



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년11월06일  
(11) 등록번호 10-2174883  
(24) 등록일자 2020년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 9/00 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)  
C08F 236/08 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)  
H01L 23/29 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0025025

(22) 출원일자 2014년03월03일

심사청구일자 2019년01월02일

(65) 공개번호 10-2014-0110751

(43) 공개일자 2014년09월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-046060 2013년03월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012144634 A\*

US20100003425 A1\*

WO2013084503 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리본드 화인 케미칼 가부시키키가이샤

일본252-0146가나가와켄 사가미하라시 미도리구  
오야마초 1번1고

(72) 발명자

이마이 유수케

쓰리본드 화인 케미칼 가부시키키가이샤

일본252-0146가나가와켄 사가미하라시 미도리구  
오야마초 1번1고

오츠키 나오야

쓰리본드 화인 케미칼 가부시키키가이샤

일본252-0146가나가와켄 사가미하라시 미도리구  
오야마초 1번1고

후오 추안지아

쓰리본드 화인 케미칼 가부시키키가이샤

일본252-0146가나가와켄 사가미하라시 미도리구  
오야마초 1번1고

(74) 대리인

특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 **광경화성 조성물**

**(57) 요약**

종래에는, 연질의 경화물을 형성하는 광경화성 수지임에도 불구하고, 후막 경화성을 갖고, 더욱이 내습성을 발현하는 것이 곤란하였다. 본 발명은 (A)~(D) 성분을 포함하고, (C)성분 중에 있어서의 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머의 비율이 30~100%인 광경화성 조성물에 관한 것이다;

(A)성분: (메타)아크릴기를 갖는 이소프렌 중합체

(B)성분: 수산기를 갖는 이소프렌 중합체

(C)성분: 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머 및 알킬(메타)아크릴레이트모노머에서 선택되는 적어도 1종류의 (메타)아크릴레이트모노머

(D)성분: 수소첨가된 테르펜 수지.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(A)~(D)성분;

(A)성분: (메타)아크릴기를 갖는 이소프렌 중합체

(B)성분: 수산기를 갖는 이소프렌 중합체

(C)성분: 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머 및 알킬(메타)아크릴레이트모노머에서 선택되는 적어도 1 종류의 (메타)아크릴레이트모노머

(D)성분: 수소첨가된 테르펜 수지를 포함하고,

상기 (A)성분 100질량부에 대하여, 상기 (B)성분을 100~600질량부, 상기(C)성분을 150~350질량부, 상기 (D)성분을 250~450질량부 포함하는 광경화성 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 (C)성분에 있어서의 상기 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머의 비율은, 상기 (C)성분의 총량에 대하여, 30~100질량%인, 광경화성 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

굴절율이 1.510~1.525인, 광경화성 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

후막 경화성이 2mm이상이며, 신장률이 250%이상인, 광경화성 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 4항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물을 포함하고, 보호층이 무알칼리 유리인 표시패널에 적합한 밀봉제.

**청구항 6**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 광조사에 의해 경화하는 광경화성 조성물에 관한 것이다. 보다 자세하게는, 본 발명은, 연질이며, 높은 내습성을 갖는 경화물을 형성하는 것이 가능하고, 동시에, 후막 경화성(thick film curability)이 우수한 광경화성 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 특허문헌 1(특허공개2004-077887호 공보)과 같이, 종래부터 터치패널이 부여된 표시패널을 조립할 때에, 터치패널과 표시소자와의 사이에, 연질의 광경화성 수지를 충전하는 기술이 알려져 있고, 해당 광경화성 수지는 표시패널을 응력으로부터 보호하기 위한 완충 재료로서의 역할을 한다. 또한, 텔레비전이나 PC용 모니터에 있어서

는, 아크릴판이나 유리판으로 이루어지는 보호층과 표시소자와의 사이에 광경화성 수지가 이용되기도 한다. 그러나, 피착체는 그 재질에 의해 굴절율이 변하므로, 광학특성의 관점에서, 피착체의 굴절율에 맞춰지도록 광경화성 수지의 굴절율을 바꿀 필요가 있다. 광경화성 수지의 굴절율은, 경화전의 광경화성 조성물의 원료, 조성에 의해 결정된다. 이로 인해, 광경화성 조성물에 있어서는, 광학특성을 조정하는 것과 함께 내열성, 내습성 등의 물리특성을 양립시키는 것이 곤란하였다. 특히, 광경화성 수지가 습기를 빨아들이면 백탁되어 광학특성이 저하되는 것이나 열에 의해 황변하는 것이 알려져 있다. 한편, 내열성(60℃ 분위기에서 1000시간)이나 내습성(85℃×85% RH분위기에서 1000시간)을 향상시키기 위해서는 유리 전이점을 올리는 것이 좋으나, 이 때에 경화물의 황변이 염려되며, 또한 경화물이 단단히 굳어지므로 완충재로서의 역할을 하지 않는 것을 상정할 수 있다. 따라서, 이것들 광학특성과 물리특성을 양립시키는 것이 과제였다.

[0003] 또한, 연질의 광경화성 수지는, 주굴곡이 길고 1분자당에 포함되는 (메타)아크릴기의 수가 적은 올리고머를 이용하는 것으로, 경화물이 부드러워진다. 그러나, 그 구조로 인해 광경화성이 저하된다. 이것은, 광조사의 방법에 의해 미경화된 부위를 남기게 되는 동시에, 경화물의 막 두께(膜厚)가 매우 얇아질 수 있다. 특허문헌 2(특허공개 2009-186955호 공보, 국제공개 제2008/123611호 팜플렛)와 같이 표시소자의 측면에서 빛을 조사하는 방법을 취하지 않으면 음영부(shadow zone)가 경화되지 않는다. 또한, 터치패널 측에서 광조사하여도, 터치패널의 부재에서 조사가 부분적으로 흡수되어 광경화성 수지까지 전해지는 광의 적산광량이 저하된다. 따라서, 후막 경화성이 낮으면 경화상태가 불안정해질 우려가 있다. 또한, 최표면층이 터치패널이나 그 대신 보호층을 사용하는 표시패널의 경우에는, 해당 최표면층과 광경화성 수지의 굴절율이 맞지 않으면 광학특성을 얻을 수 없고, 1종류의 광경화성 수지로 어떠한 종류의 최표면층에 대하여도 충분한 광학특성을 얻을 수 있는 것은 아니다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명은, 연질이며, 높은 내습성을 갖는 경화물을 형성하는 것이 가능하면서 후막 경화성이 우수한 광경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 이하의 소정의 성분을 배합하는 것에 의해, 원하는 물성을 갖는 광경화성 조성물을 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.

[0006] 다시 말해, 본 발명의 광경화성 조성물은, 하기 (A)~(D)성분을 포함한다.

[0007] (A)성분: (메타)아크릴기를 갖는 이소프렌 중합체

[0008] (B)성분: 수산기를 갖는 이소프렌 중합체

[0009] (C)성분: 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머 및 알킬(메타)아크릴레이트모노머에서 선택되는 적어도 1 종류의 (메타)아크릴레이트모노머

[0010] (D)성분: 수소가 첨가된 테르펜 수지.

**발명의 효과**

[0011] 본 발명은, 경화물이 연질이나 후막 경화성이 우수하므로, 구조가 복잡한 표시패널에 있어서도 경화 불량 발생하지 않는다. 또한, 내습성 시험후에도 경화물이 백탁이나 변색되지 않고 양호하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 본 발명의 광경화성 조성물은, 하기(A)~(D)성분을 포함한다.

[0013] (A)성분: (메타)아크릴기를 갖는 이소프렌 중합체

[0014] (B)성분: 수산기를 갖는 이소프렌 중합체

[0015] (C)성분: 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머 및 알킬(메타)아크릴레이트모노머에서 선택되는 적어도 1 종류의 (메타)아크릴레이트모노머

- [0016] (D)성분: 수소가 첨가된 테르펜 수지.
- [0017] 본 발명에 의하면, 연질의 경화물을 형성하는데도 불구하고, 우수한 후막 경화성을 가지므로, 불균등한 경화가 발생하지 않으면서 음영부의 경화성이 우수한 광경화성 조성물을 제공할 수 있다. 더욱이 높은 내습성을 가지므로 백탁을 일으키지 않고 우수한 광학특성의 발현을 가능하게 한다. 본 발명의 광경화성 조성물은, 특히 나트륨이나 칼륨 등의 알칼리 성분을 포함하지 않는 무알칼리 유리를 보호층으로 하는 표시패널의 밀봉에 호적하다.
- [0018] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메타)아크릴」이란, 「아크릴」 및 「메타크릴」의 어느 하나 또는 양쪽을 의미한다. 또한, 「광경화성 조성물」을 단순히 「조성물」이라고도 칭한다.
- [0019] 본 발명에 있어서, (A)성분은, (메타)아크릴기를 갖는 이소프렌 중합체이다. (메타)아크릴기의 결합 위치는, 특별히 제한되지 않고, 이소프렌 중합체의 말단일 수도 있고, 주골격 내 일 수도 있다. (A)성분으로는, 구체적으로는 주식회사 쿠라레사의 UC-203, UC-102등이 알려져 있지만, 이것들에 한정되는 것이 아니다. 또한, 이것들은, 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수도 있다.
- [0020] 본 발명에 있어서, (B)성분은, 수산기를 갖는 이소프렌 중합체이며, 상기 (A)성분 이외의 것(즉, 수산기를 갖고, (메타)아크릴기를 갖지 않는 이소프렌 중합체)을 말한다. 구체적으로는, 이데미쓰코산 주식회사의 Poly ip, 주식회사 쿠라레사의 TL-20등이 알려져 있지만, 이것들에 한정되는 것이 아니다. 또한, 이것들은, 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수도 있다.
- [0021] (A)성분 100질량부에 대하여, (B)성분은 100~800질량부 첨가되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 100~600질량부이다. (B)성분이 100질량부 이상이면, 경화물의 신장률이 향상되는 동시에 경도를 낮출 수 있고(즉, 연질의 경화물을 얻을 수 있고), 800질량부 이하이면, 우수한 광경화성이 발휘된다.
- [0022] 본 발명에 있어서, (C)성분은, 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머 및 알킬(메타)아크릴레이트모노머에서 선택되는 적어도 1종류의 (메타)아크릴레이트모노머며, 상기(A)성분 이외의 것을 말한다. 한편, (메타)아크릴레이트모노머란, 1분자중에 (메타)아크릴기를 적어도 1개 갖는 화합물이다. (C)성분은, 점도가 높은 (A)성분 및 (B)성분을 희석하여 조성물을 저점도화 하는 목적이 있으므로, (C)성분의 분자량으로는 1000이하가 바람직하다. 본 발명에 있어서는, (C)성분중에 있어서의 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머의 비율은 30~100질량%인 것이 바람직하고(이 때, 알킬(메타)아크릴레이트모노머의 비율은 0~70질량%인 것이 바람직하고), 40~80질량%인 것이 보다 바람직하다(이 때, 알킬(메타)아크릴레이트모노머의 비율은 20~60질량%인 것이 바람직하다). (C)성분에 있어서의 (메타)아크릴레이트모노머의 종류, 비율에 의해 경화물의 굴절율을 조정할 수 있지만, 상기 비율로 하는 것에 의해 유리판에 가까운 굴절율의 경화물을 얻을 수 있다.
- [0023] 방향족기를 갖는 (메타)아크릴 모노머는, 분자내에 적어도 1개의 방향족기를 갖고 있는(메타)아크릴 모노머를 의미한다(단, 상기 (A)성분은 제외한다). 구체적으로는, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것이 아니다. 또한, 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수도 있다.
- [0024] 알킬(메타)아크릴레이트모노머는, 선형 알킬(메타)아크릴레이트모노머 및 분지 알킬(메타)아크릴레이트모노머 중 어느 것 일 수 있다. 구체적으로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소(iso)부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소(iso)데실(메타)아크릴레이트, n-라우릴(메타)아크릴레이트, n-스테아릴(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소원자수 10~20의 알킬(메타)아크릴레이트모노머를 이용하는 것이 바람직하고, 탄소원자수 10~20의 선형 알킬(메타)아크릴레이트모노머를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, n-라우릴(메타)아크릴레이트, n-스테아릴(메타)아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하지만, 이것들에 한정되는 것이 아니다. 또한, 이것들은, 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수도 있다.
- [0025] (A)성분 100질량부에 대하여, (C)성분은 100~400질량부 첨가되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150~350질량부이다. (C)성분이 400질량부 이하이면 우수한 광경화성이 발휘되고, 100질량부 이상이면 광경화성 조성물의 점도가 지나치게 높아지는 것을 막을 수 있다. 한편, (C)성분의 희석에 의해, 광경화성 조성물의 점도로서는 1000~3000mPa·s인 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명에 있어서 (D)성분은, 수소가 첨가된 테르펜 수지이다. 수소가 첨가된 테르펜 수지란, 테르펜 수지의 분자에 잔류하고 있는 불포화 결합을 포화 상태로 환원한 것이다. 한편, 테르펜 수지로는, 테르펜 골격만으로

합성된 테르펜 수지만 아니라, 페놀 등의 방향족 환에서 변성된 테르펜 수지도 포함된다. 다른 성분(상기 (A)~(C)성분)에 대한 용해성의 관점에서, (D)성분은 용점이 150℃ 이하의 것이 바람직하다. 구체적인 예로는, 야스하라케미칼 주식회사의 Clearon P85, P105, P115 등이 알려져 있으나, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 이것들은, 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수도 있다.

[0027] (A)성분 100질량부에 대하여, (D)성분은 200~500질량부 첨가되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 250~450질량부이다. (D)성분이 500질량부 이하이면, 신장률이 지나치게 높아져 접착성이 저하되는 것을 막을 수 있고, 200질량부 이상이면, 신장률이 지나치게 낮아지거나 경도가 지나치게 높아져 경화물이 경질화되는 것을 억제할 수 있다.

[0028] 본 발명은 광경화성을 부여할 목적으로, (E)성분으로 광개시제를 사용할 수도 있다. 광개시제로는, 가시광선, 자외선, X선, 전자선 등의 에너지 선에 의해 라디칼종이 발생하는 라디칼계 광개시제이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 4-(2-하이드록시 에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 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]프로판 올리고머 등의 아세토페논류; 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인류; 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸(methyl o-benzoylbenzoate), 4-페닐 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸-디페닐설파이드, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시 카보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐옥시)에틸]벤젠메탄아미늄브로마이드(benzene methanaminium bromide), (4-벤조일벤질)트리메틸암모늄클로라이드 등의 벤조페논류; 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤, 2-(3-디메틸아미노-2-하이드록시)-3,4-디메틸-9H-티옥산톤-9-온(one) 메소클로라이드(mesochloride) 등의 티옥산톤류 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다.

[0029] 상기 라디칼계 광개시제로 바꾸거나 또는 이와 함께, (E)성분으로 양이온(cation)계 광개시제를 사용할 수도 있다. 상기 양이온계 광개시제의 구체적인 예로는, 디아조늄염, 술포늄염, 요오도늄염 등을 들 수 있지만, 구체적으로는 벤젠디아조늄 헥사플루오안티모네이트(benzenediazonium hexafluoroantimonate), 벤젠디아조늄 헥사플루오르포스페이트(benzenediazonium hexafluorophosphate), 벤젠디아조늄 헥사플루오로보레이트(benzenediazonium hexafluoroborate), 트리페닐술포니움 헥사플루오로안티모네이트(triphenylsulfonium hexafluoroantimonate), 트리페닐설포늄헥사플루오르포스페이트, 트리페닐술포니움 헥사플루오로보레이트(triphenylsulfonium hexafluoroborate), 4,4'-비스[비스(2-히드록시에톡시페닐)술포니오]페닐설파이드비스헥사플루오르포스페이트, 디페닐요오도늄헥사플루오로안티모네이트, 디페닐요오도늄헥사플루오르포스페이트, 디페닐-4-티오펜옥시페닐술포니움헥사플루오르포스페이트 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다. 한편, 상기 라디칼계 광개시제 및 양이온계 광개시제는, 1종만을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다.

[0030] (A)성분이 100질량부에 대하여, (E)성분은 5~40질량부가 첨가되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~30질량부이다. (E)성분이 5질량부 이상이면 광경화성이 양호해진다. 한편, (E)성분이 40질량부 이하이면 보존시에 증점(thickening)되지 않고, 보존 안정성을 유지할 수 있다.

[0031] 본 발명의 조성물은, 상기 성분 이외에, 보존 안정성을 유지하기 위해 중합 금지제를 사용할 수도 있다. 단, 중합 금지제는 첨가량이 지나치게 많으면 보존 안정성이 좋아지는 한편, 반응성이 늦어지므로 조성물 전체 중량을 기준으로 0.001~0.1중량%로 함유하는 것이 바람직하다. 중합 금지제의 구체적인 예로는, 하이드로퀴논, 메톡시하이드로퀴논, 벤조퀴논, p-tert-부틸 카테콜 등의 퀴논계 중합 금지제; 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,4-디-tert-부틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,4,6-트리-tert-부틸페놀 등의 알킬 페놀계 중합 금지제; 알킬화 디페닐아민, N, N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 페노티아진, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 1,4-디히드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 1-하이드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 등의 아민계 중합 금지제; 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘-N-옥실, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘-N-옥실, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘-N-옥실 등의 N-옥실계 중합 금지제 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다. 또한, 이것들은, 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수도 있다.

[0032] 본 발명의 조성물은, 본 발명의 특성을 손상하지 않는 범위에서 탄산 칼슘, 탈크, 실리카, 알루미늄, 수산화 알루미늄 등의 무기충진제, 난연제, 유기충진제, 가소제, 산화 방지제, 소포제, 커플링제, 레벨링제, 레올로지 조

절제 등의 첨가제를 적량배합 할 수도 있다. 이것들의 첨가에 의해 수지강도·접착강도·작업성·보존성등이 우수한 조성물 및 그 경화물을 얻을 수 있다.

- [0033] 본 발명의 조성물은, 액정표시패널 등의 표시패널에 있어서, 보호층이 무알칼리 유리일 경우의 밀봉제로 호적하게 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 일형태에 의하면, 상기 광경화성 조성물을 포함하고, 보호층이 무알칼리 유리인 표시패널에 적합한 밀봉제가 제공된다. 해당 밀봉제는, 그 굴절율이 무알칼리 유리의 굴절율(1.51~1.52)에 가까우므로, 무알칼리 유리를 피착체로 했을 경우에, 양호한 광학특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0034] <실시예>
- [0035] 다음으로 실시예를 제시하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명은 이것들의 실시예에 한정되는 것이 아니다.
- [0036] 조성물을 조제하기 위해 하기 성분을 준비하였다.
- [0037] (A)성분: (메타)아크릴기를 갖는 이소프렌 중합체
- [0038] · 이소프렌 중합물의 무수말레산 부가물과 2-히드록시에틸 메타크릴레이트와의 에스테르화물(UC-203 주식회사 쿠라레사제)
- [0039] (B)성분: 수산기를 갖는 이소프렌 중합체
- [0040] · 분자말단에 수산기를 갖는 폴리이소프렌(Poly ip 이데미쓰코산 주식회사제)
- [0041] (B')성분: (B)성분 이외의 중합체
- [0042] · 이소프렌 중합물의 무수말레산 부가물(LIR-403주식회사 쿠라레제)
- [0043] · 분자말단에 수산기를 갖는 폴리부타디엔(Poly BD 이데미쓰코산 주식회사제)
- [0044] · 분자량이 28000의 폴리이소프렌(LIR-30 주식회사 쿠라레제)
- [0045] · 분자량이 54000의 폴리이소프렌(LIR-50 주식회사 쿠라레제)
- [0046] · 분자량이 1100의 폴리부타디엔(B-1000 니혼소다 주식회사제)
- [0047] · 분자량이 3200의 폴리부타디엔(B-3000 니혼소다 주식회사제)
- [0048] (C)성분: 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머와 알킬(메타)아크릴레이트모노머에서 선택되는 적어도 1종류의 (메타)아크릴레이트모노머
- [0049] · 벤질 아크릴레이트(FA-BZA 히타치케미칼 주식회사제)
- [0050] · 라우릴 아크릴레이트(라이트아크릴레이트L-A 교에이샤 케미칼 주식회사제)
- [0051] (C')성분: (C)성분 이외의 (메타)아크릴레이트모노머
- [0052] · 이소보닐아크릴레이트(라이트아크릴레이트IB-XA 교에이샤 케미칼 주식회사제)
- [0053] · 이소보닐메타크릴레이트(라이트에스테르IB-X 교에이샤 케미칼 주식회사제)
- [0054] · 디사이클로펜테닐옥시에틸메타아크릴레이트(FA-512M 히타치케미칼 주식회사제)
- [0055] · 2-하이드록시프로필아크릴레이트(라이트에스테르HOP-A 교에이샤 케미칼 주식회사제)
- [0056] · 2-히드록시에틸메타크릴레이트(HEMA 주식회사 니혼쇼쿠바이제)
- [0057] · 4-하이드록시부틸아크릴레이트(4HBA 니폰카세이 케미칼 주식회사제)
- [0058] · 아크릴로일모르폴린(ACMO 고오진 필름&케미칼 주식회사제)
- [0059] · 디메틸아크릴아마이드(DMAA 고오진 필름&케미칼 주식회사제)
- [0060] (D)성분: 수소첨가된 테르펜 수지
- [0061] · 용점이 85℃의 테르펜계 수소화물(Clearon P85야스하라케미칼 주식회사제)
- [0062] · 용점이 105℃의 테르펜계 수소화물(Clearon P105야스하라케미칼 주식회사제)

[0063]

광개시제

[0064]

· 1-히드록시시클로헥실페닐케톤(IRGACURE 184 BASF제).

[0065]

[참고예 1~10]

[0066]

(A)성분 및 (C)성분(또는 (C')성분)을 칭량하여 30분 교반하였다. 상세한 조제량은 표1에 따르고, 수치는 모두 질량부로 표기한다. 또한, 상용성 확인과 점도측정을 행하고, 그 결과도 표1에 정리하였다.

[0067]

[상용성 확인]

[0068]

JIS R 3503에 대응하는 직경 15φ의 시험관(화학분석용 유리기구) 또는 동등한 형상의 것에 깊이 50mm이상을 붓고, 시료를 눈높이로 들어 올린다. 입광방향 및 암방향(暗方向)에 대해 목시로 확인한다. 투명 또는 백탁인지를 확인하여 「상용성」이라 한다. 투명하면 상용성이 양호한 것을 의미하고, 백탁이면 상용성이 나쁜 것을 의미한다.

[0069]

[점도 측정]

[0070]

상기 참고예 1~10에서 조제한 조성물 1cc을 채취하여, 측정용 컵에 토출한다. 이하의 조건에서, EHD형 점도계(도키산교 주식회사제)로 점도측정을 하였다. 그 결과를 「초기의 점도(Pa·s)」라 한다. 작업성의 관점에서, 조성물로는 1000~3000mPa·s의 점도가 바람직하고, 가장 바람직하게는 1500~2500mPa·s이다. 해당 점도범위이면 도포후의 조성물의 퍼짐이 좋고, 피착체에 대하여 도막 두께가 쉽게 균등해 진다. 참고예 1~10의 경우, 점도가 10000mPa·s미만이면, 조성물로서 점도가 3000mPa·s이하가 될 가능성이 높다.

[0071]

측정 조건

[0072]

Cone Rotor: 1° ×R24

[0073]

회전속도: 10rpm

[0074]

측정시간: 1분

[0075]

측정온도: 25도 (항온기에 의해 온도제어 함).

[0076]

[표1]

성분	원료	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	참고예 5	참고예 6	참고예 7	참고예 8	참고예 9	참고예 10
(A)성분	UC-203	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(C)성분	FA-BZA	50									
	L-A		50								
(C')성분	IBX-A			50							
	IB-X				50						
	FA-512M					50					
	HOP-A						50				
	HEMA							50			
	4HBA								50		
	ACMO									50	
	DMAA										50
합계		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
상용성		투명	투명	투명	투명	투명	백탁	백탁	백탁	백탁	백탁
점도		7500	9000	24250	23750	26500	15000	9000	12000	19000	20000

[0077]

(C)성분 또는 (C')성분인 (메타)아크릴 모노머의 구조에 의해, (A)성분과의 상용성에 차이가 발생한다. 더욱이, 상용성이 양호하면 점도가 낮아지는 것도 확인되었다. 양자를 고려하면, 참고예 1과 2에 이용한 (C)성분이 가장 바람직하다.

[0079]

[실시에 1~3, 비교예 1~8]

[0080]

(A)성분~(C)성분(비교예는 (B)성분 대신 (B')성분을 사용함)을 칭량하여 30분 교반하였다. 그 후, (D)성분과 광개시제를 칭량하고, 30분 더 교반하였다. 상세한 조제량은 표2에 따르고, 수치는 모두 질량부로 표기한다.

[0081] [표2]

성분	원료	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
(A)성분	UC-203	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)성분	Poly ip	500	200	500								
(B)성분	LIR-403				200	200	200					
	Poly BD							500				
	LIR-30								500			
	LIR-50									500		
	B-1000										500	
	B-3000											500
(C)성분	FA-BZA	200	200	200	200	200	200	100	100	100	100	100
	L-A	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(D)성분	P85	350	350			150	350	350	350	350	350	350
	P105			350								
광개시제	184	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
합계		1235	935	1235	585	735	935	1135	1135	1135	1135	1135

[0082]

[0083] 실시예 1~3 및 비교예 1~8에 대하여, 하기에 기재의 방법에 따라, 외관(경화전) 확인, 외관(경화후) 확인, 후막 경화성 측정, 경도 측정, 신장률 측정, 경화 수축률 측정, 내습성 시험후의 외관확인을 하고, 그 결과를 표3에 정리하였다.

[0084] [외관(경화전) 확인]

[0085] JIS R 3503에 대응하는 직경 15mm의 시험관(화학분석용 유리기구) 또는 동등한 형상의 것에 깊이 50mm이상을 붓고, 시료를 눈높이로 들어 올린다. 입광방향 및 암방향(暗方向)에 대해 목시로 확인한다. 무색 투명, 유색 투명 또는 백탁인지를 확인하고 「외관(경화전)」이라 한다. 본원발명에 있어서는, 무색 투명한 것이 바람직하다.

[0086] [외관(경화후) 확인]

[0087] 한 쪽의 2.0mm×50mm×100mm의 치수의 무색 투명 소다라임 유리상에, 50mg의 조성물을 적하하고, 다른 한 쪽의 소다라임 유리와 서로 붙여, 적산광량 3000mJ/cm<sup>2</sup>로 광경화시켜 육안으로 외관을 확인한다. 무색 투명, 유색 투명 또는 백탁인지를 확인하고 「외관(경화후)」라 한다. 본원발명에 있어서는, 무색 투명한 것이 바람직하다.

[0088] [후막 경화성 측정]

[0089] 내경 34mm×높이 40mm의 홀을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)제의 원주형상의 용기의 저부에 뚜껑을 덮고, 상기 용기에 조성물을 충전한다. 상기 용기의 바로 위에서 적산광량 3000mJ/cm<sup>2</sup>를 조사하여 조성물을 광경화시켰다. 그 후, 경화물을 용기에서 꺼내, 미경화 부분을 거즈로 닦아낸다. 경화물은, 중앙부 부근 5곳을 다이얼 게이지로 측정하여 평균치를 「후막 경화성(mm)」이라 한다. 후막 경화성은 2mm이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3mm이상이다. 한편, 하기 표3에 있어서의 수치의 단위는 모두 mm이다.

[0090] [경도 측정]

[0091] 용기에 균일하게 두께 6mm가 되도록 조성물을 적하하고, 바로 위에서 적산광량 3000mJ/cm<sup>2</sup>를 조사하여 조성물을 광경화시킨다. A형 듀로미터의 가압기준면을 경화물 표면에 평행하게 유지하면서 시료표면에 5N의 힘으로 짚누르고, 가압 기준면과 시료를 밀착시켰을 때의 듀로미터의 최대치를 읽는다. 해당 최대치를 「경도」라 한다. 경도는 10이하가 바람직하다.

[0092] [신장률 측정]

[0093] 적산광량 3000mJ/cm<sup>2</sup>에 의해 조성물을 광경화하고, 두께 0.5mm×폭 20mm×길이 150mm의 직사각형의 시험편을 작성한다. 인장 시험기(텐시론, 오리엔테크사)에 의해, 환경온도 25℃, 인장속도 50mm/min으로 측정하고, 파탄될 때까지의 최대 길이를 측정한다. (최대 길이)/(초기 길이)×100에 의해 산출된 수치를 「신장률(%)」이라 한다. 신장률은 200% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 250% 이상이다. 한편, 하기 표3에 있어서의 수치의 단위는 모두 %이다.

[0094] [경화 수축률 측정]

[0095] 직산광량 3000mJ/cm<sup>2</sup>로 광경화한 경화물의 「공기중에서의 질량」을 측정 한 후에, 「수중(증류수)에서의 질량」을 측정하고, 수식 1에 의해 「경화물의 비중」을 구한다. 비중컵(specific gravity cup)법으로 「조성물의 비중」을 측정하고, 「조성물의 비중」과 「경화물의 비중」으로부터 수식 2에 의해 「경화 수축률(%)」을 산출한다. 본원발명에 있어서는, 경화 수축률이 2.0% 이하인 것이 바람직하다. 한편, 하기 표3에 있어서의 수치의 단위는 모두 %이다.

[0096] [수식1]

$$\text{경화물의 비중} = \frac{\text{공기중의 질량(g)}}{\text{공기중의 질량(g)} - \text{수중의 비중(g)}} \times 100 \quad \dots \text{수식1}$$

[0097]

[0098]

$$\text{경화 수축률(\%)} = \frac{\text{경화물의 비중} - \text{조성물의 비중}}{\text{경화물의 비중}} \times 100 \quad \dots \text{수식2}$$

[0099]

[0100] [내습성 시험후의 외관확인]

[0101] 외관(경화후) 확인과 같은 테스트 피스를 작성하고, 60℃, 95% RH(상대습도)의 분위기 하에 1200시간 정치 후의 외관을 육안으로 확인한다. 무색 투명, 유색 투명 또는 백탁인지를 확인하고 「내습성 시험후의 외관」이라 한다. 본원발명에 있어서는, 내습성 시험후에 무색 투명인 것이 바람직하다.

[0102] [표3]

시험항목	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
외관(경화전)	무색 투명	백탁									
외관(경화후)	무색 투명	백탁									
후막경화성	4.0	4.0	4.1	4.2	3.8	4.0	1.0	4.2	4.2	5.0	5.0
경도	0	0	0	18	10	3	0	40	50	40	50
신장율	380	276	300	104	138	198	200	90	70	70	60
경화신축율	1.2	1.5	1.6	2.5	2.2	1.8	1.5	1.5	1.6	1.9	1.9
내습성시험후의 외관	무색 투명	유색 투명	유색 투명	무색 투명	백탁						

[0103]

[0104] (B)성분을 이용한 실시예 1~3은, (B')성분을 이용한 비교예와 비교하여, 경도 및 신장률의 점에서 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 비교예 4는 실시예 1~3과 비교하여, 경도 및 신장률의 점에서 가까운 값을 나타내었으나, 후막 경화성이 낮고, 피착체의 형상에 따라서는 경화상태가 불안정해질 우려가 있다. 정확한 이유는 알 수 없으나, 비교예 4의 (B')성분은, 말단에 수산기를 갖고 있어도 주골격이 폴리부타디엔이므로 후막(厚膜) 경화성이 저하된 것이라 생각할 수 있다. 또한 무변성의 폴리부타디엔이나 폴리이소프렌을 이용한 비교예 5~8에서는, 조성물의 백탁이나 내습성 시험후의 외관에서 변색이 발생되었다.

[0105] [실시예4~9]

[0106] (A)성분~ (C)성분을 칭량하여 30분 교반하였다. 그 후, (D)성분과 광개시제를 칭량하고, 30분 더 교반하였다. 상세한 조제량은 표4에 따르며, 수치는 모두 질량부로 표기하였다. 더욱, (C)성분중에 있어서의 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모노머의 비율(%)도 같이 기재하였다.

[0107] 상기의 실시예 1및 실시예 4~9에 대해서, 하기에 기재한 방법을 따라서 굴절율 측정을 하였다. 또한, 외관(경화전) 확인, 외관(경화후) 확인, 후막경화성 측정, 경도 측정, 신장률 측정을 하고, 그 결과를 표5에 정리하였다. 굴절율 측정 이외에는 상기 측정과 같은 방법에 의해 이루어졌다.

[0108] [굴절율 측정]

[0109] 조성물을 아베굴절계를 이용하여, 20℃ 분위기하에서 D선(589.6nm)에 의해 굴절율을 측정한다. 특히, 피착체의 재질이 액정 패널에 이용되는 무알칼리 유리일 경우에는, 무알칼리 유리의 굴절율이 1.51~1.52이므로, 조성물의 굴절율은 1.510~1.525인 것이 바람직하다.

[0110] [표4]

성분	원료	실시예4	실시예1	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
(A)성분	UC-203	100	100	100	100	100	100	100
(B)성분	Poly ip	500	500	500	500	500	500	500
(B')성분	LIR-403							
	Poly BD							
	LIR-30							
	LIR-50							
	B-1000 B-3000							
(C)성분	FA-BZA	260	200	160	130	100	60	
	L-A		60	100	130	160	200	260
(D)성분	P85	350	350	350	350	350	350	350
	P105							
광개시제	184	20	20	20	20	20	20	20
	합계	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230
	(C)성분중에 있어서의 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트모너의 비율(%)	100	77	62	50	38	23	0

[0111]

[0112] [표5]

시험항목	실시예4	실시예 1	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
외관(경화전)	무색 투명						
외관(경화후)	무색 투명						
후막경화성	4.3	4.0	3.2	2.6	2.0	1.0	0.8
경도	0	0	0	0	0	0	0
신장률	300	380	400	420	440	440	450
굴절율	1.5232	1.5217	1.5160	1.5145	1.5121	1.5089	1.5067

[0113]

[0114] 실시예 1 및 실시예 4~9는, 피착체인 유리의 굴절율에 가깝고, 해당 재질에는 광학적으로 적합한 조성물이다. 특히, 표시패널에 사용되는 무알칼리 유리에 대하여는, 굴절율이 1.510~1.525인 것이 바람직하고, 실시예 1 및 실시예 4~7이 호적하다고 생각된다. 그 외, 후막 경화성, 경도, 신장률에 대해서도, 원하는 특성을 갖는 것이 확인되었다.

[0115] 한편, 본출원은, 2013년3월8일에 출원된 일본국특허출원 제2013-046060호를 기초로 하며, 그 개시내용은, 참조에 의해 전체로 인용되었다.