



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0055451
(43) 공개일자 2022년05월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 265/06 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08L 53/02 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 265/06 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7038886
- (22) 출원일자(국제) 2020년08월05일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2021년11월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/029924
- (87) 국제공개번호 WO 2021/039320
국제공개일자 2021년03월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-157438 2019년08월29일 일본(JP)

- (71) 출원인
세키수이 폴리머텍 가부시키키가이사
일본 사이타마켄 사이타마시 사쿠라쿠 다지마 8쵸
메 10반 1고
- (72) 발명자
게쿠라 유
일본 사이타마켄 사이타마시 사쿠라쿠 다지마 8쵸
메 10반 1고 세키수이 폴리머텍 가부시키키가이사내
아이자와 히토미
일본 사이타마켄 사이타마시 사쿠라쿠 다지마 8쵸
메 10반 1고 세키수이 폴리머텍 가부시키키가이사내
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

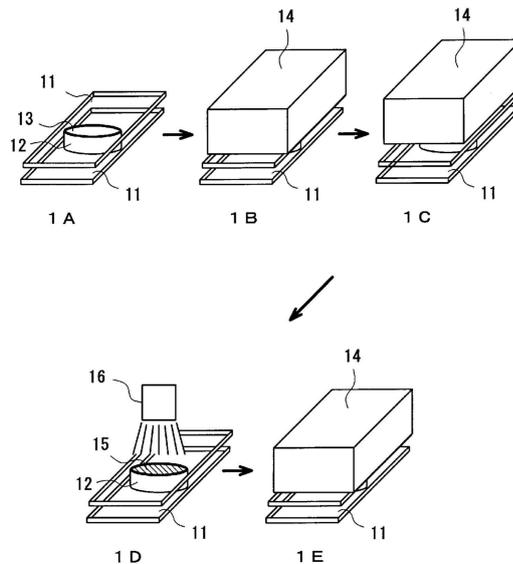
(54) 발명의 명칭 광경화성 조성물 및 그의 경화체, 실링재, 보호재, 방수 구조 및 경화체의 제조 방법

(57) 요약

경화의 종료 후에 경화 전과 식별할 수 있는 색변화가 얻어지는 광경화성 조성물을 제공한다. 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머로부터 선택되는 적어도 하나의 아크릴 화합물과, 광 라디칼 발생제와, 로이코 염료를 포함하고, JISZ8781-4에 기재된 CIE1976(L*, a*, b*) 색공간에서 정의되는 미경화의 색값(L*₀, a*₀, b*₀)과

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



경화 후의 색값(L^*_{100} , a^*_{100} , b^*_{100})의 색도차 ΔE 가 10 이상이며, 하기 식(1)으로 표시되는 색도 변화 파라미터가 0~2.0의 범위에 있는 광경화성 조성물로 했다.

$$\frac{\sqrt{(a^*_{50}-a^*_{0})^2+(b^*_{50}-b^*_{0})^2}}{\sqrt{(a^*_{100}-a^*_{50})^2+(b^*_{100}-b^*_{50})^2}} \quad \dots \text{식(1)}$$

[상기 식(1) 중, a^*_0 및 b^*_0 는, 경화 전의 $L^*a^*b^*$ 색공간에서의 색도 a^* 값 및 b^* 값을 나타내고, a^*_{50} 및 b^*_{50} 은, 경화율 50%에서의 $L^*a^*b^*$ 색공간에서의 색도 a^* 값 및 b^* 값을 나타내고, a^*_{100} 및 b^*_{100} 은, 경화 후에서의 $L^*a^*b^*$ 색공간에서의 색도 a^* 값 및 b^* 값을 나타낸다.]

(52) CPC특허분류

- C08F 2/50* (2013.01)
- C08F 220/10* (2013.01)
- C08K 3/013* (2018.01)
- C08L 53/02* (2013.01)
- C09K 3/10* (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머로부터 선택되는 적어도 하나의 아크릴 화합물과, 광 라디칼 발생제와, 로이코 염료를 포함하고,

JISZ8781-4에 기재된 CIE1976(L*, a*, b*) 색공간에서 정의되는 미경화의 색값(L*₀, a*₀, b*₀)과 경화 후의 색값(L*₁₀₀, a*₁₀₀, b*₁₀₀)의 색도차 ΔE가 10 이상이며, 하기 식(1)으로 표시되는 색도 변화 파라미터가 0~2.0의 범위에 있는, 광경화성 조성물:

[수식 1]

$$\frac{\sqrt{(a^*_{50}-a^*_{0})^2+(b^*_{50}-b^*_{0})^2}}{\sqrt{(a^*_{100}-a^*_{50})^2+(b^*_{100}-b^*_{50})^2}} \dots \text{식(1)}$$

[상기 식(1) 중에서, a*₀ 및 b*₀는, 경화 전의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₅₀ 및 b*₅₀은, 경화율 50%에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₁₀₀ 및 b*₁₀₀은, 경화 후에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타냄].

청구항 2

제1항에 있어서,

산발생제를 포함하지 않는, 광경화성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아크릴 화합물이, 단관능 아크릴 모노머, 2관능 이상의 아크릴 올리고머 및 2관능 이상의 아크릴 폴리머 중 적어도 어느 하나인, 광경화성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아크릴 화합물이 적어도 단관능 아크릴 모노머를 포함하고, 또한 스티렌계 엘라스토머를 포함하는, 광경화성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 스티렌계 엘라스토머가, 중량평균분자량으로 20만 이상인 고분자량 스티렌계 엘라스토머, 에폭시 변성 스티렌계 엘라스토머 및 소프트 세그먼트에 불포화 결합을 가지는 스티렌계 엘라스토머 중 적어도 어느 하나인, 광경화성 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 스티렌계 엘라스토머가, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 중합체인, 광경화성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
무기 분체(粉體)를 더 포함하는, 광경화성 조성물.

청구항 8

70℃의 1규정 염산에 120h 침지했을 때 ΔE가 20 이상 변화하는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물을 경화한, 경화체.

청구항 9

제8항에 있어서,
나노인덴테이션 시험으로 측정되는 마르텐스 경도가 0.005~50 N/mm²인, 경화체.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물의 경화체, 또는 제8항 또는 제9항에 기재된 경화체로서, 압축 영구 뒤틀림이 50% 이하인, 실링재.

청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물의 경화체, 또는 제8항 또는 제9항에 기재된 경화체로서, 기관 상에 있는 전자 소자 또는 배선을 덮는, 보호재.

청구항 12

개구를 가지는 케이스,
상기 개구를 폐색(閉塞)하는 커버체, 및
상기 케이스 또는 상기 커버체 중 적어도 어느 하나에 설치되는 제9항에 기재된 실링재를 구비하고,
상기 케이스와 상기 커버체의 끼워맞춤에 의해 상기 실링재가 압축 변형하여 상기 개구를 액밀(液密)하게 봉지(封止)하는, 방수 구조.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물을 도포하는 공정과, 활성화 에너지를 조사(照射)하는 공정을 적어도 포함하는, 실링재, 보호재, 마스킹재, 접착제 및 방진재로부터 선택되는 적어도 하나의 경화체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광경화성 조성물 및 그의 경화체 등, 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 도포 전에는 액상(液狀)이며 도포 후에 광경화시킨 경화체를 개스킷 등으로서 이용할 수 있는 광경화형 조성물은, 원하는 부위에 도포한 후에 충분히 경화시켜서 사용한다. 그러나, 예를 들면, 공정 미스가 원인이 되어 미경화이거나, UV 램프의 열화가 원인이 되어 경화가 불충분한 경우에는, 미경화의 광경화형 조성물이 접촉체에 접촉하여 오염되거나, 경화 부족한 채로 제품화되어 압축영구불균일의 저하 등에 의한 제품 불량 발생 우려가 있었다.

[0003] 이와 같은 문제는, 광경화형 조성물의 경화 전후에서 외관 상의 사이즈의 변화가 작아 경화가 종료하고 있는지의 여부를 즉시 알아차리기 어려운 것에 있기 때문에, 경화 전후에서 색조를 변경하는 것에 의해 경화의 유무를 분별하는 기술이 개발되어 있고, 예를 들면, 국제공개 제2016/129568호(특허문헌 1) 등에 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2016/129568호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 국제공개 제2016/129568호(특허문헌 1)에게 기재된 기술은, 반드시 광경화형 조성물의 경화 상태와 색 변화가 대응하고 있는 것은 아니며, 색변화가 경화의 종료를 나타내고 있다고까지는 할 수 없었다. 또한, 염료 농도가 높으면 자외선 등의 광선이 내부에 도달하기 어려워져 경화성이 손상될 우려가 있었다.

[0006] 본 발명은, 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것이다. 즉, 저농도의 로이코 염료로 착색시키면서, 경화의 종료 후에 경화 전과는 식별할 수 있는 색변화가 얻어지는 광경화성 조성물을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하는 본 발명의 광경화성 조성물 및 그의 경화체는 이하와 같다. 즉 본 발명은, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머로부터 선택되는 적어도 하나의 아크릴 화합물과, 광 라디칼 발생제와, 로이코 염료를 포함하고, JISZ8781-4에 기재된 CIE1976(L*, a*, b*) 색공간에서 정의되는 미경화의 색값(L*₀, a*₀, b*₀)과 경화 후의 색값(L*₁₀₀, a*₁₀₀, b*₁₀₀)의 색도차 ΔE가 10 이상이며, 하기 식(1)으로 표시되는 색도 변화 파라미터가 0~2.0의 범위에 있는 광경화성 조성물을 제공한다.

[0008] [수식 1]

$$\frac{\sqrt{(a_{50}^* - a_0^*)^2 + (b_{50}^* - b_0^*)^2}}{\sqrt{(a_{100}^* - a_{50}^*)^2 + (b_{100}^* - b_{50}^*)^2}} \dots \text{식(1)}$$

[0009]

[0010] [상기 식(1) 중에서, a*₀ 및 b*₀는, 경화 전의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₅₀ 및 b*₅₀은, 경화율 50%에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₁₀₀ 및 b*₁₀₀은, 경화 후에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타낸다.]

[0011] 본 발명은, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머로부터 선택되는 적어도 하나의 아크릴 화합물과, 광 라디칼 발생제와, 로이코 염료를 포함하므로, 광조사함으로써 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머로부터 선택되는 적어도 하나의 아크릴 화합물을 경화시킬 수 있고, 또한 경화 전후에서 색도를 변화시킬 수 있다. 또한, JISZ8781-4에 기재된 CIE1976(L*, a*, b*) 색공간에서 정의되는 미경화의 색값(L*₀, a*₀, b*₀)과 경화 후의 색값(L*₁₀₀, a*₁₀₀, b*₁₀₀)의 색도차 ΔE가 10 이상이므로, 경화 전과 경화 후에서의 색도의 변화가 커서, 그 차이를 알기 쉽다.

[0012] [수식 2]

$$\frac{\sqrt{(a_{50}^* - a_0^*)^2 + (b_{50}^* - b_0^*)^2}}{\sqrt{(a_{100}^* - a_{50}^*)^2 + (b_{100}^* - b_{50}^*)^2}} \dots \text{식(1)}$$

[0013]

[0014] [상기 식(1) 중에서, a*₀ 및 b*₀는, 경화 전의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₅₀ 및 b*₅₀은, 경화율 50%에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₁₀₀ 및 b*₁₀₀은, 경화 후에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타낸다.]

- [0015] 또한, 상기 식(1)으로 표시되는 색도 변화 파라미터가 0~2.0의 범위에 있으므로, 반응 후반의 거리(색변화)가 적어도 반응 전반의 절반 이상 커지므로, 색변화에 의한 경화 상태를 잘못 보는 것을 방지할 수 있다. 그리고, 본 발명에서의 색도차 및 색도 변화 파라미터는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정 및 산출된 값이다.
- [0016] 본 발명은, 산발생제를 포함하지 않는 광경화성 조성물로 할 수 있다. 산발생제를 포함하지 않는 광경화성 조성물은, 로이코 염료에 대한 조기의 색변화를 생기게 하지 않고, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머의 경화와 로이코 염료에 의한 반응을 대응시키기 쉽다.
- [0017] 본 발명은, 상기 아크릴 화합물이, 단관능 아크릴 모노머, 2관능 이상의 아크릴 올리고머 및 2관능 이상의 아크릴 폴리머 중 적어도 어느 하나인 광경화성 조성물로 할 수 있다. 상기 아크릴 화합물이, 단관능 아크릴 모노머, 2관능 이상의 아크릴 올리고머 및 2관능 이상의 아크릴 폴리머 중 적어도 어느 하나인 광경화성 조성물은, 그것이 경화되어 얻어진 경화체는, 전자 소자나 기관에 고착(固着)하고, 방수성 등을 발현하므로, 바람직한 실링재 및 보호재 등으로서 이용할 수 있다.
- [0018] 본 발명은, 상기 아크릴 화합물이 적어도 단관능 아크릴 모노머를 포함하고, 또한 스티렌계 엘라스토머를 포함하는 광경화성 조성물로 할 수 있다. 상기 아크릴 화합물이 적어도 단관능 아크릴 모노머를 포함하고, 또한 스티렌계 엘라스토머를 포함하는 광경화성 조성물은, 경화체의 투명성을 저하시키고, 또한 그 기계적 강도를 높이면서 고무 탄성을 부여할 수 있다.
- [0019] 본 발명은, 상기 스티렌계 엘라스토머가, 중량평균분자량으로 20만 이상인 고분자량 스티렌계 엘라스토머, 에폭시 변성 스티렌계 엘라스토머 및 소프트 세그먼트에 불포화 결합을 가지는 스티렌계 엘라스토머 중 적어도 어느 하나인 광경화성 조성물로 할 수 있다. 상기 스티렌계 엘라스토머가, 중량평균분자량으로 20만 이상인 고분자량 스티렌계 엘라스토머, 에폭시 변성 스티렌계 엘라스토머, 및 소프트 세그먼트에 불포화 결합을 가지는 스티렌계 엘라스토머 중 적어도 어느 하나인 광경화성 조성물은, 경화체로 했을 때의 압축 영구 뒤틀림을 작게 할 수 있고, 실링재 및 보호재 등으로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0020] 본 발명은, 상기 스티렌계 엘라스토머가, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 중합체인 광경화성 조성물로 할 수 있다. 상기 스티렌계 엘라스토머가, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 중합체인 광경화성 조성물은, 경화체의 투명성을 저하시키고, 또한, 그 기계적 강도를 높이면서 고무 탄성을 부여할 수 있으므로, 봉지재 등의 보호재로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0021] 본 발명은, 무기 분체(粉體)를 더 포함하는 광경화성 조성물로 할 수 있다. 무기 분체를 더 포함하는 광경화성 조성물은, 광경화성 조성물에 틱소성을 부여하고, 도포 후의 형상 안정성을 가지므로, 실링재, 봉지재 등의 보호재, 및 마스킹재로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0022] 본 발명은, 70℃의 1규정 염산에 120h 침지했을 때 ΔE가 20 이상 변화하는 상기 어느 하나의 광경화성 조성물을 경화한 경화체로 할 수 있다. 70℃의 1규정 염산에 120h 침지했을 때 ΔE가 20 이상 변화하는 상기 어느 하나의 광경화성 조성물을 경화한 경화체는, 산발생 재료를 포함하지 않는 것이다. 이와 같은 경화체는, 잔류하는 산에 의한 기관이나 배선, 전자 소자, 하우징 등의 피착체(被着體)를 부식시킬 우려가 적은 점에서 바람직하다.
- [0023] 본 발명은, 나노인덴테이션 시험으로 측정되는 마르텐스 경도가 0.005~50 N/mm²인 경화체로 할 수 있다. 나노인덴테이션 시험으로 측정되는 마르텐스 경도가 0.005~50 N/mm²인 경화체는, 가요성, 신장성, 및 압축성의 밸런스가 우수하고, 실링재, 봉지재 등의 보호재, 및 마스킹재로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0024] 본 발명은, 상기 어느 하나의 광경화성 조성물의 경화체 또는 상기 경화체로서, 압축 영구 뒤틀림이 50% 이하인 실링재로 할 수 있다. 상기 어느 하나의 광경화성 조성물의 경화체 또는 상기 경화체로서, 압축 영구 뒤틀림이 50% 이하이므로, 실링성이 우수한 개스킷 등의 실링재로 할 수 있다.
- [0025] 본 발명은, 상기 어느 하나의 광경화성 조성물의 경화체 또는 상기 어느 하나의 경화체로서, 기관 상에 있는 전자 소자 또는 배선을 덮는 보호재로 할 수 있다. 상기 어느 하나의 광경화성 조성물의 경화체 또는 상기 어느 하나의 경화체로서, 기관 상에 있는 전자 소자 또는 배선을 덮는 보호체는, 소정의 가요성 및 유연성을 구비한 우수한 보호재이다.
- [0026] 본 발명은, 개구를 가지는 케이스와, 상기 개구를 폐색(閉塞)하는 커버체, 케이스 또는 상기 커버체 중 적어도 어느 하나에 설치되는 상기 실링재를 구비하고, 상기 케이스와 상기 커버체의 끼워맞춤에 의해 상기 실링재가 압축 변형하여 상기 개구를 액밀(液密)하게 봉지(封止)하는 방수 구조로 할 수 있다. 본 발명을, 개구를 가지는

케이스와, 상기 개구를 폐색(閉塞)하는 커버체, 케이스 또는 상기 커버체 중 적어도 어느 하나에 설치되는 상기 실링재를 구비하고, 상기 케이스와 상기 커버체의 끼워맞춤에 의해 상기 실링재가 압축 변형하여 상기 개구를 액밀하게 봉지하는 방수 구조로 했으므로, 실링성이 우수한 방수 구조이다.

[0027] 본 발명은, 상기 어느 하나의 광경화성 조성물을 도포하는 공정과, 활성화 에너지선을 조사(照射)하는 공정을 적어도 포함하는, 실링재, 보호재, 마스킹재, 접착제, 및 방진재로부터 선택되는 적어도 하나의 경화체의 제조 방법으로 할 수 있다. 본 발명을, 상기 어느 하나의 광경화성 조성물을 도포하는 공정과, 활성화 에너지선을 조사하는 공정을 적어도 포함하는, 실링재, 보호재, 마스킹재, 접착제, 및 방진재로부터 선택되는 적어도 하나의 경화체의 제조 방법으로 했으므로, 이들 경화체의 제조가 용이하다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 광경화성 조성물은, 광경화의 종료 후에는, 경화 전과 식별할 수 있는 색변화가 얻어진다. 또한, 본 발명의 광경화성 조성물의 경화체는, 접착제, 마스킹재, 개스킷, 실링재, 봉지재 등의 각종 용도에 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 색도의 측정 수순을 설명하는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] [광경화성 조성물]

[0031] 본 발명에 대하여 실시형태에 기초하여 상세하게 설명한다. 본 발명의 광경화성 조성물은, 적어도 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머로부터 선택되는 적어도 하나의 아크릴 화합물과, 광 라디칼 발생제와, 로이코 염료를 포함하는 조성으로 이루어지고, JISZ8781-4에 기재된 CIE1976(L*, a*, b*) 색공간에서 정의되는 미경화의 색값(L*₀, a*₀, b*₀)과 경화 후의 색값(L*₁₀₀, a*₁₀₀, b*₁₀₀)의 색도차 ΔE가 10 이상이며, 하기 식(1)으로 표시되는 색도 변화 파라미터가 0~2.0의 범위가 된다.

[0032] [수식 3]

$$\frac{\sqrt{(a^*_{50}-a^*_0)^2+(b^*_{50}-b^*_0)^2}}{\sqrt{(a^*_{100}-a^*_0)^2+(b^*_{100}-b^*_0)^2}} \dots \text{식(1)}$$

[0033] [상기 식(1) 중에서, a*₀ 및 b*₀는, 경화 전의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₅₀ 및 b*₅₀은, 경화율 50%에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타내고, a*₁₀₀ 및 b*₁₀₀은, 경화 후에서의 L*a*b* 색공간에서의 색도 a*값 및 b*값을 나타낸다.]

[0035] 광경화성 조성물의 「경화 전」이란, 광경화성 경화체를 형성하는 성분을 혼합한 상태에서, 자외선 조사 등의 광경화 반응을 시키기 전의 상태를 일컬으며, 「경화 후」란, 광경화성 조성물이 광경화 반응을 충분히 완료시킬 수 있는 조건에서 경화시킨 상태를 일컫는다. 다만 충분히 경화가 인정되지 않는 경우가 발생하는 것을 감안하여, 후술하는 실시예에서는, 「경화 후」를 적산 광량 15000mJ/cm²의 조건에서 경화를 위한 광을 조사하여 경화시킨 상태로 하고, 후술하는 FT-IR법으로 적외 흡수 스펙트럼을 측정했을 때의 피크 높이의 변화가 거의 포화한 상태로 나타내어진다.

[0036] 광경화성 조성물은, JISZ8781-4에 기재된 CIE1976(L*, a*, b*) 색공간에서 정의되는 미경화의 색값(L*₀, a*₀, b*₀)과 경화 후의 색값(L*₁₀₀, a*₁₀₀, b*₁₀₀)의 색도차 ΔE가 10 이상이므로, 미경화의 상태와 경화 후의 상태의 색변화가 명확하여 그 차이를 인식할 수 있다. ΔE가 20 이상이면 색변화가 보다 커서 바람직하고, ΔE가 30 이상이면 색도 변화 파라미터가 큰 경우라도 반응 후반의 색변화가 커지므로, 특히 바람직하다. 한편, ΔE가 10 미만이면, 경화 전후의 색변화가 작고, 경화가 종료하고 있는 지의 여부를 판별하기 어려워질 우려가 있다.

- [0037] 상기 식(1)의 분자는, a^* , b^* 평면 상의 미경화의 색도의 좌표(a_{0}^* , b_{0}^*)로부터, 경화율 50%의 경화 상태의 색도의 좌표(a_{50}^* , b_{50}^*)까지의 거리를 나타내고, 또한 식(1)의 분모는, a^* , b^* 평면 상의 경화율 50%의 경화 상태의 색도의 좌표(a_{50}^* , b_{50}^*)로부터, 경화 후(경화율 100%)의 경화 상태의 색도의 좌표(a_{100}^* , b_{100}^*)까지의 거리를 나타내고 있다. 따라서, 식(1)은, 광경화성 조성물의 경화율이 0%로부터 50%가 될 때(반응 전반)의 거리(색변화)에 대하여, 경화율이 50%로부터 100%가 될 때(반응 후반)의 거리(색변화)의 비율을 나타내고 있다. 이것을 색도 변화 파라미터로 한다. 그리고, 이 식(1)의 값, 즉 색도 변화 파라미터가 0~2.0의 범위에 있으므로, 수치가 2.0 일 때 반응 후반의 색변화가 가장 작고, 0에 가까워질수록 반응 후반의 색변화가 크게(또는 반응 전반의 색변화가 작게) 되고, 반응 후반의 거리(색변화)가 적어도 상기 반응 전반의 절반 이상 크다. 반응 후반의 색변화가 큰 관점에서, 색도 변화 파라미터는 0~1.0인 것이 바람직하고, 0~0.5인 것이 특히 바람직하다.
- [0038] 이전부터 물체의 경화에 의해 색도가 상이한 현상은 알려져 있지만, 광경화성 조성물의 경화의 정도와 색변화의 정도가 반드시 일치하는 것이 아니며, 일반적으로는 경화의 초기 단계에서 색변화가 대부분 진행되는 경우가 많았다. 이 때문에, 경화가 완전히 종료되어 있지 않음에도 불구하고, 색변화가 생김으로써 오히려 경화가 행해진 것으로 잘못 보는 경우도 생기고 있었다. 그런데, 본 발명에서는, 색변화의 상태를 광경화성 조성물의 경화율이 50%로 된 상태로 2분하였으므로, 반응 후반의 나머지 50% 경화 시의 색변화의 크기를 중시할 수 있는 것에 더하여, 식(1)의 값이 0~2.0의 범위에 있는 경우를 설정했기 때문, 반응 전반에서 대부분의 색변화가 종료하는 경우를 제외할 수 있게 된다. 이로써, 색변화에 의한 경화 상태를 잘못 보는 것을 방지 가능한 광경화성 조성물이 얻어진다. 다음으로, 광경화성 조성물을 구성하는 성분에 대하여 설명한다.
- [0039] 본 발명의 광경화성 조성물은, 적어도 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머 중 적어도 어느 하나의 아크릴 화합물과, 광 라디칼 발생제와, 로이코 염료를 포함하는 조성으로 이루어지지만, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머에 대하여, 본 명세서, 청구의 범위에서는, 「아크릴 모노머」는 (메타)아크릴 모노머와 동일한 의미이며, 아크릴산 에스테르 모노머뿐만 아니라 메타크릴산 에스테르 모노머를 포함하는 의미에서 사용하고 있다. 마찬가지로 「아크릴 올리고머」는, (메타)아크릴 올리고머와 동일한 의미이며, 아크릴산 에스테르 올리고머의 이외에 메타크릴산 에스테르 올리고머도 포함하고, 「아크릴 폴리머」는, (메타)아크릴 폴리머와 동일한 의미이며, 아크릴산 에스테르 폴리머의 이외에 메타크릴산 에스테르 폴리머도 포함하는 의미에서 사용하고 있다. 또한, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머, 및 아크릴 폴리머의 어느 것에 대해서도, 라디칼 중합 성기를 구비하는 화합물이며, 라디칼 중합 반응 후의 것은 「경화체」로 표기함으로써 구별하고 있다. 이 광경화성 조성물은, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머를 광경화시킴으로써 경화체로 할 수 있는 것이다.
- [0040] 단관능 아크릴 모노머:
- [0041] 단관능 아크릴 모노머는, 광 라디칼 중합개시제에 의해 경화하는 성분이며, 경화 전에는 저점도의 액체이다. 광경화성 조성물 중에 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 포함하면, 단관능 아크릴 모노머는 이 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 용해시킨다. 단관능 아크릴 모노머의 경화체는, 전자 소자나 기판에 고착(固着)하여, 방수성 등을 발현한다.
- [0042] 단관능 아크릴 모노머에는, 단관능 (메타)아크릴산 에스테르 모노머 외에도 단관능(메타)아크릴아미드계 모노머 등의 단관능 고극성 모노머를 포함한다. 또한, 보다 상세하게는, 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 에테르계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 환형 에테르계 (메타)아크릴산 에스테르아크릴 모노머, 방향족계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 복소환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머 등을 포함하고, 나아가서는 수산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 카르복실기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 아크릴아미드계 모노머, 제3급 아미노기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 이미드계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 글리시딜기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 인산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머 등의 극성기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 모노머를 포함한다.
- [0043] 단관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서 구체적으로는, 부틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 이소스테아릴아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 이소노닐아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트 등의 지방족 탄화 수소계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머를 예로 들 수 있다. 라우릴아크릴레이트는, 스티렌계 엘라스토머의 용해성이 매우 우수하고, 유연성도 우수하므로, 스티렌계 엘라스토머와 병용할 때 바람직하다.

- [0044] 단관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머를 배합함으로써, 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 배합할 때는 이것을 용해하고, 또한 광경화성 조성물의 경화 후에 얻어지는 경화체의 유연성을 높이고, 마르텐스 경도 및 영률을 낮추고, 절단 시 신장을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0045] 단관능 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서 구체적으로는, 이소보르닐아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실아크릴레이트, 4-tert-부틸시클로헥실아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0046] 단관능 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머를 배합함으로써, 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 함유할 때는 이것을 용해할 수 있다. 단관능 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머는, 광경화성 조성물의 경화 후에서의 경화체(예를 들면, 실링재)의 접착력을 높이면서, 피착물(被着物)에 대하여 경화체를 박리했을 때 풀이 남은 것을 적게 할 수 있다. 또한, 경화체를 강인(強韌)하게 하여 영률을 높이는 효과가 있다. 부가하여, 이 성분의 비율을 많게 하면 방습성과 투명성을 높일 수 있다.
- [0047] 단관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머 및 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머에 대해서는, 각각 아크릴산 에스테르 모노머를 사용하는 것이 바람직하다. 아크릴산 에스테르 모노머는, 메타아크릴산 에스테르 모노머와 비교하여, 광경화성이 우수한 경우가 많고, 비교적 낮은 적산 광량으로 경화할 수 있을 뿐만 아니라, 경화체가 유연하게 되는 경향이 있기 때문이다.
- [0048] 단관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머와 단관능 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머를 사용한 경우에는, 이들 성분에 유래하는 접착력을 구비하므로, 접착제로서 사용할 수 있다. 또한, 피착물에 밀착되어 이 물질이나 수분의 침입을 방지할 수 있으므로, 실링재로서도 바람직하다.
- [0049] 또한, 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머와, 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머를 병용하는 것이 바람직하다. 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머는, 경화체의 유연성을 높이고, 절단 시 신장을 크게 향상시킬 수 있는 한편, 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머는, 경화체를 강인하게 하여 인장 강도를 높이는 효과가 있다. 이에 따라, 이 양자를 병용함으로써 적절한 유연성과 경도를 양립할 수 있다.
- [0050] 에테르계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서는, 2-부톡시에틸아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 노닐페놀에틸렌옥사이드 변성 아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0051] 환형 에테르계 아크릴산 에스테르 모노머로서는, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, (2-메틸-2-에틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0052] 방향족계 아크릴산 에스테르 모노머로서는, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 노닐페놀에틸렌옥사이드 변성 아크릴레이트, 벤질아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0053] 수산기 함유 아크릴산 에스테르 모노머로서는, 1,4-시클로헥산디메탄올모노아크릴레이트, 2-하이드록시부틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0054] 카르복실기 함유 아크릴산 에스테르 모노머로서는, ω -카르복시-폴리카프로락톤모노아크릴레이트, 프탈산모노하이드록시에틸아크릴레이트, 2-아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산 등을 예로 들 수 있다.
- [0055] 아크릴아미드계 모노머로서는, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, 하이드록시에틸아크릴아미드, 아크릴로일모르폴린 등을 예로 들 수 있다.
- [0056] 제3급 아미노기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서는, 메타아크릴산 2-(디메틸아미노)에틸(DMAEMA) 등을 예로 들 수 있다.
- [0057] 이미드계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서는, N-아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈이미드, N-아크릴로일옥시에틸테트라하이드로프탈이미드 등을 예로 들 수 있다.
- [0058] 글리시딜기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서는, 아크릴산 글리시딜, 메타아크릴산 글리시딜, 4-하이드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르 등을 예로 들 수 있다.
- [0059] 인산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서는, 2-메타크로일옥시에틸 에시드 포스페이트 등을 예로 들 수

있다.

- [0060] 이들 중에서도, 색조 변화에 악영향이 거의 없고, 경화에 따른 색변화의 식별성이 우수한 광경화성 조성물을 얻는 것이 가능한 관점에서는, 지방족 아크릴산 에스테르 모노머와 지환식 아크릴산 에스테르 모노머, 방향족계 아크릴산 에스테르 모노머, 아크릴아미드계 모노머가 바람직하다.
- [0061] 또한, 광경화성 조성물의 보관 안정성과 수지로의 밀착 향상의 관점에서는, 단관능 고극성 모노머를 사용하는 것이 바람직하고, 단관능 고극성 모노머 중에서도 아크릴아미드계 모노머, 제3급 아미노기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 이미드계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머 등의 질소 함유 모노머가 바람직하다. 특히 폴리이미드 필름으로의 밀착성을 높이는 관점에서는, 이미드계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머가 바람직하다. 또한, 금속으로의 접착성 향상의 관점에서는, 인산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 수산기 함유 아크릴산 에스테르 모노머, 카르복실기 함유 아크릴산 에스테르 모노머가 바람직하다.
- [0062] 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머와, 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머의 양쪽을 포함하는 경우에는, 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머와, 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머의 질량비는, 4:1~1:4 인 것이 바람직하다. 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머와, 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머의 양쪽을 사용함으로써, 조성물의 색조 변화로의 악영향을 적게 할 수 있고, 금속 접착성을 높일 수 있다.
- [0063] 단관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머가 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머의 4질량배를 초과하는 경우에는, 광경화성 조성물의 경화체를 박리할 때 풀이 나는 현상이 발생할 우려가 있고, 접착 강도, 방습성이 불충분하게 될 우려가 있다. 반대로 1/4 미만인 경우에는, 상기 경화체가 고화하기 쉽고, 또한 경시(經時) 변화에 의해 필요 이상으로 접착성이 증대하여 박리가 곤란하게 될 우려가 있다. 그리고, 지환식 (메타)아크릴산 에스테르 모노머와, 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머의 질량비가 3:2~1:4의 범위로 됨으로써, 적절한 밀착성을 가지고, 절단 시 신장이 크고, 박리하기 쉬운 경화체(예를 들면, 실링제)를 얻을 수 있다.
- [0064] 다관능 아크릴 모노머:
- [0065] 다관능 아크릴 모노머도 광 라디칼 중합개시체에 의해 경화시키는 성분이다. 광경화성 조성물의 경화체를 개스킷, 실링제, 또는 봉지재 등으로서 사용하는 경우에는, 경도의 조정이나, 표면 점성의 저감 등의 목적으로, 소량 배합할 수 있지만 이것만을 필수 성분으로 하는 것은 곤란하여, 단관능 아크릴 모노머의 보조 성분으로서 가할 수 있다. 이와 같은 다관능 아크릴 모노머로서는, 다관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머, 다관능 고극성 모노머, 환화 중합성 (메타)아크릴 모노머 등을 예로 들 수 있다.
- [0066] 상기 다관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서는, 2관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머를 들 수 있고, 2관능 지방족 (메타)아크릴산 에스테르 모노머의 구체적으로는, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 트리스클로메탄디메탄올디(메타)아크릴레이트, 네오헵틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 첨가하는 경우에는, 그 소프트 세그먼트와의 상용성(相溶性)이 비교적 높으므로, 양 말단에 반응성기를 가지는 2관능 지방족 탄화 수소계 디(메타)아크릴산 에스테르 모노머를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 다관능 고극성 모노머로서는, 극성기를 가지는(메타)아크릴산 에스테르 모노머와 비스 말레이미드가 포함된다. 극성기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 모노머의 구체적으로는, 에톡시화 이소시아누르산 디/트리(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 트리스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸 애시드 포스페이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜에테르아크릴산 부가물 등을 예로 들 수 있다. 밀착성 향상의 관점에서, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트계 (메타)아크릴산 에스테르 모노머가 바람직하다.
- [0068] 또한, 비스말레이미드의 구체적으로는, 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 1,6-비스(말레이미드)헥산, 1,6'-비스 말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산을 예로 들 수 있다. 이들 중에서도 광경화성 조성물의 상용성이나 광경화성을 저해하기 어려운 점에서, 1,6-비스(말레이미드)헥산, 1,6'-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산 등의 지방족 비스말레이미드가 바람직하다.
- [0069] 또는, 환화 중합성 (메타)아크릴 모노머로서, α-알릴옥시메틸아크릴레이트(AOMA)나 α-하이드록시메틸아크릴레

이트의 2량체(RHMA-D) 등을 예로 들 수 있다. 이들은, 저점도이므로 광경화성 조성물의 점도 조절에 사용할 수 있고, 경화에 의해 3차원적인 가교 밀도를 지나치게 높이지 않으므로, 적절한 유연성을 유지하면서, 경도나 내열성, 강인성(強韌性)을 높일 수 있다. 상기한 것 중에서도, 도포성의 개선 및 내열성 향상, 유리 등의 접착성 향상의 관점에서 α -알릴옥시메틸아크릴레이트가 바람직하다.

[0070] 광경화성 조성물의 경화체를 개스킷, 실링재 또는 봉지재 등으로서 사용하는 경우에 2관능 이상의 아크릴 모노머를 배합하는 경우에는, 광경화성 조성물 또는 그의 경화체 중에 5질량% 이하가 되도록 함유되는 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 다량으로 첨가하면 경도의 상승이나, 피착체로의 접착성의 저하가 우려되기 때문이다.

[0071] 아크릴 올리고머:

[0072] 아크릴 올리고머는, 주로 중량평균분자량이 1000~5만의 범위에서 (메타)아크릴기를 가지는 화합물이다. 아크릴 올리고머에는 상기 아크릴 모노머를 소정의 분자량이 될 때까지 중합한 올리고머나, 아크릴 이외의 주쇄(主鎖)의 말단이나 측쇄에 (메타)아크릴기를 가지는 올리고머를 포함한다. 예를 들면, 폴리부타디엔계 아크릴 올리고머, 아크릴아미드계 올리고머, 폴리이소프렌계 아크릴 올리고머, 폴리우레탄계 아크릴 올리고머, 폴리에스테르계 아크릴 올리고머, 폴리에테르계 아크릴 올리고머, 에폭시에스테르계 아크릴 올리고머, 비스페놀계 아크릴 올리고머, 또는 노볼락형 아크릴 올리고머 등이 있다.

[0073] 아크릴 폴리머:

[0074] 아크릴 폴리머는 중량평균분자량이 5만~500만인 (메타)아크릴기를 가지는 화합물이다. 아크릴 폴리머에는 상기 아크릴 모노머 또는 아크릴 올리고머를 소정의 분자량이 될 때까지 중합한 폴리머, 및 아크릴 화합물 이외의 화합물에 (메타)아크릴기를 부가한 폴리머를 포함한다. 예를 들면, 전자(前者)로서는, 아크릴산 부틸을 중합한 호모 폴리머가 있다. 후자로서는, 폴리부타디엔, 아크릴아미드, 폴리이소프렌, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 에폭시 골격 등을 가지는 화합물에 (메타)아크릴기를 부가한 화합물을 예로 들 수 있고, 구체적으로는 폴리부타디엔계 아크릴 폴리머, 아크릴아미드계 아크릴 폴리머, 폴리이소프렌계 아크릴 폴리머, 폴리우레탄계 아크릴 폴리머, 폴리에스테르계 아크릴 폴리머, 폴리에테르계 아크릴 폴리머, 에폭시에스테르계 아크릴 폴리머, 비스페놀계 아크릴 폴리머, 또는 노볼락형 아크릴 폴리머 등을 예로 들 수 있다.

[0075] 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머의 합계의 배합량은, 광경화성 조성물의 질량에 대하여 50질량%~99질량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 단관능 아크릴 모노머의 배합량은, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머, 아크릴 폴리머, 후술하는 열가소성 엘라스토머의 합계 질량에 대하여, 10질량%~94질량%인 것이 바람직하다.

[0076] 스티렌계 열가소성 엘라스토머:

[0077] 스티렌계 열가소성 엘라스토머(스티렌계 엘라스토머라고도 함)은, 필수 성분은 아니다. 그러나, 스티렌계 엘라스토머는 광경화성 조성물 중에서는 아크릴 모노머 또는 아크릴 올리고머에 용해시킬 수 있고, 그 하드 세그먼트에 기인하여 투명성을 저하시킬 수 있다. 이 때문에, 광경화성 조성물이 투명한 경우보다 색의 변화를 용이하게 시인(視認)할 수 있다. 또한, 스티렌계 엘라스토머는, 아크릴 모노머 또는 아크릴 올리고머가 경화한 후의 경화체의 기계적 강도를 높이는 동시에 고무 탄성(유연성)을 부여할 수 있다. 그리고, 압축 영구 뒤틀림을 작게 할 수 있고, 또한 투습도를 낮게 할 수 있다.

[0078] 스티렌계 엘라스토머의 구체예로서는, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS), 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SIBS), 스티렌-에틸렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEEPS), 및 에폭시 변성 스티렌계 엘라스토머 등의 이들의 변성체를 들 수 있다.

[0079] 상기 스티렌계 엘라스토머 중, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-부타디엔/이소프렌 공중합체-스티렌 블록 공중합체 등의 소프트 세그먼트에 불포화 결합을 가지는 스티렌계 엘라스토머는, 소프트 세그먼트에 불포화 결합을 가지고 있지 않은 스티렌계 엘라스토머를 사용한 경우와 비교하여, 그 경화체의 압축 영구 뒤틀림을 작게 할 수 있다. 이에 따라, 경화체를 개스킷, 실링재 또는 봉지재 등으로서 사용하는 경우에는, 실링성을 장기간 유지할 수 있다. 또한, 경화체의 표면의 점성을 저감할 수 있고, 무기 분체를 첨가했을 때에 압축 영구 뒤틀림을 악화되기 어렵게 할 수 있다.

[0080] 또한, 상기 스티렌계 엘라스토머 중, 에폭시 변성 스티렌계 엘라스토머 또는 소프트 세그먼트에 불포화 결합을

가지는 스티렌계 엘라스토머를 사용한 경우에는, 에폭시 변성 스티렌계 엘라스토머 또는 소프트 세그먼트에 불포화 결합을 가지는 스티렌계 엘라스토머를 포함하지 않는 경우와 비교하여, 경화 후에 얻어지는 경화체의 압축 영구 뒤틀림을 작게 할 수 있고, 장기간 사용에서의 실링성이 향상된다. 또한, 에폭시 변성 스티렌계 엘라스토머 또는 소프트 세그먼트에 불포화 결합을 가지는 스티렌계 엘라스토머를 포함함으로써, 경화체의 표면의 점성을 저감할 수 있고, 무기 분체를 첨가해도 압축 영구 뒤틀림이 악화되기 어렵게 할 수 있다.

[0081] 또한, 상기 스티렌계 엘라스토머는, 고분자량 스티렌계 엘라스토머를 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 고분자량 스티렌계 엘라스토머란, 중량평균분자량으로 20만 이상인 것을 일컫는다. 이 고분자량 스티렌계 엘라스토머의 중량평균분자량은, 25만 이상인 것이 바람직하고, 40만 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 예를 들면, 100만 이하로 할 수 있다. 중량평균분자량은, GPC법(Gel Permeation Chromatography; 겔 투과 크로마토그래피)을 사용하고, 또한, 표준 폴리스티렌에 의해 측정된 교정 곡선(검량선)을 베이스로 측정할 수 있다.

[0082] 고분자량 스티렌계 엘라스토머를 포함함으로써, 중량평균분자량이 20만 미만의 저분자량 스티렌계 엘라스토머를 사용한 경우와 비교하여, 압축 영구 뒤틀림을 작게 할 수 있고, 경화체를 개스킷, 실링재 또는 봉지재로서 사용하는 경우에 실링성을 장기간 유지할 수 있다. 또한, 고분자량 스티렌계 엘라스토머를 포함함으로써, 가소제의 브리드아웃을 억제할 수 있으므로, 가소제를 많이 첨가하여 유연성이 높은 경화체를 얻을 수 있다.

[0083] 스티렌계 엘라스토머를 배합하는 경우의 첨가량은, 광경화성 조성물 중 1~60 질량%인 것이 바람직하고, 2~45 질량%인 것이 보다 바람직하다. 스티렌계 엘라스토머의 배합이 1질량% 미만인 경우에는, 그의 경화체를 개스킷, 실링재 또는 봉지재 등으로서 사용하는 경우에 기계적 강도가 낮아질 우려가 있다. 한편 60질량%를 초과하면, 광경화성 조성물의 점도가 높아지기 쉬운 경향이 있다. 35질량% 이하이면 유동성(流動性)이 바람직하며 도포하기 쉽다.

[0084] 다만, 고분자량 스티렌계 엘라스토머의 경우의 첨가량은, 광경화성 조성물 중 1~7 질량%인 것이 바람직하고, 2~5 질량%인 것이 보다 바람직하다. 고분자량 스티렌계 엘라스토머의 배합이 1질량% 미만인 경우에는, 기계적 강도가 낮아질 우려가 있다. 한편 10질량%를 초과하면, 광경화성 조성물의 점도가 높아지기 쉬운 경향이 있다.

[0085] 상기 고분자량 스티렌계 엘라스토머 중에서도 스타 폴리머로 불리우는 소정의 분지쇄(전형적으로는 코어로부터 방사형으로 연장되는 분지쇄)를 구비하는 고분자량 스티렌계 엘라스토머를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 소정의 분지쇄를 구비하는 고분자량 스티렌계 엘라스토머는, 직쇄형의 고분자량 스티렌계 엘라스토머와 비교하여, 주쇄끼리의 얽힘을 억제할 수 있고, 비교적 고농도로 배합해도 광경화성 조성물의 점도의 상승을 억제할 수 있다. 구체적으로는 이 고분자량 스티렌계 엘라스토머를 광경화성 조성물 중에 5~20 질량% 정도의 농도로 배합할 수 있다.

[0086] 광 라디칼 발생제:

[0087] 광 라디칼 발생제는, 라디칼을 생기게 하고, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머를 광 라디칼 중합 반응으로 경화시키는 것이다. 광 라디칼 발생제에는 광 라디칼 중합개시제를 포함한다.

[0088] 광 라디칼 중합개시제로서는, 벤조페논계, 티옥산톤계, 아세토펴계, 아실포스핀계, 옥시메스테르계, 알킬페논계, 분자내 수소 인발형 등의 광중합개시제를 예로 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 색도차를 높이기 쉬운 관점에서 알킬페논계 개시제 또는 옥시메스테르계 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0089] 알킬페논계로서는, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펴, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-메틸프로판논, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-메틸프로판논, 2-하이드록시-1-(4-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)벤질)페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부틸페논, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온 등을 예로 들 수 있다.

[0090] 아실포스핀계(아실포스핀옥사이드계)로서는, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드 등을 예로 들 수 있다.

[0091] 분자내 수소 인발형으로서, 벤조일포름산 메틸, 옥시페닐아세트산-2-2-옥소-2-페닐아세톡시에톡시에틸에스테르와 옥시페닐아세트산-2-2-하이드록시에톡시에틸에스테르의 혼합물 등을 예로 들 수 있다.

[0092] 옥시메스테르계(옥시페닐아세트산 에스테르계)로서는, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온=2-(0-벤조일옥시무),

1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에타논-1-(0-아세트 옥심) 등을 예로 들 수 있다.

[0093] 광 라디칼 중합개시제의 첨가량은, 단관능 및 2관능 이상을 포함한 모든 아크릴 모노머 및 아크릴 올리고머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.1~10 질량부가 바람직하고, 1~8 질량부가 보다 바람직하다. 이는, 0.1질량부보다 적으면 중합이 불충분하여 경화가 종료하지 않을 경우도 있을 수 있으며, 10질량부를 초과하여 가해도 중합도를 향상시키는 효과로 그다지 증가하지 않기 때문이다.

[0094] 로이코 염료:

[0095] 로이코 염료는, 일반적으로 산과의 접촉에 의해 발색하는 화합물이며, 본 발명에서는 광경화성 조성물의 경화 후에 발색하여 광경화성 조성물의 경화의 종료를 확인시키는 기능을 한다. 로이코 염료의 구체예로서는, 인돌릴프탈리드류, 디페닐메탄프탈리드류, 모노비닐프탈리드류, 디비닐프탈리드류, 디페닐메탄아자프탈리드류, 페닐인돌릴아자프탈리드류를 포함하는 프탈리드류, 플루오란류, 티아진류, 스티리노퀴놀린류, 락톤류, 락탐류, 트리페닐메탄류 등의 종류를 들 수 있다.

[0096] 프탈리드류로서는, 3,3-비스[4-(디메틸아미노)페닐]프탈리드, 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드, 3-(4-디에틸아미노페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)프탈리드, 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-4-아자프탈리드, 3,3-비스(1-부틸-2-메틸-1H-인돌-3-일)프탈리드 등을 예로 들 수 있다.

[0097] 플루오란류로서는, 2'-메틸-6'-(N-p-톨릴-N-에틸아미노)스피로[이소벤조퓨란-1(3H),9'-[9H]크산텐]-3-온, 1,3-디메틸-6-디에틸아미노플루오란, 2-클로로-3-메틸-6-디메틸아미노플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-크실리디노플루오란, 2-(2-클로로아닐리노)-6-디부틸아미노플루오란, 3,6-디메톡시플루오란, 3,6-디-n-부톡시플루오란, 1,2-벤즈-6-디에틸아미노플루오란, 1,2-벤즈-6-디부틸아미노플루오란, 1,2-벤즈-6-에틸이소아밀아미노플루오란, 2-메틸-6-(N-p-톨릴-N-에틸아미노)플루오란, 2-(N-페닐-N-메틸아미노)-6-(N-p-톨릴-N-에틸아미노)플루오란, 2-(3'-트리플루오로메틸아닐리노)-6-디에틸아미노플루오란, 3-클로로-6-시클로헥실아미노플루오란, 2-메틸-6-시클로헥실아미노플루오란, 3-디(n-부틸)아미노-6-메톡시-7-아닐리노플루오란, 3,6-비스(디페닐아미노)플루오란, 메틸-3',6'-비스디페닐아미노플루오란, 클로로-3',6'-비스디페닐아미노플루오란 등을 예로 들 수 있다.

[0098] 티아진류로서는, 벤조일로이코메틸렌블루 등을 예로 들 수 있다.

[0099] 락탐류로서는, 로다민-B-아닐리노락탐, 로다민-(p-니트로아닐리노)락탐, 로다민-(o-클로로아닐리노)락탐, 로다민-(o-니트로아닐리노)락탐 등을 예로 들 수 있다.

[0100] 트리페닐메탄류로서는 로이코크리스탈바이올렛(LCV) 등을 예로 들 수 있다.

[0101] 또한, 락톤류로서는 크리스탈 바이올렛의 락톤 유도체인 크리스탈바이올렛락톤(CVL), 디아자로다민락톤 유도체 등을 예로 들 수 있다.

[0102] 경화 후에 색조가 변화하기 어렵고, 소정 시간 경과 후라도 경화의 유무의 식별성이 우수한 관점에서, 이들 중에서도, 락톤 환 구조를 구비하는 각종 락톤류, 프탈리드류, 플루오란류가 바람직하다.

[0103] 로이코 염료의 첨가량은, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 및 아크릴 폴리머 100질량부에 대하여 0.001~2 질량부로 할 수 있고, 0.005~1 질량부인 것이 바람직하다. 0.001~0.1 질량부로 하면, 0.5mm 이상의 두께로 경화할 때, 경화의 유무의 식별성을 높일 수 있다. 또한, 0.1~2 질량부로 하면, 광경화성 조성물의 경화체의 기계적 물성을 높일 수 있다. 로이코 염료의 첨가량으로서 약간 고농도의 영역에 있어서 기계적 물성을 높이는 효과가 관찰되는 것은, 로이코 염료가 라디칼 반응을 촉진하고 있기 때문인 것으로 여겨진다.

[0104] 가소제:

[0105] 광경화성 조성물에는 필요에 따라 가소제를 첨가하는 것이 바람직하다. 가소제를 첨가함으로써 경화체에 높은 유연성을 부여할 수 있고, 개스킷 또는 실링재로서 사용하는 경우에 바람직하다. 가소제로서는, 스티렌계 엘라스토머를 첨가하는 경우에는 그 소프트 세그먼트와 상용하는 것이 바람직하다. 가소제의 구체예로서는, 파라핀계 오일, 올레핀계 오일, 나프텐계 오일, 에스테르계 가소제를 들 수 있고, 에스테르계 가소제의 구체예로서는, 프탈산 에스테르, 아디프산 에스테르, 트리멜리트산 에스테르, 폴리에스테르, 인산 에스테르, 시트르산 에스테르, 예폭시화 식물성 오일, 세바산 에스테르, 아젤라산 에스테르, 말레산 에스테르, 벤조산 에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 상기 스티렌계 엘라스토머를 첨가하는 경우에는, 이들 중에서도 파라핀계 오일이 바람직하고,

파라핀계 오일을 사용하면 스티렌계 엘라스토머의 하드 세그먼트의 물리적 가교에 의한 신장성 개선의 효과의 저감이 작고, 경화체의 유연성의 향상과 압축 영구 뒤틀림의 개선에 기여한다.

[0106] 가소제는, 아크릴 모노머 및 아크릴 올리고머 100질량부에 대하여 30질량부 이하인 것이 바람직하다. 30질량부를 초과하면 경화체로부터 가소제가 블리드 아웃할 우려가 높아진다.

[0107] 틱소성 부여제:

[0108] 광경화성 조성물에는 틱소성 부여제를 첨가하는 것이 바람직하다. 틱소성을 높임으로써, 도포한 광경화성 조성물의 형상 유지성이 향상된다. 따라서, 광경화성 조성물의 도포시의 액 처짐을 억제하여, 도포한 광경화성 조성물의 형상 유지성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 디스펜서를 사용하여 광경화성 조성물을 입체물에 형성시킨 경우에, 광경화성 조성물을 도포한 형상인 채로 경화시킬 수 있으므로, 경화체를 개스킷 재료 또는 봉지재로서 사용하는 경우에 바람직하다.

[0109] 틱소성 부여제의 구체예로서는, 실리카, 산화 알루미늄, 산화 티탄 등의 무기 분체로 이루어지는 무기계의 틱소성 부여제; 수첨(水添) 피마자유, 아마이드 왁스, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 유기계의 틱소성 부여제 등을 예로 들 수 있지만, 무기 분체가 바람직하고, 그 중에서도 실리카가 바람직하다. 그 이유는, 무기 분체는 소정의 표면 처리를 행함으로써 광경화성 조성물의 수소 이온 지수(pH)를 제어하기 쉽고, 무기 분체 중에서도 실리카는 그러한 표면 처리된 것을 입수하기 쉽기 때문이다. 실리카를 사용하는 경우의 첨가량은, 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머, 및 아크릴 폴리머(가소제를 포함하는 경우에는 가소제도 포함하여) 100질량부에 대하여 2~10 질량부가 바람직하다. 2질량부보다 적으면 그 첨가 효과가 얻어지기 어렵고, 10질량부를 초과하면 광경화성 조성물의 점도가 지나치게 증가하거나, 경화체의 경도가 지나치게 단단하게 될 우려가 있다.

[0110] 상기 표면 처리를 한 무기 분체로서는, 무기 분체의 수소 이온 지수가 3.0~11.0인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기한 범위이면, 로이코 염료가 경화에 의해 소정의 색변화를 하므로, 경화의 유무의 식별성이 우수하다. 또한, 수소 이온 지수는 3.6~5.5인 것이 보다 바람직하다. 경화의 유무의 식별성이 높아지기 때문이다. 그리고, 상기 수소 이온 지수는, 순수에 4질량%의 농도가 되는 무기 분체를 분산한 분산액에 대하여 측정되는 수소 이온 지수이다.

[0111] 착색제:

[0112] 광경화성 조성물에는 색변화를 보다 선명하게 하기 위하여, 백색의 무기 충전제를 첨가할 수도 있다. 백색의 무기 충전제를 사용함으로써, 작은 색변화를 보다 선명하게 할 수 있고 육안 관찰에 의한 식별성이 높아진다. 또한, 명도가 작은 도포 대상에 광경화성 조성물을 도포한 경우에 경화의 유무의 식별성이 향상된다.

[0113] 착색제의 구체예로서는 산화 알루미늄, 산화 티탄, 산화 마그네슘, 탄산 칼슘, 탈크, 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 무기 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 산화 알루미늄은, 경화의 유무의 식별성을 높일 뿐만 아니라, 적절하게 틱소성을 부여함으로써 도포성을 높이는 효과도 구비하므로 특히 바람직하다.

[0114] 또한, 착색제의 수소 이온 지수는 3.0~11.0인 것이 바람직하고, 3.6~5.5인 것이 더욱 바람직하다. 이 범위이면, 틱소성 부여제를 부가한 것과 동일하게 틱소성을 부여하는 효과가 얻어지고, 틱소성 부여라는 상승 효과를 기대할 수 있기 때문이다.

[0115] 그 외의 성분:

[0116] 광경화성 조성물은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서 각종 첨가제를 적절하게 배합할 수 있다. 상기 가소제나 틱소성 부여제 외에, 예를 들면, 실란커플링제, 중합금지제, 소포제(消泡劑), 광안정제, 산화방지제, 대전(帶電)방지제, 열전도성 충전제, 그 외의 기능성 충전제 등이 있다.

[0117] 광경화성 조성물의 점도는, 25℃에서 10~1000 Pa·s로 하는 것이 바람직하고, 20~300 Pa·s로 하는 것이 보다 바람직하다. 10Pa·s 미만인 경우에는, 전자 소자 등에 대하여 디스펜서로 도포할 때 액 처짐이 생기기 쉽다. 한편, 1000Pa·s를 초과하면, 디스펜서에 의한 도포가 곤란하게 된다. 또한, 20Pa·s 이상으로 하는 것에 의해 도포하고 나서 경화시키기까지의 사이의 형상 유지성이 높아지고, 200Pa·s 이하로 함으로써, 보다 가는 니들을 사용한 고정밀도의 디스펜스가 가능하게 된다. 그리고, 상기 점도는 B형 회전 점도계를 사용하여, 회전 속도 10rpm, 측정 온도 25℃에서 측정한 값으로 할 수 있다.

[0118] 또한, 광경화성 조성물의 틱소비는, 25℃에서 2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 4 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 틱소비를 2 이상으로 함으로써, 광경화성 조성물을 도포했을 때에 광경화성 조성물이 경화 전에 퍼지

는 것을 억제할 수 있으므로, 봉지재 외에 실링재나 개스킷 등의 용도로서 바람직하다. 또한, 틱소비를 4 이상으로 함으로써, 특히 점도가 낮은 광경화성 조성물이라도 상기 퍼짐을 저감할 수 있고, 보다 가는 니들을 사용한 고정밀도의 형상을 형성 가능하게 된다. 그리고, 상기 틱소비는 B형 회전 점도계를 사용하여, 측정 온도 25℃에서 회전 속도 1rpm 및 10rpm에서의 점도를 측정하고, 그 비(점도(1rpm)/점도(10rpm))로서 산출한 값이다. 그리고, 틱소비의 상한은 한정되는 것은 아니지만, 대략 20 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0119] 광경화성 조성물의 경화체:
- [0120] 광경화성 조성물은, 광경화 반응에 의해 경화시켜 접착제, 마스크재, 개스킷, 실링재, 봉지재 등의 각종 용도에 이용할 수 있다. 예를 들면, 전자 기관 등에 설치한 전자 소자나, 금속이 노출된 부분에 광경화성 조성물을 도포하여 피착물을 덮은 후, 자외선 조사에 의해 광경화성 조성물을 광경화시켜 사용하면 실링재로 할 수 있다. 그리고, 자외선 이외에도 활성 에너지 선으로서, 가시광선 또는 전자선 등, (메타)아크릴로일기를 활성화하는 에너지 선, 및 광 라디칼 중합개시제에 있어서 라디칼을 생성시키는 에너지 선을 이용할 수 있다. 자외선을 조사하는 광원에는 예를 들면 고압 수은등, 메탈할라이드 램프 또는 자외선 LED 등이 있다.
- [0121] 실링재로서는, 고무 탄성을 부여하는 관점에서 그 경도는, JIS K6253-3:2012의 규정에 의한 A경도로 60도 이하인 것이 바람직하고, 40도 이하가 보다 바람직하고, 20도 이하가 더욱 바람직하고, 5도 이하가 더욱 바람직하다. 5도 이하이면, 극저 하중이 요구되는 실링재로서 이용할 수 있다. 또한, 경화체의 압축 영구 뒤림이 50% 이하인 것이 바람직하다. 이는 장기간의 실링성을 확보할 수 있기 때문이다.
- [0122] 또한, 본 발명의 광경화성 조성물의 경화체는, 나노인덴테이션 시험으로 측정되는 마르텐스 경도를 0.005~30 N/mm²의 범위로 하는 것이 바람직하다. 마르텐스 경도가 이 범위인 것에 의해, 소정의 가요성 및 유연성을 구비하고, 개스킷 등의 실링재, 마스크재, 봉지재 등의 보호재, 접착제, 및 방진재의 용도에 바람직하게 된다. 마르텐스 경도의 측정 방법은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 할 수 있다.
- [0123] 봉지재로서는, 플렉시블 기관에도 적용할 수 있는 유연성과, 전자 부품을 봉지하는 용도에 이용한 후에 제거도 가능한 리페어성을 가지는 강도를 구비하는 것이 바람직하다. 이와 같은 성질을 저장 탄성율 E'로 보면, 0.4~4.1 MPa의 범위인 것이 바람직하다. 저장 탄성율 E'를 0.4MPa 이상으로 함으로써, 광경화성 조성물의 경화체가 끊어져서 떨어지기 어려워져 리페어하기 용이하게 되고, 4.1MPa 이하로 함으로써, 플렉시블 기관에 배치되어 있는 봉지 대상의 부품으로부터 박리하기 용이하게 된다. 또한, 봉지재로서 리페어성보다 장기적인 접착성이나 보호 효과를 우선하는 경우에는, 상기 저장 탄성율 E'가 4.1~250 MPa의 범위로 되는 것이 바람직하다. 이 범위이면, 강인성이 증가하는 것에 의해 광경화성 조성물의 경화체는 피착체로부터 박리하기 어려워지고, 또한 적절한 강성을 구비함으로써, 배선이 굴곡에 의해 단선되는 것을 억제할 수 있다.
- [0124] 또한, 리지드(rigid) 기관과 플렉시블 기관의 경계 부분 등에 적용하는 접착제나 보강 부재로서는, 광경화성 조성물의 경화체의 영률, 마르텐스 경도 등의 기계적 강도는 그 용도에 있어서 적절하게 요구되는 강도로 하는 것이 바람직하다.
- [0125] 상기 실시형태는 본 발명의 예시이며, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서, 실시형태의 변경 또는 공지 기술의 부가나, 조합 등을 행할 수 있으며, 이들 기술도 또한 본 발명의 범위에 포함되는 것이다.
- [0126] 실시예
- [0127] 다음으로 실시예(비교예)에 기초하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이하의 각 표에 나타난 조성으로 이루어지는 광경화성 조성물, 및 이들 광경화성 조성물을 경화시킨 경화체를 제작하여, 시료 1~시료 29로 했다. 그리고, 이들 시료에 대하여 각종 시험을 행하였다.

[0128] [표 1]

		시료 1	시료 2	시료 3	시료 4	시료 5	시료 6	시료 7	시료 8			
배합	아크릴 모노머	지방족 아크릴레이트	70	-	-	34.5	34.5	34.5	34.5	49		
		지환식 아크릴레이트	-	70	-	34.5	34.5	34.5	34.5	49		
		방향족 아크릴레이트	-	-	70	-	-	-	-	-	-	
		수산기 함유 아크릴레이트	-	-	-	30	-	-	-	-	-	
		카르복실기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	30	-	-	-	-	
		인산 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	
		아미드기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	30	-	-	
		아미노기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	
	2관능 지방족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	아크릴 폴리머	아크릴 골격의 아크릴 폴리머	30	30	30	1.0	1.0	25	1.0	1.0		
	광라디칼 중합 개시제	TPE	스티렌계 열가소성 엘라스토머	-	-	-	-	-	-	-	-	
		알킬페논계 개시제	아실포스핀옥사이드계 개시제	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
			분자내 수소인발형 개시제	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			옥시페닐아세토산 에스테르계 개시제 (옥심에스테르계 개시제)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	로이코염료	플루오란류	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021		
		프탈리드류	-	-	-	-	-	-	-	-		
		트리페닐메탄류	-	-	-	-	-	-	-	-		
	첨가제	광산발생제	-	-	-	-	-	-	-	-		
		점도조정제	-	-	-	-	-	-	-	-		
		착색제	-	-	-	-	-	-	-	-		
결과	마르텐스 경도 (N/mm ²)	4.2	28	7.1	0.63	1.8	0.14	1.7	-			
	ΔE	55.0	55.0	93.1	63.7	69.0	36.3	77.8	63.7			
	색도의 측정 A(a*, b*)	-2.4, 4.0	-2.0, 4.2	-2.0, 3.8	-1.8, 3.2	-1.9, 3.4	31.9, 48.4	-1.9, 3.1	-2.1, 3.6			
		-2.2, 3.9	-1.4, 6.9	-0.6, -3.0	-2.1, 3.7	-1.5, 3.1	31.0, 45.6	-1.9, 4.8	-1.9, 5.1			
		-2.3, 3.8	-1.2, 7.9	-1.5, -2.2	-2.1, 4.0	-1.3, 3.1	30.3, 43.8	-2.1, 5.8	-2.1, 4.7			
		-5.6, 12.8	-0.6, 24.2	-6.5, 12.7	-4.8, 16.9	-5.0, 17.0	21.7, 29.5	-4.6, 26.4	-5.1, 17			
	색도변화 파라미터 [식 (1)]	0.02	0.16	0.42	0.04	0.03	0.16	0.08	0.12			
	ΔE/색도변화 파라미터	2750	344	222	1593	2300	151	973	531			
제2 색도차 (ΔE ₂)	40.1	28.7	24.0	14.0	14.0	21.5	23.5	14.4				
침지시험 후의 색도차 (ΔE ₃)	56.8	56.8	82.1	63.5	65.0	24.9	73.9	63.5				
경화판단의 적부 확인시험	0	0	0	0	0	0	0	0				

[0129]

[0130] [표 2]

		시료 9	시료 10	시료 11	시료 12	시료 13	시료 14	시료 15	
배합	아크릴 모노머	지방족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
		지환식 아크릴레이트	70	70	70	70	70	70	70
		방향족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-
		수산화 할유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-
		카르복실기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-
		인산 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-
		아미드기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-
		아미노기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-
	2관능 지방족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	
	아크릴 폴리머	아크릴 골격의 아크릴 폴리머	30	30	30	30	30	30	30
	광라디칼 중합 개시제	TPE	스티렌계 열가소성 엘라스토머	-	-	-	-	-	-
		알킬페논계 개시제	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0
		아실포스핀옥사이드계 개시제	3.0	-	-	-	-	-	-
		분자내 수소인발형 개시제	-	5.0	-	-	-	-	-
	로이코 염료	옥시페닐아세트산 에스테르계 개시제 (옥시에스테르계 개시제)	-	-	5.0	-	-	-	-
		플루오란류	0.021	0.021	0.021	1.1	0.011	0.005	0.001
		프탈리드류	-	-	-	-	-	-	-
	첨가제	트리페닐메탄류	-	-	-	-	-	-	-
		광산발생제	-	-	-	-	-	-	-
		점도조정제	-	-	-	-	-	-	-
결과	착색제	-	-	-	-	-	-	-	
	마르텐스 경도 (N/mm ²)	27	30	27	13	27	27	25	
	ΔE	11.2	22.3	63.7	37.6	63.7	55.0	47.2	
	색도의 측정 A(a*, b*)	-8.3, 19.1	-2.4, 5.6	-2.9, 5.1	-2.0, 4.4	-2.0, 4.0	-2.1, 3.4	-2.2, 3.6	
		-3.8, 17.3	-3.2, 10.7	-4.1, 11.7	-2.5, 11.0	-1.5, 7.3	-1.7, 7.0	-1.4, 7.1	
		-2.1, 16.7	-3.8, 12.8	-4.5, 13.9	-3.3, 14.6	-1.8, 7.7	-2.0, 7.0	-1.7, 7.5	
		-2.8, 33.2	-4.6, 15.1	-4.3, 26.6	13.4, 42.1	-4.0, 14.2	-3.6, 14.1	-3.0, 12.1	
	색도변화 파라미터 [식 (1)]	0.3	1.13	0.45	0.19	0.47	0.49	0.67	
	ΔE/색도변화 파라미터	37	20	142	198	136	112	70	
	제2 색도차 (ΔE ₂)	20.4	9.8	21.8	45.7	10.4	12.9	8.9	
침지시험 후의 색도차 (ΔE ₃)	76.9	63.5	63.5	70.8	63.5	50.4	43.2		
경화판단의 적부 확인시험	1	1	0	0	0	0	0		

[0131]

[0132] [표 3]

		시료 16	시료 17	시료 18	시료 19	시료 20	시료 21	시료 22	시료 23	
배합	아크릴 모노머	지방족 아크릴레이트	34.5	34.5	70	-	-	-	-	-
		지환식 아크릴레이트	34.5	34.5	-	70	70	70	70	70
		방향족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-
		수산기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-
		카르복실기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-
		인산 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-
		아미드기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-
		아미노기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-
		2관능 지방족 아크릴레이트	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-
	아크릴 폴리머	아크릴 골격의 아크릴 폴리머	-	-	30	30	30	30	30	30
	TPE	스티렌계 열가소성 엘라스토머	30	30	-	-	-	-	-	-
	광라디칼 중합 개시제	알킬페논계 개시제	3.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		아실포스핀옥사이드계 개시제	-	-	-	-	-	-	-	-
		분자내 수소인발형 개시제	-	-	-	-	-	-	-	-
		옥시페닐아세트산 에스테르계 개시제 (옥시에스테르계 개시제)	-	-	-	-	-	-	-	-
	로이코 염료	플루오란류	0.021	0.021	0.021	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
		프탈리드류	-	-	-	-	-	-	-	-
		트리페닐메탄류	-	-	-	-	-	-	-	-
	첨가제	광산발생제	-	-	-	-	-	-	-	-
		점도조정제	-	3.2	4.5	0.9	1.8	3.5	7.1	10.6
		착색제	-	0.61	0.85	0.17	0.34	0.67	1.35	2.02
	결과	마르텐스 경도 (N/mm ²)	0.047	0.058	0.009	26	27	29	33	35
		ΔE	63.7	122.7	55.0	86.6	86.6	77.2	69.5	60.9
색도의 측정 A(a*, b*)		-1.9, 3.5	-2.0, 9.2	-2.1, 3.7	-1.8, 4.1	-1.3, 5.0	-0.6, 5.3	4.8, 6.8	24.2, 32.5	
		-1.0, 5.6	-0.8, 1.6	-2.0, 8.1	-1.3, 7.8	-1.3, 7.0	-0.1, 7.7	5.2, 7.0	24.0, 32.3	
		-1.0, 3.9	-0.7, 0.1	-2.5, 9.1	-4.0, 20.4	-3.7, 20.3	-2.6, 17.5	2.3, 17.8	22.9, 51.3	
		-3.6, 7.2	-6.6, 18.8	-3.1, 10.4	4.2, 51.5	4.8, 51.7	3.7, 56.9	7.1, 52.5	18.7, 50.5	
색도변화 파라미터 [식 (1)]		0.77	0.42	1.66	0.09	0.05	0.05	0.01	0.02	
ΔE/색도변화 파라미터		83	292	33	962	1732	1544	6950	3045	
제2 색도차 (ΔE ₂)		5.1	10.9	7.3	48.9	48.1	52.0	46.1	18.8	
침지시험 후의 색도차 (ΔE ₃)		63.5	73.9	63.5	69.5	69.5	69.5	85.5	72.3	
경화판단의 적부 확인시험	0	0	1	0	0	0	0	0		

[0133]

[0134] [표 4]

		시료 24	시료 25	시료 26	시료 27	시료 28	시료 29	
아크릴 모노머	지방족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	지환식 아크릴레이트	70	70	70	70	70	70	
	방향족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	수산기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	카르복실기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	인산 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	아미드기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	아미노기 함유 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	2관능 지방족 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	
	아크릴 폴리머	아크릴 골격의 아크릴 폴리머	30	30	30	30	30	30
배합	TPE	스티렌계 열가소성 엘라스토머	-	-	-	-	-	-
	광라디칼 중합 개시제	알킬페논계 개시제	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
광라디칼 중합 개시제	아실포스핀옥사이드계 개시제	-	-	-	-	-	-	
	분자내 수소인발형 개시제	-	0.2	-	0.2	-	-	
	옥시페닐아세트산 에스테르계 개시제 (옥시에스테르계 개시제)	-	-	-	-	-	-	
로이코 염료	플루오란류	-	-	-	-	-	0.021	
	프탈리드류	0.21	0.21	-	-	-	-	
	트리페닐메탄류	-	-	0.21	0.21	-	-	
첨가제	광산발생제	-	-	-	-	-	2.0	
	점도조정제	4.5	4.5	4.5	4.5	-	-	
	착색제	0.85	0.85	0.85	0.85	-	-	
결과	마르텐스 경도 (N/mm ²)	30	31	28	30	26	12	
	ΔE	47.9	42.1	43.9	40.7	0.0	80.9	
	색도의 측정 A(a*, b*)	-2.0, 3.6	-1.7, 3.6	-1.7, 3.3	-1.8, -0.2	-2.0, 3.8	-2.2, 4.3	
		-2.6, 7.6	-2.5, 7.7	-0.4, 0.9	12.2, -17.7	-1.5, 7.3	30.2, 51.0	
		-2.2, 14.0	1.1, 15.6	-1.4, 6.6	6.0, -5.0	-1.9, 7.2	31.4, 51.7	
		-1.8, 23.7	6.6, 27.5	-3.0, 15.2	-3.3, 14.0	-3.7, 10.8	27.0, 58.1	
	색도변화 파라미터 [식 (1)]	0.25	0.19	0.19	0.64	0.86	7.36	
	ΔE/색도변화 파라미터	192	222	231	64	0	11	
	제2 색도차 (ΔE ₂)	21.5	29.2	14.4	15.3	9.7	62.4	
	침지시험 후의 색도차(ΔE ₃)	54.8	53.3	69.6	69.6	0.0	14.1	
경화판단의 적부 확인시험	0	0	0	0	4	3		

[0135]

[0136] <시료의 제작>

[0137] 시료 1~시료 29:

[0138] 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머, 아크릴 폴리머, 로이코 염료, 그리고 시료에 따라 필요한 스티렌계 엘라스토머를 혼합하고, 이들이 충분히 혼합된 후에, 첨가제 및 광 라디칼 중합개시제를 혼합하여 시료 1~시료 29의 광경화성 조성물을 제작했다. 이들 광경화성 조성물은, 조도 250mW/cm², 적산 광량 15000mJ/cm²의 조건으로 자외선 (파장 365nm의 LED 광원)을 조사하여 시료 1~시료 29의 경화체를 얻었다.

[0139] 상기 각 표 중, 아크릴 모노머로서는, 지방족 아크릴레이트로서 라우릴아크릴레이트를, 지환식 아크릴레이트로서 이소보르닐아크릴레이트를, 방향족 아크릴레이트로서 페녹시에틸아크릴레이트를, 수산기 함유 아크릴레이트로서 2-하이드록시에틸아크릴레이트를, 카르복실기 함유 아크릴레이트로서 ω-카르복시-폴리카프로락톤모노아크릴레이트를, 인산 함유 아크릴레이트로서 2-메타크릴로일옥시에틸 애시드 포스페이트를, 아미드기 함유 아크릴레이트로서 아크릴로일모르폴린을, 아미노기 함유 아크릴레이트로서 메타크릴산 2-(디메틸아미노)에틸을, 2관능 지방족 아크릴레이트로서 1,9-노난디올디아크릴레이트를, 각각 사용했다.

[0140] 또한, 아크릴 폴리머로서는, 아크릴 골격의 아크릴 폴리머(「RC500(XX067C)」(상품명), 주식회사 가네카 제조)를 사용했다.

[0141] 광 라디칼 중합개시제로서는, 알킬페논계 개시제로서 2-하이드록시-2-메틸-메틸프로판올을, 아실포스핀옥사이드

계로서 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드를, 분자내 수소 인발형으로서 옥시페닐아세트산-2-2-옥소-2-페닐아세톡시에톡시에틸에스테르와 옥시페닐아세트산-2-2-하이드록시에톡시에틸에스테르의 혼합물을, 옥시페닐아세트산 에스테르계로서는, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄논-1-(0-아세트옥심)을, 각각 사용했다.

[0142] 로이코 염료로서는, 플루오란류로서 2'-메틸-6'-(N-p-톨릴-N에틸 아미노)스피로[이소벤조퓨란-1(3H), 9'-(9H)크산텐]-3-온(「RED520」(상품명), 후쿠이(福井)야마다(山田)화학공업주식회사 제조)을, 프탈리드류로서는 3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드(「크리스탈바이올렛톤(CVL)」, 후쿠이야마다화학공업주식회사 제조)를, 트리페닐메탄류로서 「로이코크리스탈바이올렛」(상품명), 도쿄오카공업(東京應化工業)주식회사 제조)을, 각각 사용했다.

[0143] 스티렌계 열가소성 엘라스토머로서는, 스티렌-이소부틸렌-스티렌트리 블록 공중합체(「SIBSTAR 102T」(상품명), 가네카주식회사 제조)를 사용했다.

[0144] 첨가제로서는, 광산발생제(「CPI-210S」(상품명), 산아프로주식회사 제조)를, 점도조정제 및 틱소성 부여제로서 실리카(「에어로실200」(상품명), 일본에어로실주식회사 제조, 비표면적이 약 $200\text{m}^2/\text{g}$ 인 친수성 폼드실리카)를, 착색제로서 산화 알루미늄(「Alu C」(상품명), 일본에어로실주식회사 제조, 폼드산화 알루미늄)을, 각각 사용했다.

[0145] <각종 시험과 평가>

[0146] 상기 각 시료에 대하여, 이하에서 설명하는 각종 시험을 행하고 광경화성 조성물 및 그의 경화체의 특성을 평가했다.

[0147] 광경화성 조성물로부터 경화체로 이행할 때의 경화율의 산출:

[0148] 광경화성 조성물이 미경화의 상태, 즉 경화율이 0%인 상태에서부터, 완전히 경화한 상태, 즉 경화율이 100%인 상태에 도달할 때까지의 중간의 상태에 있는 경우에, 어느 정도 경화가 진행되고 있는지, 즉 경화율이 몇%인지를 FT-IR법에 의해 측정했다. FT-IR법은, 미경화체와 경화 종료물에 대하여 세로축이 흡광도인 적외 흡수 스펙트럼을 기록하고, 경화 반응에 따라 감소하는 화학 결합에 귀속하는 변동 피크(820cm^{-1} 로부터 780cm^{-1})와 내부 표준 피크(1730cm^{-1})의 면적을 각 스펙트럼으로부터 판독하고, 경화율 미정의 시료의 경화율을, 미경화체와 경화 종료물의 값을 바탕으로 계산에 의해 구한 것이다.

[0149] 보다 구체적으로는, 측정한 시료의 변동 피크의 면적을 A로 하고, 내부 표준 피크의 면적을 B로 하고, 면적의 비 $R=A/B$ 를 구한다. 여기서, 미경화체의 R값을 R_u , 경화 종료물(적산 광량 $15000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 자외선을 조사하여 제작한 경화체)의 R값을 R_c 로 하면, R_c 값의 R_u 값에 대한 감소율 $D_c(\%)$, 즉 경화 종료물의 R값의 감소율은, 하기 식(2)으로 구할 수 있다.

[0150] $D_c=(1-R_c/R_u)\times 100\cdots$ 식(2)

[0151] 다음으로, 경화율을 구하고자 하는 샘플의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 R값을 구하면, 이 R값의 R_u 값에 대한 감소율 $D(\%)$ 는, 하기 식(3)으로 구할 수 있다.

[0152] $D=(1-R/R_u)\times 100\cdots$ 식(3)

[0153] 그리고, 경화율을 구하고자 하는 샘플의 경화율 $C(\%)$ 는, 이 샘플의 D 값을 D_c 값과 비교함으로써 얻을 수 있다. 즉, 하기 식(4)으로 구할 수 있다.

[0154] $C=D/D_c\times 100\cdots$ 식(4)

[0155] 상기 FT-IR에 의한 경화율의 결정에 대하여, 「화학 반응형 수지(UV 경화·열경화·습기경화)의 경화율 측정과 그 실천~접착제·봉지재·도료 등으로의 적용의 실제(나미키요이치 저)」(주식회사정보기구)에 기재되어 있다.

[0156] 색도의 측정:

[0157] 색도의 측정은 다음과 같이 하여 행하였다. 도 1에서 나타내는 모식도를 참조하여 설명하면, 먼저 도 1A에 나타낸 바와 같이, 1mm 두께의 투명 유리판(11)을 2장 준비하고, 그 1장의 한쪽 면에는 0.1mm의 박리 처리한 PET(HSPX)를 부착해 둔다(도시하지 않음). PET를 부착하지 않은 쪽의 유리판(11)에는 직경 10mm의 원형의 투과공(13)을 가지는 두께 1mm의 심 링(스페이서)(12)을 배치하고, 그 심 링에 PET가 대향하도록 다른 한쪽의 유리

판을 두고 심 링을 2장의 유리판으로 협지한다.

[0158] 다음으로, 기준이 되는 교정용 백색판의 색도를 측정한다(블랭크의 측정, 도 1B). 계속해서, 심 링(12)의 투과공(13) 내에 각 시료의 광경화성 조성물을 도포하고, 투과공 내에 들어간 경화 전의 광경화성 조성물의 색도를, 도 1C에서 나타낸 바와 같이 측정한다. 이 때 하측이 되는 유리판(11) 밑에는 교정용 백색판(도시하지 않음)을 배치한다. 그리고, 2장의 유리판으로 광경화성 조성물을 봉입하는 것은 공기 중의 산소의 영향을 받지 않도록 하기 위해서다. 그리고, 도 1D에서 나타낸 바와 같이, UV 램프(파나소닉주식회사 제조, 「Aicure UJ30」, 파장 365nm, 조도 250mW/cm²)(16)로 광경화성 조성물(15)에 자외선을 소정 시간 조사한다. 마지막으로 도 1E에서 나타낸 바와 같이, 광경화한 광경화성 조성물의 경화체의 색도를 분광측색계(주식회사컬러테크노시스템 제조, 「핸디 분광측색계 JX777」)(14)로 측정한다. 그리고, 색도의 실제 측정은, 시료마다 경화율이 50%가 되는 자외선 조사 시간을 미리 구해 두고, 그 시간만큼 자외선을 조사한 후의 시료로 색도를 구했다. 각 시료의 미경화, 경화율 50%, 경화 종료(경화율 100%)의 색도로부터, 색도 변화 파라미터인 식(1)의 값을 산출하고, 상기 각 표에 그 결과를 나타내었다.

[0159] 색도차의 측정:

[0160] 처음에, 상기 색도의 측정에 사용한 시료와 동일한 것을 준비한다. 계속해서, 상기 시료를 교정용 백색판 위에 배치하고, 각 시료의 색조와, 색견본 「PANTONE uncoated chips」(PANTONE사 제조)의 컬러 칩의 색을 육안 관찰에 의해 비교하여, 가장 가까운 색번호를 기록했다. 계속해서, 각 컬러 칩의 색도를 상기 분광측색계로 측정한다. 이와 같이 하여 얻어진 각 시료의 미경화 및 경화 후(경화율 100%)의 색에 상당하는 색도로부터, 색도차 ΔE를 산출하고, 상기 각 표에 그 결과를 나타내었다.

[0161] 또한, 이와는 별도로, 상기 색도의 측정에서 사용한 시료를 교정용 백색판 위에 배치하고, 각 시료의 색도를 분광측색계로 측정한 색도로부터, 제2 색도차 ΔE₂를 구했다.

[0162] 그리고, 본 발명에 있어서 단지 「색도차 ΔE」라고 하는 경우에는, 상기 컬러 칩의 색에 기초한 색도차를 나타내고, 후자를 나타내는 경우에는 「제2 색도차 ΔE₂」로 표기하기로 한다. 여기서, 전술한 색도차 ΔE는, 육안 관찰에 의해 본 색변화를 충실하게 반영한 값이다. 따라서, 이 색도차 ΔE가 크고, 또한 전술한 색도 변화 파라미터가 소정 범위에 있으면, 경화 전과 광경화의 종료 후를, 육안 관찰에 의해 식별하기 쉬운 것을 의미한다.

[0163] 한편, 예를 들면, 생산 공정에 있어서, 분광측색계나 색도계를 사용하여 경화의 상태를 검사하는 특별한 경우 있어서는, 제2 색도차 ΔE₂가 10 이상인 것이 바람직하고, 20 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 경우에, 색도차 ΔE를 제2 색도차 ΔE₂로 변경하고, 제2 색도차 ΔE₂만이 10 이상이라도 된다. 또한, 색도차 ΔE와 제2 색도차 ΔE₂의 양쪽이 10 이상인 것이 바람직하고, 20 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 경우에, 분광측색계에서의 검사와, 육안 관찰에 의한 검사의 양쪽에 대응할 수 있는 것 이외에, 미경화의 광경화성 조성물로의 부주의한 접촉을 방지하고, 작업원의 작업 안전성을 높일 수 있다. 그리고, 육안 관찰에 의해 선택한 컬러 칩을 사용한 색도차 ΔE와, 분광측색계에 의한 색도차 ΔE₂는 대부분의 경우에 상관관계를 가지지만, 일부 시료에서는 상관관계로부터 벗어난 값이 되었다. 그 이유는, 분명하지는 않지만, 반사 색과 투과 색이 반대 색의 관계에 있는 시료나, 광확산성의 정도 등에 의해, 분광측색으로 측정되는 색도와, 육안 관찰에 의해 느끼는 색도에 차가 생긴 것으로 여겨진다.

[0164] ΔE/색도 변화 파라미터의 산출:

[0165] 각 표에는, 색도차 ΔE를 색도 변화 파라미터로 나눈 값을 나타내었다. 이 값은, 색도차가 크고, 또한 색도 변화 파라미터가 작은 것(즉 반응 후반의 색도 변화가 큰 것)일수록 큰 값이 된다. 따라서, 이 값이 경화의 상태의 식별성에 상관관계가 있는 것을 기대할 수 있다.

[0166] 경화 판단의 적부(適否) 확인 시험:

[0167] 상기 각 시료에 대하여, 본 시험용에 경화 전(경화율 0%), 경화율 25%, 경화율 50%, 경화율 75%, 경화 후(경화율 100%)의 각 시험체를 준비했다. 시험자에게는, 처음에 경화 전의 시험체와 경화 후의 시험체를 30초 보여준 후, 이들 시험체를 숨기고, 그 후 3분 지나고 나서 경화 상태가 상이한 상기 5개의 시험체를 랜덤으로 하나씩 보여주고, 그 시험체가 경화율 100%인 것인지 그 이외의 것인지에 대하여 회답시켰다. 이 시험을 하나의 시료(즉 5개의 시험체)에 대하여, 5명에 대하여 행하고, 회답이 틀린 사람의 수를 계측했다. 그 결과를 상기 각 표

에 나타낸다.

[0168] 마르텐스 경도(N/mm²):

[0169] 나노인텐터(ELIONIX 제조, ENT-2100)를 사용하여, 각 시료의 경화체의 나노인텐테이션 시험을 실시했다. 시험편은, 두께 1mm의 유리판에, 두께 200 μ m가 되도록 광경화성 조성물을 도포하고, 파장 365nm의 LED를 사용하여, 조도 250mW/cm², 적산 광량 15000mJ/cm²의 조건으로 자외선을 조사함으로써 경화시켜 제작한 경화체를 사용했다. 그리고, 상기 나노인텐터로, 압입(押入) 최대 하중 0.1mN, 압입 속도 0.01mN/초의 조건으로 경화체의 마르텐스 경도를 측정했다.

[0170] 1규정 염산에 의한 침지 시험:

[0171] 상기 각 시료에 대하여, 적산 광량 15000mJ/cm²의 자외선을 조사하여 두께 1mm가 되도록 경화시킨 각 시료의 경화체를 얻었다. 계속해서, 이 경화체로부터 0.2g의 시험편을 잘라내고, 1규정 염산을 10g에 침지시키고, 70℃의 환경 하에 120시간 정치(靜置)했다. 그리고, 120시간 후에 상기 시험편을 꺼내고, 표면의 수분을 가볍게 닦아냈다. 이와 같이 하여 얻은 시험후 시험편을 색견본 「PANTONE uncoated chips」(PANTONE사 제조)의 컬러 칩과 육안 관찰에 의해 비교하여, 가장 가까운 색번호를 기록했다. 계속해서, 각 컬러 칩의 색도를 상기 분광측색계로 측정하고, 각 시료의 시험 후 시험편의 색도와, 시험 전의 시험편의 색도로부터, 색도차를 산출하고, 상기 각 표의 침지 시험 후의 색도차 ΔE_3 의 항목에 그 결과를 나타내었다.

[0172] <시험 결과의 분석>

[0173] 상기 경화 판단의 적부 확인 시험의 결과를 보면, ΔE 가 10에 미치지 않는 시료 28에 대해서는, 경화 후(경화율 100%)의 시험체에 대해서도 경화율이 100 이외인 경우라고 오답하는 시험자나, 경화율 75%라도 경화율 100%라고 틀리는 시험자도 있어 오답을 하는 인원수는 많았다. 이는 경화율 100%의 색도가, 경화 전의 색도와 차이는 적은 것에 원인이 있는 것으로 여겨졌다. 또한, 색도 변화 파라미터가 2.0을 초과하는 시료 29에서는, 경화율 25%라도 경화율 100%라고 틀리는 시험자가 나타나는 등, 오답자가 보였다. 이는 반응 전반에서 상당한 색도 변화가 생기고 반응 후반 및 반응 종료의 경우와 구별하기 어려웠던 것이 원인으로 여겨졌다.

[0174] 한편, 시료 9, 10, 18은, 경화 판단의 적부 확인 시험의 오답자가 1명이었다. 시료 9는, 색도 변화 파라미터의 값은 0.5 이하로 작지만, 색도차 ΔE 가 10을 초과하였으나 20 미만으로 작은 값이므로, 색의 구별을 다소 알기 어려웠던 것으로 여겨진다. 시료 10은, 색도차 ΔE 는 시료 9에 비교하여 개선하여 20을 초과하고 있지만 30 미만이며, 또한 색도 변화 파라미터도 2.0 이하이지만 1.0을 초과한 약간 큰 값이었기 때문에, 반응 후반의 색의 변화를 다소 알기 어려웠던 것으로 여겨진다. 시료 18은, 색도차 ΔE 는 30을 초과하여 충분히 큰 값이지만, 색도 변화 파라미터는 2.0 이하이지만 1.0을 초과한 큰 값이므로, 반응 후반의 색의 변화를 다소 알기 어려웠던 것으로 여겨진다.

[0175] 한편, 시료 9, 시료 10, 시료 18, 시료 28 및 시료 29 이외의 시료, 즉 시료 1~8, 11~17, 19~27에 대해서는, 오답을 하는 인원수는 0이었다. 이들 시료에 대해서는, 어느 시료도 ΔE 가 30 이상이며, 색도 변화 파라미터가 0~1.0의 범위에 들어 있었다.

[0176] 이들 결과로부터, 색도차 ΔE 가 10 이상이며, 또한 색도 변화 파라미터가 0~2.0의 범위에 있으면, 경화 판단의 적부 확인으로 약간 틀리게 될 우려가 있지만 많은 경우에 적부 확인을 정확하게 행할 수 있고, 색도차 ΔE 가 30 이상이며, 또한 색도 변화 파라미터가 1.0 이하이면 틀리지 않고 확실하게 경화 판단의 적부 확인을 할 수 있는 것을 알았다.

[0177] 「 ΔE /색도 변화 파라미터」의 값을 보면 상기 시료 9, 10, 18은 20~40의 범위인 것을 알았다. 또한, 오답을 하는 사람이 없던 시료에 대해서는, 모두 「 ΔE /색도 변화 파라미터」의 값이 40을 초과하는 값이었다. 따라서, 「 ΔE /색도 변화 파라미터」의 값은, 20 이상인 것이 바람직하고, 40 이상인 것이 특히 바람직한 것을 알 수 있다.

[0178] 시료 1~8을 비교하면, 시료 6을 제외하고, 색도차 ΔE 가 30 이상이므로, 특히 색도의 변화가 큰 것을 알 수 있다. 또한, 시료 6은, 초기의 색도값이 (31.9, 48.4)이므로, 적색으로 착색되어 있는 것을 알 수 있다. 시료 6은 인산 함유 모노머이므로, 광경화성 조성물이 산성으로 된 것이, 초기의 색도가 변화한 이유로 여겨진다. 따라서 초기의 색조가 무색이라는 관점에서는, 산성기를 구비하지 않는 아크릴 모노머를 사용하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.

- [0179] 시료 1~3, 7은, 모두 제2 색도차가 20 이상이였다. 따라서, 지방족, 지환식, 방향족계, 아크릴아미드계의 각 모노머를 사용하면, 육안에 의한 식별성뿐만 아니라, 분광측색계에 의한 식별성도 높아지는 것을 알 수 있었다.
- [0180] 시료 7은, 시료 1~6과 비교하여, 마르텐스 경도가 다소 컸다. 아크릴아미드계 모노머가 경화 반응을 촉진하고 있는 것으로 추정된다. 따라서, 유연성을 요구하는 경우에는, 아크릴아미드계 모노머를 제외한 아크릴 모노머를 사용하고, 경도를 높여서 강성(剛性)을 요구하는 경우에는, 아크릴아미드계 모노머를 첨가하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.
- [0181] 시료 2, 9~11을 비교하면, 아실포스핀계 개시제와, 분자내 수소 인발형 개시제인 시료 9와 10은, ΔE 의 값이 다소 작은 값이 되어 있다. 이는, 이들 시료는, 초기의 색도가 다소 황색을 띠고 있고, 경화 후의 색에 다소 가까워지고 있기 때문인 것으로 여겨진다. 따라서, 라디칼 중합개시제로서는, 알킬페논계 개시제 또는 옥심에스테르계 개시제를 사용하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.
- [0182] 시료 13~15의 로이코 염료의 첨가량의 대소를 비교하면, 로이코 염료의 첨가량이 적어질수록 색도차가 작아지는 경향이 있었다. 색도차의 작게 된 이유는, 염료의 농도가 낮아졌기 때문인 것으로 여겨진다. 그런데, 로이코 염료의 첨가량이 1질량부를 초과하는 시료 12에서는, 색도차 ΔE 가 30을 초과하고 있지만, 0.001질량부인 시료 15보다 작은 값이 되었다. 그 이유는, 로이코 염료의 첨가량이 소정량보다 많으면, 초기의 색도가 다소 황색을 띠게 되어, 경화 후의 색에 가까워지기 때문인 것으로 여겨진다. 따라서, 로이코 염료의 첨가량은, 0.005~1 질량부의 범위이면 바람직한 것을 알 수 있었다. 또한, 이들 중에서, 제2 색도차 ΔE_2 는 시료 12가 가장 크다. 따라서, 분광 측색계로 경화 판단을 하는 경우에는, 1질량부를 초과하는 첨가량 쪽이 바람직한 것을 알 수 있었다.
- [0183] 시료 2와 시료 19~23을 비교하면, 착색제를 포함하지 않는 시료 2에 비교하여 착색제를 포함하는 시료 19~23은, 시료 2의 색도 변화 파라미터가 0.1을 초과하는 것에 대하여, 어느 것이나 색도 변화 파라미터가 0.1 이하이다. 따라서, 착색제로서 백색 분말인 산화 알루미늄을 포함함으로써, 색조의 시인성(視認性)이 높아지는 것을 알 수 있었다.
- [0184] 또한, 제2 색도차 ΔE_2 는 특히 시료 19, 20, 21, 22에서 값이 크므로, 분광 측색계에 의한 식별성을 높이기 위하여, 착색제의 첨가량이 수지 성분의 합계량(100질량부)에 대하여, 0.1~1.5 질량부인 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.
- [0185] 또한, 시료 22 및 시료 23은, 초기의 색조가 적색을 띠고 있었다. 이는, 본 발명에서 사용한 실리카의 pH가 4.0~4.5, 산화 알루미늄의 pH가 4.5~5.5이므로, 다량으로 첨가하여 광경화성 조성물의 산성도가 증가하였기 때문인 것으로 여겨진다. 따라서, 이와 같은 첨가제의 첨가량은 수지 성분의 합계량 100질량부에 대하여 대략 5질량부 이하인 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.
- [0186] 1규정 염산에 의한 침지 시험의 결과, 시료 28 및 시료 29의 색도차는 20 미만으로 작은 값이었지만, 시료 1~27은, 모두 색도차가 20 이상이 되었다. 따라서, 이와 같은 침지 시험을 행함으로써, 색도 변화를 식별할 수 있는 경화체인 것을 판별할 수 있는 것을 알았다.

부호의 설명

- [0187]
- 11: 유리판
 - 12: 심 링(스페이서)
 - 13: 투과공
 - 14: 분광측색계
 - 15: 광경화성 조성물
 - 16: UV 램프

도면

도면1

