야마다 아키히코

일본 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 지도리쵸
1방 2고

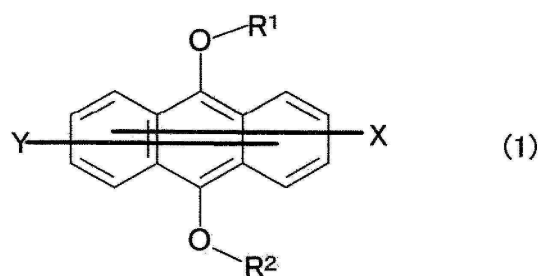
명세서

청구범위

청구항 1

일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물, 벤조페논 골격을 갖는 화합물, 라디칼 중합성 화합물 및 수소 공여성 화합물을 포함하는 광 중합성 조성물.

[화학식 1]



(일반식 (1) 에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 6 내지 20 의 아릴기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기를 나타내고, R^1 , R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, X, Y 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기를 나타내고, X, Y 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

수소 공여성 화합물이 분자 내에 아미노기, 수산기, 에테르 결합, 메르캅토기에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 광 중합성 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 안트라센 골격을 갖는 화합물 이외의 광 라디칼 중합 개시제를 포함하는, 광 중합성 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 안트라센 골격을 갖는 화합물 이외의 광 라디칼 중합 개시제를 포함하고, 그 광 라디칼 중합 개시제가 광 조사에 의해 분자가 개열하여 라디칼을 발생하는 것과 같은 화합물인 것을 특징으로 하는, 광 중합성 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

라디칼 중합성 화합물이 적어도 1 개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 광 중합성 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 광 중합성 조성물에 에너지선을 조사하는 것에 의한 경화물의 제조 방법.

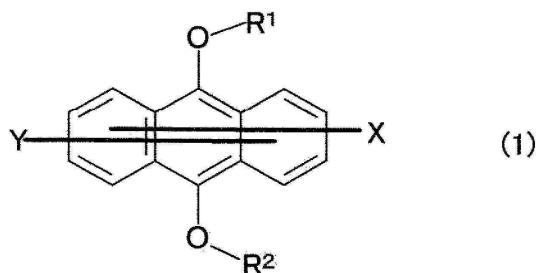
청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 광 중합성 조성물에 에너지선을 조사하는 것에 의한 경화물의 제조 방법에 있어서, 조사하는 에너지선이 300 nm ~ 500 nm 의 파장 범위의 광을 함유하는 것을 특징으로 하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 8

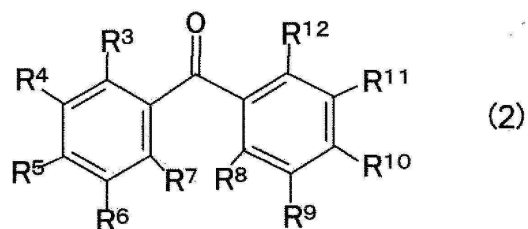
일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물, 일반식 (2) 로 나타내는 벤조페논 골격을 갖는 화합물, 라디칼 중합성 화합물 및 수소 공여성 화합물을 포함하는, 광 중합성 조성물.

[화학식 1]



(일반식 (1)에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 6 내지 20 의 아틸기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아틸기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 20 의 아틸기를 갖는 아릴옥시카르보닐기를 나타내고, R^1 , R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, X, Y 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기를 나타내고, X, Y 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[화학식 2]



(일반식 (2) 에 있어서, $R^3 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 수산기, 카르복실기, 술폰산기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 할로젠 원자, 비닐기를 나타낸다. $R^3 \sim R^{12}$ 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한 방향 고리의 탄소 원자를 개재하여 이웃하는 2 개의 치환기가 서로 결합하고, 그 탄소 원자와 함께 고리 구조를 형성해도 된다. 또한, R^7 과 R^8 이 서로 직접 또는 산소 원자를 개재하여 결합하고, 그 탄소 원자와 함께 고리 구조를 형성해도 된다.)

청구항 9

제 8 항에 있어서,

수소 공여성 화합물이 분자 내에 아미노기, 수산기, 에테르 결합, 메르캅토기에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 광 중합성 조성물.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

추가로 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 안트라센 골격을 갖는 화합물 이외의 광 라디칼 중합 개시제를 포함하

는, 광 중합성 조성물.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

추가로 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 안트라센 골격을 갖는 화합물 이외의 광 라디칼 중합 개시제를 포함하고, 그 광 라디칼 중합 개시제가 광 조사에 의해 분자가 개열하여 라디칼을 발생하는 것과 같은 화합물인 것을 특징으로 하는, 광 중합성 조성물.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

라디칼 중합성 화합물이 적어도 1 개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 광 중합성 조성물.

청구항 13

제 8 항 또는 제 9 항에 기재된 광 중합성 조성물에 에너지선을 조사하는 것에 의한 경화물의 제조 방법.

청구항 14

제 8 항 또는 제 9 항에 기재된 광 중합성 조성물에 에너지선을 조사하는 것에 의한 경화물의 제조 방법에 있어서, 조사하는 에너지선이 300 nm ~ 500 nm 의 파장 범위의 광을 함유하는 것을 특징으로 하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광 중합성 조성물에 관한 것으로, 특히 특정한 안트라센 골격을 갖는 화합물과 벤조페논 또는 벤조페논 골격을 갖는 화합물을 포함하는 광 중합성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 에너지선으로 중합, 경화하는 활성 에너지선 중합성 조성물, 특히 자외선이나 가시광을 조사함으로써 중합, 경화가 발생하는 이른바 광 중합성 조성물은 코팅, 잉크, 전자 재료 등의 분야에서 널리 사용되고 있다. 이 자외선이나 가시광을 포함하는 활성 에너지선으로 경화시키는 기술은, 예를 들어 목공용 도료, 금속 등의 코팅재, 스크린 인쇄나 오프셋 인쇄용 잉크, 잉크젯 프린터용 잉크, 전자 기관에 사용되는 드라이 필름 레지스트, 또한, 홀로그램 재료, 봉지재, 하드 코트제, 오버 코트제, 렌즈나 렌즈 시트 등의 광학 소자, 광학 재료, 광 조형용 수지, 점착·접착제 등 다양한 용도에 이용되고 있다.

[0003] 그리고, 이 광 중합성 조성물은, 주로 광 중합성 화합물과, 에너지 조사에 의해 광 중합성 화합물의 중합을 개시시키는 광 중합 개시제, 그리고 대부분의 경우 광 중합 개시제를 활성화하는 광 중합 증감제로 구성되어

있다. 이들 중에서도 라디칼 중합 기구를 사용하여 중합, 경화를 실시하는 광 라디칼 중합 조성물은, 라디칼 중합성 화합물과 라디칼 중합 개시제로 이루어지고, 그 조성 선택의 폭의 넓음, 경화물의 물성 조정의 용이함, 중합성 화합물의 입수의 용이성 등으로부터 공업적으로도 매우 폭넓게 이용되고 있다.

[0004] 라디칼 중합 개시제는, 주로 분자 내 개열형과 수소 인발형으로 분류된다. 분자 내 개열형의 라디칼 중합 개시제에서는, 특정 파장의 광을 흡수함으로써, 특정한 부위의 결합이 절단되고, 그 절단된 부위에 라디칼이 발생하고, 그것이 중합 개시제가 되어 중합성 화합물의 중합이 시작된다. 한편, 수소 인발형의 경우에는, 특정 파장의 광을 흡수하여 여기 상태가 되고, 그 여기종이 주위에 있는 수소 공여체로부터 수소 인발 반응을 일으켜, 그 결과 라디칼이 발생하고, 그 라디칼이 중합 개시제가 되어 중합성 화합물의 중합이 시작된다.

[0005] 분자 내 개열형 라디칼 중합 개시제로는, 알킬페논, 아실포스핀옥사이드, 옥시메스테르 등이 알려져 있다 (특허 문헌 1). 한편, 수소 인발형 라디칼 중합 개시제로는, 벤조페논 또는 벤조페논 골격을 갖는 화합물 (벤조페논계 광 라디칼 중합 개시제) 등이 알려져 있다 (특허문헌 2).

[0006] 수소 인발형 라디칼 중합 개시제인 벤조페논 골격을 갖는 화합물은, 경화물의 착색을 억제할 수 있는 등의 특징을 갖지만, 벤조페논 골격을 갖는 화합물의 광 흡수역이 통상적으로 360 nm 부근 정도까지 밖에 없어, 비교적 장파장의 광으로 중합, 경화시키고자 하면 중합이 진행되지 않거나, 충분하지 않은 경우가 있어, 장파장 광으로의 경화에는 부적합하다는 과제가 있었다. 특히, 최근 다용되고 있는 370 nm 이상의 조사 파장을 갖는 LED 등을 사용하여 중합, 경화를 실시한 경우, 중합물이 얻어지지 않거나, 중합 속도가 느려 경화물의 물성이 충분하지 않은 등의 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소63-150303호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평7-33809호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 벤조페논 골격을 갖는 화합물을 광 라디칼 중합 개시제로서 사용한 경우에도 충분한 중합 속도가 얻어지고, 게다가 착색의 문제가 없는 경화물을 얻을 수 있는 광 중합성 조성물을 제공하는 것이 목적이다.

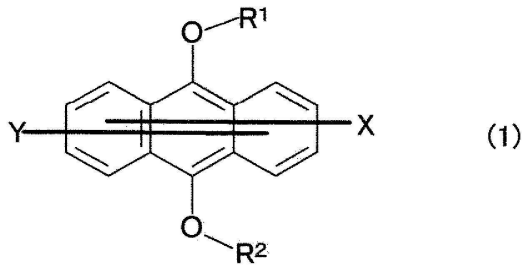
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상기 과제 해결을 감안하여 예의 검토한 결과, 벤조페논계 광 라디칼 중합 개시제와 함께 특정한 안트라센 골격을 갖는 화합물을 라디칼 중합 증감제로서 공존시킨 광 중합성 조성물을 조제함으로써 장파장 광을 조사한 경우에도 충분한 속도로 중합 반응이 진행되고, 또한 당해 광 중합성 조성물을 광 중합한 중합물의 착색도 억제할 수 있는 광 중합성 조성물이 얻어지는 것을 알아내고, 본 발명에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하에 기재된 골자를 요지로 하는 것이다.

[0011] (발명 1) 하기 일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물, 벤조페논 골격을 갖는 화합물, 및 라디칼 중합성 화합물을 포함하는 광 중합성 조성물.

[0012] [화학식 1]

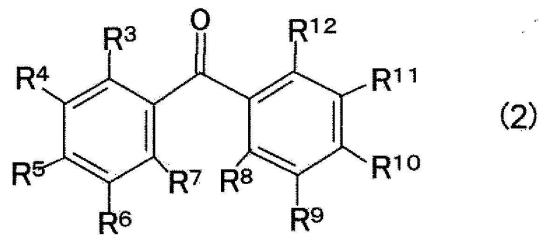


[0013]

[0014] 상기 일반식 (1) 에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 1 내지 20 의 알킬기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기를 나타내고, R^1 , R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, X, Y 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기를 나타내고, X, Y 는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0015] (발명 2) 벤조페논 골격을 갖는 화합물이, 일반식 (2) 로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 발명 1 에 기재된 광 중합성 조성물.

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] 일반식 (2) 에 있어서, $R^3 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 수산기, 카르복실기, 술폰산기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 할로젠 원자, 비닐기를 나타낸다. $R^3 \sim R^{12}$ 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한 방향 고리의 탄소 원자를 개재하여 이웃하는 2 개의 치환기가 서로 결합하고, 그 탄소 원자와 함께 고리 구조를 형성해도 된다. 또한, R^7 과 R^8 이 서로 직접 또는 산소 원자를 개재하여 결합하고, 그 탄소 원자와 함께 고리 구조를 형성해도 된다.

[0019] (발명 3) 추가로 수소 공여성 화합물을 포함하는 발명 1 또는 2 에 기재된 광 중합성 조성물.

[0020] (발명 4) 수소 공여성 화합물이, 분자 내에 아미노기, 수산기, 에테르 결합, 메르캅토기에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 발명 3 에 기재된 광 중합성 조성물.

[0021] (발명 5) 추가로 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 안트라센 골격을 갖는 화합물 이외의 광 라디칼 중합 개시제를 포함하는 발명 1 내지 4 의 어느 하나에 기재된 광 중합성 조성물.

[0022] (발명 6) 광 라디칼 중합 개시제가, 광 조사에 의해 분자가 개열하여 라디칼을 발생하는 것과 같은 화합물인 것을 특징으로 하는 발명 5 에 기재된 광 중합성 조성물.

[0023] (발명 7) 라디칼 중합성 화합물이, 적어도 1 개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 발명 1 내지 6 의 어느 하나에 기재된 광 중합성 조성물.

[0024] (발명 8) 발명 1 내지 7 의 어느 하나에 기재된 광 중합성 조성물을 중합함으로써 얻어지는 경화물.

[0025] (발명 9) 발명 1 내지 7 의 어느 하나에 기재된 광 중합성 조성물에 에너지선을 조사하는 것에 의한 경화물의 제조 방법.

[0026] (발명 10) 조사하는 에너지선이 300 nm ~ 500 nm 의 파장 범위의 광을 함유하는 것을 특징으로 하는, 발명 9 에 기재된 경화물의 제조 방법.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 광 중합성 조성물은, 넓은 파장 범위의 광 조사에 의해 중합, 경화시키는 것이 가능하다. 특히 365 nm 이상의 장파장측의 광 조사에 의해서도 신속한 경화가 가능하고, 또한 그들의 중합물, 경화물의 착색을 억제할 수 있다.

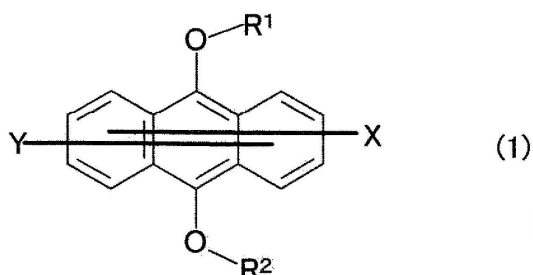
[0028] 본 발명의 목적, 특징 및 이점은, 이하의 상세한 설명에 의해, 보다 명백해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] (안트라센 골격을 갖는 화합물)

[0030] 본 발명에 있어서의 안트라센 골격을 갖는 화합물은, 일반식 (1) 의 구조를 갖는 화합물이다.

[0031] [화학식 3]



[0032]

[0033] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 1 내지 20 의 알킬기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기를 나타내고, R^1 , R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, X, Y 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기를 나타내고, X, Y 는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0034] 일반식 (1) 중, R^1 및 R^2 로 나타내는 탄소수 1 내지 20 의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기, 시클로헥실기 등의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. 탄소수 6 내지 20 의 아릴기로는 치환기를 가져도 되는 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기 등을 들 수 있다.

[0035] 일반식 (1) 중, R^1 및 R^2 로 나타내는 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, n-부타노일기, iso-부타노일기, n-펜타노일기, n-헥사노일기, n-헵타노일기, n-옥타노일기, 2-에틸헥사노일기, n-노나노일기, n-데카노일기, n-도데카노일기 등을 들 수 있다. 또한, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기로는, 벤조일기, 나프토일기 등을 들 수 있다.

[0036] 일반식 (1) 중, R^1 및 R^2 로 나타내는 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로필옥시카르보닐기, 이소프로필옥시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, i-부톡시카르보닐기, sec-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, n-펜틸옥시카르보닐기, 2,2-디메틸프로필옥시카르보닐기, 시클로헵틸옥시카르보닐기, n-헥실옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, n-헵틸옥시카르보닐기, 2-메틸헵틸옥시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, 2-에틸헥실옥시카르보닐기, n-노닐옥시카르보닐기, n-데실옥시카르보닐기, n-운데실옥시카르보닐기, n-도데실옥시카르보닐기, n-트리데실옥시카르보닐기, n-테트라데실옥시카르보닐기, n-펜타데실옥시카르보닐기, n-헥사데실옥시카르보닐기, n-헵타데실옥시카르보닐기, n-옥타데실옥시카르보닐기, n-노나데실옥시카르보닐기, n-이코실옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알킬옥시카르보닐기를 들 수 있다. 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기로는, 예를 들어, 페녹시카르보닐기, 1-나프틸옥시카르보닐기, 2-나프틸옥시카르보닐기, 3-페난트릴옥시카르보닐기, 2-안트릴옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

- [0037] 일반식 (1) 중, X 및 Y 로 나타내는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.
- [0038] 일반식 (1) 로 나타내는 본 발명의 안트라센 골격을 갖는 화합물 중, R^1 및 R^2 가 알킬기 또는 아릴기인 경우를 안트라센-9,10-디에테르 화합물이라고 칭하는데, 그들의 예로는 다음과 같은 것을 들 수 있다.
- [0039] 우선, X, Y 가 모두 수소 원자인 경우에는, 안트라센-9,10-디메틸에테르, 안트라센-9,10-디에틸에테르, 안트라센-9,10-디프로필에테르, 안트라센-9,10-디부틸에테르, 안트라센-9,10-디아밀에테르, 안트라센-9,10-디헥실에테르, 안트라센-9,10-디헵틸에테르, 안트라센-9,10-디옥틸에테르, 안트라센-9,10-비스(2-에틸헥실)에테르, 안트라센-9,10-디데실에테르, 안트라센-9,10-디도데실에테르, 안트라센 9,10-디페닐에테르, 안트라센 9,10-디나프틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0040] 다음으로, X 가 알킬기이고, Y 가 수소 원자인 경우의 예로는, 2-메틸안트라센-9,10-디메틸에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디에틸에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디프로필에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디부틸에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디아밀에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디헥실에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디헵틸에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디옥틸에테르, 2-메틸안트라센-9,10-비스(2-에틸헥실)에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디데실에테르, 2-메틸안트라센-9,10-디도데실에테르 등을 들 수 있다.
- [0041] 안트라센-9,10-디에테르 화합물의 그 밖의 예로는, 2-클로로안트라센-9,10-디메틸에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디에틸에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디프로필에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디부틸에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디아밀에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디헥실에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디헵틸에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디옥틸에테르, 2-클로로안트라센-9,10-비스(2-에틸헥실)에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디데실에테르, 2-클로로안트라센-9,10-디도데실에테르 등을 들 수 있다.
- [0042] 안트라센-9,10-디에테르 화합물의 또 다른 그 밖의 예로는, 2-페녹시안트라센-9,10-디메틸에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디에틸에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디프로필에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디부틸에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디아밀에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디헥실에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디헵틸에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디옥틸에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-비스(2-에틸헥실)에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디데실에테르, 2-페녹시안트라센-9,10-디도데실에테르 등도 들 수 있다.
- [0043] 일반식 (1) 로 나타내는 본 발명의 안트라센 골격을 갖는 화합물 중 R^1 및 R^2 가 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기인 경우를 9,10-비스(치환 아실옥시)안트라센 화합물이라고 칭하는데 그 예로는, 다음의 화합물을 들 수 있다.
- [0044] 우선, X, Y 가 모두 수소 원자인 경우에는, 9,10-디아세틸옥시안트라센, 9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-펜타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센 등을 들 수 있다.
- [0045] 다음으로, X 가 알킬기이고, Y 가 수소 원자인 경우의 예로는, 1-메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 1-메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2-메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 1-에틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2-에틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2-

에틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0046] 또한, X, Y 가 모두 알킬기인 경우의 예로는, 2,3-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2,3-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2,6-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2,7-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0047] 다음으로, 일반식 (1) 로 나타내는 본 발명의 안트라센 골격을 갖는 화합물 중 R^1 및 R^2 가 알킬옥시카르보닐기 또는 아릴옥시카르보닐기인 경우를 9,10-비스(치환 카르보닐옥시)안트라센 화합물이라고 칭하는데 그 예로는, 다음의 화합물을 들 수 있다.

[0048] 우선, X 및 Y 가 모두 수소 원자인 경우의 예로는, 9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(알릴옥시카르보닐옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0049] 다음으로, X 가 알킬기이고, Y 가 수소 원자인 경우의 예로는, 1-메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(알릴옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(알릴옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(알릴옥시카르보닐옥시)안트라센,

9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 2,7-디에틸-9,10-비스(알틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1,5-디에틸-9,10-비스(알틸옥시카르보닐옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0052] 이상 서술한 안트라센-9,10-디에테르 화합물, 9,10-비스(치환 아실옥시)안트라센 화합물 및 9,10-비스(치환 카르보닐옥시)안트라센 화합물의 구체예 중에서도, 특히, 합성의 용이함과 성능의 높음에서, 안트라센-9,10-디메틸에테르, 안트라센-9,10-디에틸에테르, 안트라센-9,10-디프로필에테르, 안트라센-9,10-디부틸에테르, 안트라센-9,10-디헥실에테르, 안트라센-9,10-디헵틸에테르, 안트라센-9,10-디옥틸에테르, 9,10-디아세틸옥시안트라센, 9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센이 바람직하고, 용매나 모노머에 대한 용해성의 점 등에서는 안트라센-9,10-디부틸에테르, 안트라센-9,10-디헥실에테르, 안트라센-9,10-디헵틸에테르, 안트라센-9,10-디옥틸에테르, 9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센이 더욱 바람직하다. 그리고, 화합물의 백색도나 본원 광 중합성 조성물로부터 얻어지는 경화물의 착색이 현저하게 경감된다는 점에서, 9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥실옥시카르보닐옥시)안트라센이 더욱 바람직하다.

[0053] 본 발명에 있어서의 안트라센 골격을 갖는 화합물의 사용량은 본 발명의 광 중합성 조성물 중의 라디칼 중합성 화합물에 대하여 0.01 중량% 이상 20 중량% 이하의 범위, 바람직하게는 0.1 중량% 이상 10 중량% 이하의 범위로 사용된다. 0.01 중량% 미만의 경우에는 중합 효율이 충분히 향상되지 않고, 20 중량% 를 초과하여 사용하면 광의 투과율을 방해하게 되어 역시 중합 효율이 저하하게 될 가능성이 있다.

[0054] (안트라센 골격을 갖는 화합물의 제조법)

[0055] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물 중, 안트라센-9,10-디에테르 화합물은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2003-104925호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 일반식 (1) 에 의해 나타내는 안트라센-9,10-디에테르 화합물에 대응하는 9,10-디하이드록시안트라센 화합물에 에테르화제를 작용시킴으로써 얻을 수 있다.

[0056] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물 중, 9,10-비스(치환 아실옥시)안트라센 화합물은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2014-01442호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 일반식 (1) 에 의해 나타내는 9,10-비스(치환 아실옥시)안트라센 화합물에 대응하는 9,10-디하이드록시안트라센 화합물을 염기성 화합물 존재하, 아실화제를 작용시킴으로써 얻을 수 있다.

[0057] 또한, 9,10-비스(치환 카르보닐옥시)안트라센 화합물은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2011-42743호, 일본 공개특허공보 2014-70203호에 기재된 바와 같이, 9,10-비스(치환 카르보닐옥시)안트라센 화합물에 대응하는 9,10-디

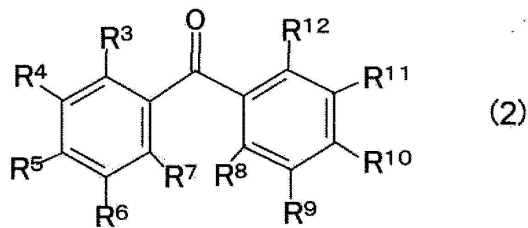
하이드록시안트라센 화합물을 염기성 화합물 존재하, 탄산에스테르화제를 작용시킴으로써 얻을 수 있다.

[0058] 본 발명의 상기 일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물은, 라디칼 중합 개시제와 함께 이용하여, 그 중합 개시 작용을 증감시키는 능력을 갖는다. 특히, 수소 인발형 라디칼 중합 개시제에도 유효하다는 것이 특징이고, 또한, 그 수소 인발형 라디칼 중합 개시제인 벤조페논 골격을 갖는 화합물에 유효하다.

[0059] (벤조페논 골격을 갖는 화합물)

[0060] 본 발명에 있어서의 벤조페논 골격을 갖는 화합물은, 벤조페논 골격을 가지면 특별히 제한은 없다. 그러한 화합물의 예로서 예를 들어 일반식 (2) 에 기재한 바와 같은 화합물을 들 수 있다.

[0061] [화학식 4]



[0062]

[0063] 일반식 (2) 에 있어서, $R^3 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 수산기, 카르복실기, 술폰산기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 할로젠 원자, 비닐기를 나타낸다. $R^3 \sim R^{12}$ 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한 방향 고리의 탄소 원자를 개재하여 이웃하는 2 개의 치환기가 서로 결합하고, 그 탄소 원자와 함께 고리 구조를 형성해도 된다. 나아가 또한 R^7 과 R^8 이 서로 직접 또는 산소 원자를 개재하여 결합하고, 그 탄소 원자와 함께 고리 구조를 형성해도 된다.

[0064] 이와 같은 화합물의 구체예로는, 벤조페논, 크산톤, 플루오레논, 2,4-디클로로벤조페논, 2,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 벤조일벤조산, o-벤조일벤조산메틸, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4,4'-모르폴리노벤조페논, 3,3,4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4,4'-디페녹시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0065] 본 발명에 있어서의 벤조페논 골격을 갖는 화합물의 사용량은, 본 발명의 광 중합성 조성물 중의 라디칼 중합성 화합물에 대하여 0.01 중량% 이상 20 중량% 이하의 범위, 바람직하게는 0.1 중량% 이상 10 중량% 이하의 범위로 사용된다. 0.01 중량% 미만이면 중합 개시능이 저하하게 되고, 20 중량% 를 초과하여 첨가하면 광 흡수가 지나치게 커지게 되어 이 경우에도 중합 효율이 저하할 가능성이 있다.

[0066] (라디칼 중합성 화합물)

[0067] 본 발명에서 사용되는 라디칼 중합성 화합물은, 분자 중에 라디칼과 반응할 수 있는 관능기 (라디칼 중합성 관능기) 를 가지고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 통상적으로 이와 같은 관능기로는, (메트)아크릴기, 비닐기 등의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 관능기를 들 수 있고, 이들을 갖는 화합물로는 이하와 같은 것을 들 수 있다. 라디칼 중합성 관능기는 화합물 중에 적어도 1 개 포함되어 있을 필요가 있고, 2 이상 포함되어 있어도 된다.

[0068] 이와 같은 화합물의 구체예로는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸하이드록시(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로프로필(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라하이드로프로필(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로헥타닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부톡시에틸

(메트)아크릴레이트, 부톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐페닐폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에피클로로하이드린 변성 부틸(메트)아크릴레이트, 에피클로로하이드린 변성 페녹시(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 (EO) 변성 프탈산(메트)아크릴레이트, EO 변성 숙신산(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 모르폴리노(메트)아크릴레이트, EO 변성 인산(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이미드(메트)아크릴레이트 (제품명 : M-140, 토아 합성사 제조) 와 같은 이미드기를 갖는 (메트)아크릴레이트 등의 단관능 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0069] 또한, 2,2-비스(메트)아크릴로일옥시페닐)프로판, 2,2-비스[4-(3-(메트)아크릴로일옥시)-2-하이드록시프로폭시페닐]프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시테트라에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시헥사에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시디프로폭시페닐)-2-(4-(메트)아크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판, 2(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시페닐)-2(4-(메트)아크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시프로폭시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시이소프로폭시페닐)프로판, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트에 대응하는 아크릴레이트, 1,2-비스(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로폭시)에틸 등의 2 관능 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0070] 또한, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올메탄트리(메트)아크릴레이트 등의 메타크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트에 대응하는 아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트 등의 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0071] 나아가 또한, 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, 클로로스티렌, 스티렌술폰산 및 그 염 등의 스티렌 유도체, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 피발산비닐, 벤조산비닐, 계피산비닐 등의 비닐에스테르류 등의 비닐 화합물을 들 수 있고, 알릴(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 트리알릴(이소)시아누레이트, 이소(테레)프탈산디알릴, 이소시아누르산디알릴, 말레산디알릴트리스(2-아크릴로일옥시에틸렌)이소시아누레이트 등의 알릴 화합물, 말레이미드, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, 프로필말레이미드, 부틸말레이미드, 헥실말레이미드, 옥틸말레이미드, 도데실말레이미드, 스테아릴말레이미드, 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드 등의 말레이미드류를 들 수 있다.

[0072] 또한, 상기 서술한 (메트)아크릴기, 비닐기 등의 라디칼 중합성 관능기를 포함하는 올리고머, 폴리머 등을 사용할 수도 있다.

[0073] 이들 라디칼 중합성 화합물은 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상 사용할 수도 있다. 이들 라디칼 중합성 화합물 중에서도 라디칼 중합성의 높음이나 입수가 용이한 점 등에서 (메트)아크릴레이트류, 스티렌 유도체가 바람직하다.

[0074] 또한, 이들 라디칼 중합성 화합물에는 분자 중에 카르복실기, 페놀성 수산기, 술폰산기 등의 알칼리 가용이 되는 치환기를 갖는 광 중합성 화합물도 사용할 수 있다. 알칼리 가용이 되는 중합성 화합물을 사용하는 경우, 이들을 포함하는 광 중합성 조성물을, 패턴을 갖는 마스크를 개재하여 광 조사하여 중합, 경화시킨 후, 알칼리 현상에 의해, 마스크된 부분의 미중합의 광 중합성 조성물이 제거되어, 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.

[0075] 또한, 중합성 화합물 중에 퀴논디아지드 구조 등을 도입하여 광 조사에 의해 알칼리 가용화시키는 것과 같은 것도 할 수 있다.

[0076] 또한, 이들 광 중합성 화합물에 단관능, 다관능 티올류를 혼합하여 엔-티올 반응을 발생시키는 것과 같은 조성물로 할 수도 있다.

- [0077] (수소 공여성 화합물)
- [0078] 본 발명의 광 중합성 조성물은, 벤조페논 골격을 갖는 화합물에 의해, 이하에 나타내는 중합 개시 기구로 중합이 개시된다. 즉, 벤조페논 골격을 갖는 화합물이 광 조사에 의해 여기 상태가 된다. 그러면, 그 여기 분자가 근방의 화합물로부터 수소를 인발하고, 수소가 인발된 화합물 상에 라디칼이 발생하고, 그것이 라디칼 중합 개시점이 된다. 그 결과, 벤조페논 골격을 갖는 화합물은, 광 라디칼 중합 개시제로서의 기능을 나타낸다. 즉, 벤조페논 골격을 갖는 화합물과 함께 수소를 인발할 수 있는 화합물이 존재하고 있으면, 상기 중합 개시 기구에 의해 중합이 개시된다. 따라서, 예를 들어, 본 발명에서 사용하는 라디칼 중합성 화합물로부터 수소가 인발되면, 그곳으로부터 중합이 개시될 가능성이 있다.
- [0079] 한편으로, 본 발명의 광 중합성 조성물에는, 추가로 수소가 인발되기 쉬운 수소 공여성 화합물을 공존시킬 수도 있다. 그 경우, 광 조사에 의해 여기한 벤조페논 골격을 갖는 화합물 분자에 수소 공여성 화합물로부터의 수소 전달이 보다 원활하게 실시되어, 중합이 보다 효율적으로 진행될 수 있다.
- [0080] 본 발명에서 사용하는 수소 공여성 화합물은, 광 조사에 의해 여기한 벤조페논 골격을 갖는 화합물 분자에 대하여 수소를 원활하게 공여할 수 있는 화합물이면 된다.
- [0081] 그러한 화합물로는, 예를 들어, 디에틸아민, 디페닐아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디에틸메틸아민, 디프로필아민, N,N-디메틸아닐린, p-디에틸아미노벤조산에틸, p-디메틸아미노벤조산에틸 등의 아미노기를 갖는 화합물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 페놀 등의 수산기를 갖는 화합물, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 디옥산, 트리옥산, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에테르 결합을 갖는 화합물, 부탄티올, 프로판티올, 헥산디티올, 데칸디티올, n-도데실메르캅탄, 도데실(4-메틸티오)페닐에테르, 벤젠티올, 4-디메틸메르캅토벤젠, 2-메르캅토에탄올, 1-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토-2-부탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 메르캅토펜올 등의 메르캅토 화합물, 또는 그것들을 산화한 디술파이드류, 티오글리콜산부틸, 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오프로피오네이트, 부탄디올비스(3-메르캅토이소부틸레이트), 1,4-부탄디올비스티오글리콜레이트, 1,4-부탄디올비스티오프로피오네이트, β-메르캅토프로피온산옥틸, β-메르캅토프로피온산메톡시부틸, 트리스하이드록시에틸트리스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토이소부틸레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(β-티오프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 티오글리콜산, 티오살리실산, 티오말산, 메르캅토아세트산, 2-메르캅토에탄술폰산, 2-메르캅토니코틴산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로판술폰산, 3-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토부티르산, 4-메르캅토부탄술폰산, 3-[N-(2-메르캅토에틸)아미노]프로피온산, 3-[N-(2-메르캅토에틸)카바모일]프로피온산, 2-메르캅토-3-피리디놀, 2-메르캅토이미다졸, 2-메르캅토에틸아민, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 6-트리메르캅토-s-트리아진, N-(2-메르캅토프로피오닐)글리신, N-(3-메르캅토프로피오닐)알라닌, 디이소프로필티오크산톤, 디에틸티오크산톤, 티오포스파이트류, 트리메르캅토프로피온산트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 등의 메르캅토기를 갖는 화합물 등이 바람직하게 사용된다.
- [0082] 수소의 전달의 에너지가 낮다는 점에서 아미노기를 갖는 화합물이 특히 바람직하게 이용되고, 그 중에서도 N,N-디메틸벤조산에틸, N,N-디에틸아미노벤조산에틸 등이 더욱 바람직하게 사용된다.
- [0083] 본 발명에 있어서의 수소 공여성 화합물을 사용하는 경우의 사용량은, 통상적으로 본 발명의 광 중합성 조성물 중의 라디칼 중합성 화합물에 대하여 0.01 중량% 이상 50 중량% 이하의 범위, 바람직하게는 0.1 중량% 이상 20 중량% 이하가 되도록 사용된다.
- [0084] (광 라디칼 중합 개시제)
- [0085] 본 발명의 광 중합성 조성물은, 상기 조성인 채로 광 중합을 실시할 수 있지만, 추가로 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 안트라센 골격을 갖는 화합물 이외의 광 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0086] 그 경우, 벤조페논 골격을 갖는 화합물과 동일한 수소 인발형의 광 라디칼 중합 개시제를 사용할 수도 있고, 광을 조사함으로써 화합물이 분해하여 라디칼을 발생하는 분자 내 개열형의 광 라디칼 중합 개시제를 사용할 수도 있다.

- [0087] 이와 같은 분자 내 개열형의 광 라디칼 중합 개시제로서, 예를 들어, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (상품명 「이르가큐어 651」, 비·에이·에스·에프사 제조, 이르가큐어는 비·에이·에스·에프사의 등록상표) 등의 벤질메틸케탈류, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤 (상품명 「이르가큐어 184」, 비·에이·에스·에프사 제조), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (상품명 「다로큐어 1173」, 비·에이·에스·에프사 제조, 다로큐어는 비·에이·에스·에프사의 등록상표), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (상품명 「이르가큐어 2959」, 비·에이·에스·에프사 제조), 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질]페닐}-2-메틸-1-온 (상품명 「이르가큐어 127」, 비·에이·에스·에프사 제조) 등의 α -하이드록시알킬페논류, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (상품명 「이르가큐어 907」, 비·에이·에스·에프사 제조), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 (상품명 「이르가큐어 369」, 비·에이·에스·에프사 제조) 등의 α -아미노아세토페논류, 아세토페논, 2-하이드록시-2-페닐아세토페논, 2-에톡시-2-페닐아세토페논, 2-메톡시-2-페닐아세토페논, 2-이소프로폭시-2-페닐아세토페논, 2-이소부톡시-2-페닐아세토페논 등의 아세토페논류, 벤질, 4,4'-디메톡시벤질 등의 벤질류, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논 등의 안트라퀴논류, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드류, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(α -벤조일옥심)] 이나 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(α -아세틸옥심) 등의 (케토)옥시메스테르류 등 외에, 티타노센류, 벤조페논류, 이미다졸 유도체, 비스이미다졸 유도체, N-아틸글리신 유도체, 유기 아지드 화합물, 알루미늄나이트 착물, 유기 과산화물, N-알콕시피리디늄염, 티오크산톤 유도체 등을 들 수 있다. 물론 본 발명의 취지를 벗어나지 않으면 이들 예에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로도 사용되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0088] 광 라디칼 중합 개시제를 사용하는 경우의 사용량은, 본 발명의 광 중합성 조성물 중의 라디칼 중합성 화합물에 대하여 통상적으로 0.001 중량% 이상, 20 중량% 이하의 범위로 사용할 수 있고, 바람직하게는 0.01 중량% 이상, 10 중량% 이하의 범위로 사용된다. 또한 이들은 단독으로 사용할 수도 있고 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0089] (그 밖의 성분)
- [0090] 또한, 본 발명의 광 중합성 조성물에는 필요에 따라 용매를 첨가할 수도 있다. 사용하는 용매는 특별히 한정되지는 않지만, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 데카린 등의 탄화수소계 화합물, 클로로포름, 사염화탄소, 디클로로메탄 등의 할로젠 치환 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족계 화합물, 클로로벤젠 등의 할로젠 치환 방향족, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 디옥산, 프로필렌글리콜모노메톡시아세테이트, 디글라임 등의 에테르계 화합물, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤계 화합물, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 화합물 등이 바람직하게 사용된다.
- [0091] 또한, 본 발명의 광 중합성 조성물에는, 라디칼 중합에 관련된 중합 금지제, 연쇄 이동제 등을 배합할 수도 있다. 중합 금지제로는, 하이드로퀴논, 메톡시하이드로퀴논, t-부틸카테콜, 나프토하이드로퀴논 등의 페놀류, 1-나프톨, 2-나프톨, 4-메톡시-1-나프톨 등의 나프톨류, 벤조퀴논, 나프토퀴논, 안트라퀴논, 하이드록시나프토퀴논 등의 퀴논류, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 (TEMPO), 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 등을 들 수 있다.
- [0092] 본 발명의 광 중합성 조성물에는, 추가로 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 안료, 염료 등의 착색제, 유기 또는 무기의 충전제, 레벨링제, 계면 활성제, 소포제, 증점제, 난연제, 산화 방지제, 안정제, 활제, 가소제, 발수제 등의 각종 수지 첨가제를, 통상적인 사용 범위로 배합할 수 있다.
- [0093] 착색제로는, 흑색 안료, 황색 안료, 적색 안료, 청색 안료, 백색 안료 등을 들 수 있다. 흑색 안료로는, 예를 들어, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 아닐린 블랙 등을 들 수 있다. 황색 안료로는, 예를 들어, 황연, 아연황, 카드뮴 옐로우, 황색 산화철, 미네랄 패스트 옐로우, 니켈 티탄 옐로우, 네이폴스 옐로우, 나프톨 옐로우 S, 한자 옐로우 G, 한자 옐로우 10G, 벤지딘 옐로우 G, 벤지딘 옐로우 GR, 퀴놀린 옐로우 레이크, 퍼머넌트 옐로우 NCG, 타트라진 레이크 등을 들 수 있다. 적색 안료로는, 예를 들어, 벵갈라, 카드뮴 레드, 연단, 황화 수은 카드뮴, 퍼머넌트 레드 4R, 리틀 레드, 레이크 레드 D 브릴리언트 카민 6B, 에오신 레이크, 로다민 레이크 B, 알리자린 레이크, 브릴리언트 카민 3B 등을 들 수 있다. 청색 안료로는, 예를 들어, 감청, 코발트 블루, 알칼리 블루 레이크, 빅토리아 블루 레이크, 프탈로시아닌 블루, 무금속 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 블루 부분 염화물, 패스트 스카이 블루, 인단트렌 블루 BC 등을 들 수 있다. 백색 안료로는, 예를 들어, 아연화, 산화티탄, 안티몬백, 황화아연 등을 들 수 있다. 그 밖의 안료로는, 예를 들어, 바라이트 분

말, 탄산바륨, 클레이, 실리카, 화이트 카본, 탭크, 알루미늄 화이트 등을 들 수 있다.

[0094] (광 중합성 조성물의 중합, 경화)

[0095] 본 발명의 광 중합성 조성물은, 광 조사함으로써 용이하게 중합, 경화시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 관련된 광 중합성 조성물은 다양한 방법으로 중합, 경화시키는 것이 가능하다. 예를 들어, 적당한 기재 상에 도포한 것이나, 그 광 중합성 조성물을 스페이서를 배치한 유리판 등에 끼워 넣은 것 등에 광을 조사하여 도막이나 필름, 시트를 얻을 수 있다. 또한, 광을 투과하는 것과 같은 형태로 그 광 중합성 조성물을 흘려 넣은 것 등에 광을 조사함으로써 중합, 경화한 성형물이 얻어진다. 또한, 그 광 중합성 조성물을 도포하고 그 후 적당한 패턴을 갖는 마스크를 개재하여 광을 조사함으로써, 패턴에 따른 중합, 경화를 실시할 수도 있다. 나아가, 잉크젯 프린터의 노즐로부터 토출된 광 중합성 조성물에 광을 조사함으로써 기재 상에 도포된 조성물을 중합, 경화시키거나 혹은 조성물을 중합시키면서 입체물의 성형을 실시할 수도 있다.

[0096] 또한, 그 광 중합성 조성물을 플라스크 등의 적당한 반응기에 주입하고 필요에 따라 교반을 실시하면서 광 조사함으로써 반응기 내에서의 광 중합성 화합물의 광 중합을 실시할 수 있다. 이들 광 조사에 의한 중합은 불활성 분위기하에서 실시해도 되고, 통상적인 대기하에서 실시해도 상관없다. 예를 들어, 본 발명의 광 중합성 조성물 중에 라디칼 중합성 화합물을 포함하는 경우 불활성 분위기하에서 광 중합시킴으로써, 발생하는 라디칼이 산소에 의해 잘 소비되지 않게 되어 중합이 효율적으로 진행되는 경우가 있다.

[0097] (광원)

[0098] 본 발명에 있어서의 광 조사시에 사용되는 광원으로는, 파장이 300 ~ 500 nm 인 파장의 광을 포함하는 광원을 사용하는 것이 바람직하다. 복수의 파장 성분을 포함하는 광원이어도 되고, 또한 LED 나 레이저 광을 사용하는 것으로 소위 단색광을 발하는 광원이어도 상관없다. 구체적으로는, 고압 수은 램프, 초고압 수은 메탈 할라이드 램프, 갈륨 도프드 램프, 마이크로파 여기 방식 UV 램프 (예를 들어, 퓨전 (주) 제조의 H 밸브, D 밸브, V 밸브), 365 nm, 375 nm, 385 nm, 395 nm, 405 nm, 436 nm 등의 파장의 광을 발하는 LED 램프 또는 레이저 광 등을 들 수 있다. 태양광이나 백열등이나 형광등 등의 조명 기구의 광의 사용도 가능하다. 특히, 365 nm, 375 nm, 385 nm, 395 nm, 405 nm, 436 nm 등의 파장의 광을 발하는 LED 램프가 바람직하다.

[0099] (광 중합성 조성물의 용도)

[0100] 본 발명에 관련된 광 중합성 조성물은, 광 조사에 의해 반응, 중합, 경화시킬 수 있는 코팅제, 도료, 잉크, 성형제 등에 사용할 수 있다. 구체적으로는 금속이나 수지, 유리, 종이, 목재 등의 기재 상에 도포하는 도료, 하드 코트제, 오염 방지막, 반사 방지막, 충격 완충막, 오버 코트제 등의 코팅제나 보호막 재료, 광 경화형의 접착제, 점착제, 광 붕괴·분해형의 도료, 도막, 성형물, 또한, 홀로그램 재료 등의 광 기록 매체 또는 광 기록 매체용 재료, 광 조형용 수지, 3D 프린터용 잉크 (수지), 전자 회로나 반도체 제조용 레지스트, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이 등의 디스플레이용 컬러 필터용 레지스트, 블랙 매트릭스용 레지스트, 드라이 필름 레지스트 등의 전자 재료용 레지스트, 중간 절연막, 보호막, 광 취출막, 봉지제, 시일재, 스크린 인쇄·오프셋 인쇄·그래비아 인쇄 등의 인쇄용 잉크, 잉크젯 프린터용의 광 경화형 잉크, 레이저 패턴닝용 조성물, 렌즈, 렌즈 어레이, 광 도파로, 도광판, 광 확산판, 회절 소자, 광학용 접착제 등의 광학 부재, 나노 임프린트용 재료 등의 다양한 용도에 대한 적용이 가능하다. 본 발명의 광 중합 중감제 조성물 및 광 중합성 조성물은, 그 중합물, 경화물의 착색이 억제될 수 있는 점에서 특히, LCD 나 유기 EL 디스플레이와 같은 영상 관련 디바이스나 터치 패널, 렌즈 등 광학 소자에 사용하는 OCA (Optically Clear Adhesive) 나 OCR (Optical Clear Resin) 등을 비롯한 접착제, 점착제, 코팅제 등에 바람직하게 사용된다.

[0101] 실시예

[0102] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 상세하게 설명하지만, 예시를 목적으로 하여 제시한 것이다. 즉, 이하의 실시예는, 망라적이거나, 기재한 형태 그대로 본 발명을 제한하는 것을 의도한 것은 아니다. 따라서, 본 발명은, 그 취지를 벗어나지 않는 한, 이하의 기재예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특기하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0103] <광 DSC 측정>

[0104] 본 실시예에 있어서, 광 DSC 측정은 하기와 같이 하여 실시하였다. DSC 측정 장치는 히타치 하이테크사 제조 XDSC-7000 을 이용하고, 거기에 광 DSC 측정용 유닛을 장착하여 광을 조사하면서 DSC 측정을 할 수 있도록 설치하였다.

- [0105] 광 조사용의 광원은, 모리 시계 공업사 제조 LA-410UV 를 이용하여, 밴드 패스 필터로 405 nm 광 또는 365 nm 광을 취출하여 샘플에 조사할 수 있도록 하였다. 광의 조도는 50 mW/cm^2 , 혹은 $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ 로 하였다. 광원의 광은 글래스 파이버를 사용하여 샘플 상부까지 유도할 수 있도록 하고, 광 조사 개시와 동시에 DSC 측정을 할 수 있도록 광원의 셔터를 트리거 제어할 수 있도록 하였다.
- [0106] 광 DSC 의 측정은, 샘플을 1 mg 정도 측정용 알루미늄 팬 안에 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣은 후 광 DSC 유닛을 장착하였다. 그 후 측정부 내를 질소 분위기로 유지하여 5 분간 정지(靜置) 하고, 측정을 개시하였다. 측정은 통상적으로 광을 조사하면서 10 분간 계속하였다. 1 회째의 측정 후, 샘플은 그대로이고 재차 동 조건으로 측정을 실시하여, 1 회째의 측정 결과로부터 2 회째의 측정 결과를 뺀 값을 그 샘플의 측정 결과로 하였다. 결과는 특별히 언급하지 않는 한 광 조사 후 1 분간에 있어서의 샘플 1 mg 당의 총 발열량으로 비교하였다. 측정 조건에 따라서는 1 분 동안 광 반응이 완결되지 않는 경우도 있지만 광 조사 초기의 반응 거동을 비교하기 위해서 1 분간의 총 발열량으로 비교하였다.
- [0107] 광 조사에 수반하여 샘플 (광 중합성 조성물) 의 중합이 발생한 경우, 중합에 수반하는 반응 열이 발생하는데 광 DSC 에서는 그 반응열을 측정할 수 있다. 그 때문에, 광 DSC 에 의해 광 조사에 의한 중합 진행의 상황을 측정할 수 있게 된다. 본 실시예에서는 광 조사 후 1 분간의 총 발열량을 측정하고 있는데, 동일한 라디칼 중합성 화합물을 사용하고 있는 한에 있어서는 그 값을 비교한 경우 값이 클수록 중합이 효율적으로 진행되고 있는 것으로 생각할 수 있다.
- [0108] <황색도 측정>
- [0109] 본 실시예 등에 있어서의 황색도는 무색 또는 백색으로부터 색상이 황색 방향으로 멀어지는 정도를 나타내는 것으로 JIS K7373 에 기재된 바와 같다.
- [0110] 본 실시예 등에 있어서는, 황색도는 다음과 같이 하여 구하였다. 즉, 시마즈 제작소사 제조 분광 광도계 UV-2600 을 이용하여 파장 380 nm ~ 780 nm 범위에 있어서의 경화 도막의 투과 스펙트럼을 측정 후, 동일하게 시마즈 제작소사 제조 색상 해석 소프트웨어 「컬러 측정」 소프트웨어를 이용하여 황색도를 산출하였다.
- [0111] 「실시예 1」
- [0112] 안트라센 골격을 갖는 화합물로서 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센 (화합물 DOA) 을 0.1 중량부, 벤조페논 골격을 갖는 화합물로서 벤조페논 (BP) 을 0.5 중량부, 라디칼 중합성 화합물로서 100 중량부의 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) 를 실온에서 교반하면서 고형분이 소실될 때까지 혼합하여 광 중합성 조성물을 얻었다. 당해 광 중합성 화합물 1 mg 정도를 정밀 칭량하고, 측정용 알루미늄 팬 안에 넣고, 파장 405 nm 의 광을 조도는 50 mW/cm^2 의 강도의 광을 조사하면서 그 광 중합성 조성물의 광 DSC 측정을 실시한 결과, 광 조사 개시로부터 1 분간의 총 발열량은 6.2 mJ/mg 였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0113] 「실시예 2 ~ 4」
- [0114] 벤조페논 골격을 갖는 화합물로서, 실시예 1 의 벤조페논 대신에 실시예 2 에서는 2-벤조일벤조산메틸 (MBB) 을, 실시예 3 에서는 4-벤조일4'-메틸디페닐술폰아이드 (BMS) 를, 실시예 4 에서는 4-페닐벤조페논 (PBZ) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0115] 「실시예 5 ~ 8」
- [0116] 실시예 5 내지 8 에서는, 실시예 1 ~ 4 의 조성물에 각각 추가로 「수소 공여체」 로서 0.5 중량부의 N,N-디메틸아미노벤조산에틸 (DMAEB) 을 첨가하여 실시예 1 ~ 4 와 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0117] 「실시예 9 ~ 11」
- [0118] 실시예 9 ~ 11 에서는, 라디칼 중합성 화합물로서, 실시예 1 ~ 3 의 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) 대신에, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (A-400) 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 ~ 3 과 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0119] 「실시예 12」
- [0120] 실시예 12 에서는 안트라센 골격을 갖는 화합물로서 DOA 대신에 DBA (안트라센-9,10-디부틸에테르) 를 사용한 것 이외에는 실시예 9 와 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.

- [0121] 「실시예 13」
- [0122] 실시예 13 에서는, 라디칼 중합성 화합물로서, 실시예 1 의 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) 대신에, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트 (APG-400) 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0123] 「실시예 14」
- [0124] 실시예 14 에서는, 안트라센 골격을 갖는 화합물로서, 실시예 3 의 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센 (화합물 DOA) 대신에, 9,10-비스(아세틸옥시)안트라센 (화합물 DAA) 을 사용한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0125] 「실시예 15」
- [0126] 실시예 15 에서는, 실시예 14 의 조성물에 추가로 「수소 공여체」 로서 0.5 중량부의 N,N-디메틸아미노벤조산 에틸 (DMAEB) 을 첨가하여 실시예 3 과 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0127] 「실시예 16」
- [0128] 실시예 16 에서는, 안트라센 골격을 갖는 화합물로서, 실시예 3 의 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센 (화합물 DOA) 대신에, 9,10-비스(이소부틸옥시카르보닐옥시)안트라센 (화합물 DBCA) 을 사용한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0129] 「실시예 17」
- [0130] 실시예 17 에서는, 실시예 16 의 조성물에 추가로 「수소 공여체」 로서 0.5 중량부의 N,N-디메틸아미노벤조산 에틸 (DMAEB) 을 첨가하여 실시예 3 과 동일하게 하여, 광 DSC 측정을 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0131] 「실시예 18」
- [0132] 100 중량부의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (신나카무라 화학 공업 주식회사 제조 A-400) 에 0.5 중량부의 벤조페논, 0.1 중량부의 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 및 0.5 중량부의 이르가큐어 651 (BASF 사 제조) 을 첨가하여 실온에서 고형분이 소실될 때까지 교반하여 광 중합성 조성물을 얻었다.
- [0133] 이것을 광 DSC 에 의한 측정을 실시한 결과 광 조사 개시로부터 1 분간의 총 발열량은 211 mJ/mg 였다. 이 때의 조사 광 파장은 405 nm 이고, 조도는 10 mW/cm² 로 하였다.
- [0134] 「실시예 19」
- [0135] 실시예 2 에 있어서 광 DSC 측정시의 조사 광 파장을 365 nm 로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일한 광 중합성 조성물에 대하여 광 DSC 측정을 실시한 결과 광 조사 개시로부터 1 분간의 총 발열량은 85.9 mJ/mg 였다.
- [0136] 「실시예 20」
- [0137] 실시예 1 에서 사용한 광 중합성 조성물을 두께 0.5 mm 의 실리콘 스페이서를 개재한 유리판 사이에 끼우고 그 일방의 유리면으로부터 중심 파장 395 nm, 조도 50 mW/cm² 의 LED 광을 3 분간 조사하였다. 조성물은 광 조사에 의해 경화하고, 유리를 제거함으로써 그 조성물이 경화한 시트가 얻어졌다. 이 시트의 황색도는 2.1 로, 경화물의 황변은 낮은 것이었다.
- [0138] 「비교예 1 ~ 11」
- [0139] 실시예 1 ~ 11 에 있어서 안트라센 골격을 갖는 화합물을 이용하지 않은 것 이외에는 실시예 1 ~ 11 과 동일하게 조성물을 조합하고, 동일한 조건으로, 광 DSC 측정을 실시한 결과 광 조사 개시로부터 1 분간의 총 발열량은 표 2 에 기재한 바와 같았다.
- [0140] 「비교예 12, 13, 14」
- [0141] 실시예 13, 18, 19 에 있어서 안트라센 골격을 갖는 화합물을 이용하지 않은 것 이외에는 실시예 13, 18, 19 와 동일하게 조성물을 조합하고, 동일한 조건으로, 광 DSC 측정을 실시한 결과 광 조사 개시로부터 1 분간의 총 발열량은 표 2 에 기재한 바와 같았다.

표 1

	조사 파장 nm	라디칼 중합성 화합물	벤조페논 결격을 갖는 화합물	안트라센 결격을 갖는 화합물	수소 공여성 화합물	광 라디칼 중합 개시제	1 분간의 총 발열량 mj/mg
실시예1	405	TMPTA	BP	DOA	없음	없음	6.2
실시예2			MBB				3.0
실시예3			BMS				37.6
실시예4			PBZ				9.1
실시예5			BP		DMAEB		42.3
실시예6			MBB				16.6
실시예7			BMS				234.0
실시예8			PBZ				189.0
실시예9		A-400	BP	없음	94.3		
실시예10			MBB		19.3		
실시예11			BMS		42.5		
실시예12			BP		35.6		
실시예13		APG-400	BP	DOA	21.4		
실시예14		TMPTA	BMS	DAA	없음		61.5
실시예15					DMAEB		216.0
실시예16				DBCA	없음		67.8
실시예17					DMAEB		188.0
실시예18		A-400	BP	DOA	없음		이르가큐어 651
실시예19	365	TMPTA	MBB	DOA	없음	없음	85.9

BP : 벤조페논
 MBB : 2-벤조일벤조산에틸
 BMS : 4-벤조일4'-메틸디페닐술폰아이드
 PBZ : 4-페닐벤조페논
 TMPTA : 트리메틸올프로판트리아크릴레이트
 A-400 : 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (신나카무라 공업사 제조)
 APG-400 : 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트 (신나카무라 공업사 제조)
 DMAEB : N,N-디메틸아미노벤조산에틸
 이르가큐어 651 : 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (BASF 사 제조)
 DOA : 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센
 DAA : 9,10-비스(아세틸옥시)안트라센
 DBCA : 9,10-비스(이소부틸옥시카르보닐옥시)안트라센
 DBA : 안트라센-9,10-디부틸에테르

[0142]

표 2

	조사 파장 nm	라디칼 중합성 화합물	벤조페논 골격을 갖는 화합물	안트라센 골격을 갖는 화합물	수소 공여성 화합물	광 라디칼 중합 개시제	1 분간의 총 발열량 mJ/mg
비교예 1	405	TMPTA	BP	없음	없음	없음	3.5
비교예 2			MBB				0.0
비교예 3			BMS				17.1
비교예 4			PBZ				0.0
비교예 5			BP		DMAEB		0.6
비교예 6			MBB				0.0
비교예 7			BMS				172.0
비교예 8			PBZ				80.9
비교예 9		A-400	BP		없음		23.1
비교예 10			MBB				2.0
비교예 11			BMS				24.9
비교예 12		APG-400	BP				0.0
비교예 13		TMPTA	BP		없음	이르가큐어 651	38.5
비교예 14	365	TMPTA	MBB	없음	없음	47.2	

BP : 벤조페논
 MBB : 2-벤조일벤조산에틸
 BMS : 4-벤조일4'-메틸디페닐술파이드
 PBZ : 4-페닐벤조페논
 TMPTA : 트리메틸올프로판트리아크릴레이트
 A-400 : 폴리메틸렌글리콜디아크릴레이트 (신나카무라 공업사 제조)
 APG-400 : 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트 (신나카무라 공업사 제조)
 DMAEB : N,N-디메틸아미노벤조산에틸
 이르가큐어 651 : 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (BASF 사 제조)

[0143]

[0144]

실시에 1 ~ 4 와 비교예 1 ~ 4 를 비교함으로써 분명한 바와 같이, 안트라센 골격을 갖는 화합물을 첨가함으로써, 1 분간의 총 발열량이 비교예에 비하여 모든 예에 있어서 증가해 있어, 광 조사에 의한 중합이 촉진되어 있는 것을 알 수 있다. 그 경향은, 수소 공여성 화합물을 첨가한 실시에 5 ~ 8 과 비교예 5 ~ 8 을 비교해도 분명하다. 또한, 라디칼 중합성 화합물을 변경한 실시에 9 ~ 11, 및 실시에 13 과 비교예 9 ~ 12 를 비교해도 동일하게 분명하다. 또한, 실시에 12 와 비교예 9, 실시에 14, 16 과 비교예 3, 실시에 15, 17 과 비교예 7 과 비교함으로써 분명한 바와 같이, 안트라센 골격을 갖는 화합물로서 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센 (화합물 DOA) 대신에, 안트라센-9,10-디부틸에테르 (화합물 DBA), 9,10-비스(아세틸옥시)안트라센 (화합물 DAA) 이나 9,10-비스(이소부틸옥시카르보닐옥시)안트라센 (화합물 DBCA) 을 사용한 경우에도 광 조사에 의한 중합이 촉진되어 있는 것을 알 수 있다.

[0145]

이 안트라센 골격을 갖는 화합물을 첨가한 것에 의한 중합 촉진 효과는, 조사 파장을 365 nm 로 변경한 실시에 19 와 비교예 14 의 경우에도 분명하다. 또한, 이르가큐어 651 과 같은 라디칼 중합 개시제를 추가로 첨가한 예인 실시에 18, 비교예 13 의 경우에도 분명하다.

[0146]

이들 결과로부터, 특정한 안트라센 골격을 갖는 화합물이 벤조페논 또는 벤조페논 골격을 갖는 화합물에 대하여, 상승적으로 상호 작용을 미쳐, 그 광 반응, 광 여기를 증폭, 증감시키고 있는 것으로 생각할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0148]

본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 안트라센 골격을 갖는 화합물, 벤조페논 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 포함하는 광 중합성 조성물은, 파장 300 nm ~ 500 nm 의 범위의 광을 포함하는 에너지선에 감응하여 신속한 경화가 가능한 우수한 조성물이고, 또한, 그 경화물의 착색이 적다는, 산업상 매우 유용한 광 중합성 조성물이다.