



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093701
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/101 (2014.01) B41M 1/34 (2006.01)
C09D 11/03 (2014.01) C09D 11/037 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/101 (2013.01)
B41M 1/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7016290
(22) 출원일자(국제) 2022년10월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/NL2022/050568
(87) 국제공개번호 WO 2023/068923
국제공개일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
2114865.5 2021년10월18일 영국(GB)

(71) 출원인
펜지 에이지티 네덜란드 비.브이.
네덜란드 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38
(72) 발명자
로먼, 알베르 제이.비.
네덜란드 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38
마르케, 필립 제르맹 로베르
네덜란드 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38
(74) 대리인
이대호, 박건홍

전체 청구항 수 : 총 23 항

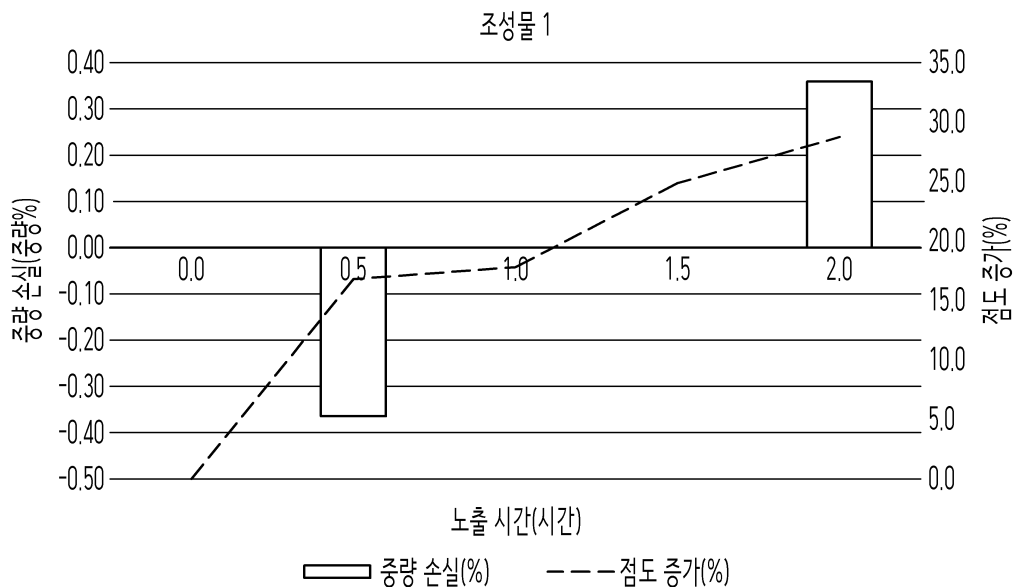
(54) 발명의 명칭 자외선 경화성 에나멜 조성물(ULTRAVIOLET CURABLE ENAMEL COMPOSITIONS)

(57) 요약

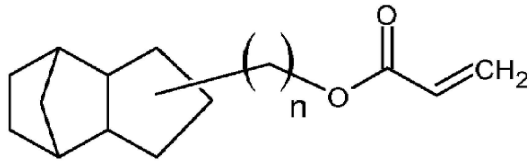
에나멜 조성물은 유리 프린트; 안료; 및 유기 캐리어 매질을 포함하며, 상기 유기 캐리어 매질은 UV-경화성 조성물을 포함하고, 상기 UV-경화성 조성물은 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체를 포함하고, 상기 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체는 화학식 I 또는 화학식 II에 따른 화합물을 포함한다:

(뒷면에 계속)

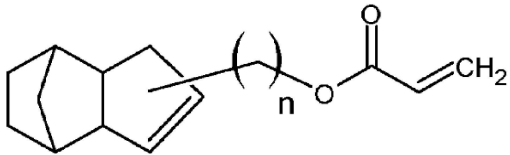
대표도 - 도1



[화학식 I]



[화학식 II]



(식 중, n은 0 또는 1임).

(52) CPC특허분류

C09D 11/03 (2013.01)

C09D 11/037 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

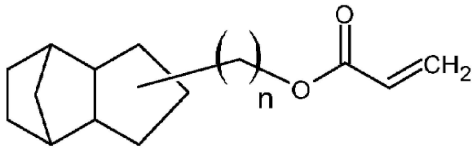
에나멜 조성물로서,

유리 프리트(frit);

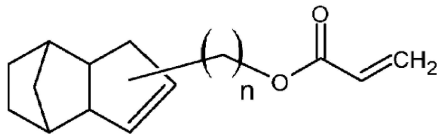
안료; 및

유기 캐리어 매질 - 상기 유기 캐리어 매질은 UV-경화성 조성물을 포함하고, 상기 UV-경화성 조성물은 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체를 포함하고, 상기 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체는 화학식 I 또는 화학식 II에 따른 화합물을 포함함 -;

[화학식 I]



[화학식 II]



-식 중, n은 0 또는 1임-

을 포함하는,

조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체는 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트 또는 헥사히드로-4,7-메타노-1H-인덴일 아크릴레이트를 포함하는,

조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 에나멜 조성물은 2시간 후 점도 변화는 25% 미만을 나타내는,

조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 점도 변화는 2% 미만인,

조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,
스크린 프린팅에 의해 도포한 후 상기 에나멜 조성물의 점도 변화는 25% 미만인,
에나멜 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 2시간 후 점도 변화는 2% 미만인,
조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체는 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트 또는 헥사히드로-4,7-메타노-1H-인데닐 아크릴레이트를 포함하는,
조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 중합체성 결합제를 포함하는,
조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 경화성 중합체를 포함하는,
조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 하나 이상의 경화성 중합체는 아크릴레이트화 중합체 또는 올리고머를 포함하는,
조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 이작용성 아크릴성 단량체를 추가로 포함하는,
조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 하나 이상의 이작용성 아크릴성 단량체는 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA)를 포함하는,
조성물.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 UV-경화성 조성물은 10 내지 20 중량%의 양으로 상기 하나 이상의 이작용성 아크릴성 단량체를 포함하는, 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 UV-경화성 조성물은 20 내지 40 중량%의 양으로 적어도 하나의 일작용성 아크릴성 단량체를 포함하는, 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 계면활성제 또는 분산제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 광개시제 또는 감광제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 UV-경화성 조성물은 UV 안정화제, 접착 촉진제, 증점제 및 소포제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 유기 캐리어 매질은 하나 이상의 희석제 또는 용매를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서,

경화 전 상기 조성물의 점도는 10 내지 20 Pa.s의 범위인, 조성물.

청구항 20

에나멜 코팅 형성 방법으로서,

기판 상에 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 에나멜 조성물을 침착시키는 단계;

상기 에나멜 조성물을 경화시키는 단계; 및

상기 경화된 에나멜 조성물을 소성시키는 단계

를 포함하는,

방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 에나멜 조성물을 스크린 프린팅에 의해 침착시키는 단계를 포함하는,

방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 경화시키는 단계는 상기 조성물을 UV 방사선의 공급원에 노출시킴으로써 상기 에나멜 조성물의 상기 UV-경화성 조성물을 경화시키는 것을 포함하는,

방법.

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 경화시키는 단계에 이어서, 상기 에나멜 조성물의 적어도 일부를 외부 금속 층으로 프린팅하는 단계를 포함하는,

방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 유리 상에서의 스크린 프린팅 도포용 UV-경화성 에나멜 잉크 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 글레이징 산업에서는, 윈드실드, 백라이트 및 사이드라이트, 및 다른 유리 부품을 부품의 주변 영역 둘레를 따라 연장되는 차폐 에나멜의 흑색 밴드로 장식하는 것이 일반적이다. 1차 기능은 유리 부품을 제자리에 고정시키는 글루(glue)를 자외선으로부터 보호하는 것인데, 그렇게 하지 않으면 글루는 분해될 것이다. 2차 기능은 유리 부품에 부착되거나 또는 내장된 전기 또는 전자 부품의 기능성을 보장하고 깔끔한 미적 외관을 보장하도록 전기 회로, 와이어 및 커넥터를 커버하는 것이다.

[0003] 에나멜은 스크린 프린팅 또는 잉크 제트 공정에서 페이스트 또는 잉크로서 편평한 유리 기판에 도포되고, 이어서 고온에서 소성되는데, 그 동안에 페이스트 또는 잉크의 유기 캐리어 매질은 연소되고 에나멜은 함께 융합되어 기판에 접합된다. 소성 공정은 기판을 연화시켜, 굽힘 공정에 의해 최종 형상으로 형성될 수 있게 한다.

[0004] 에나멜 조성물을 위한 경화성 비히클을 제공하는 것이 당업계에 알려져 있다. 예를 들어, US4649062A(Kosiorek 등) 및 US4900763A(Kraushaar)에는 조성물에 혼입되어 후막 세라믹 색상을 제공하는 자외선 경화성 유기 비히클이 개시되어 있다. US4649062에서, 경화성 비히클은 다음을 포함한다: (a) 적어도 2개의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 작용성 말단기를 포함하는 골격을 함유하는 적어도 하나의 중합 가능한 액체 올리고머; (b) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 작용기를 함유하는 적어도 하나의 광중합 가능한 액체 단량체로서, 상기 단량체 성분 (b)의 작용성은 1 내지 6의 범위인, 액체 단량체; 및 (c) 광개시제. US4900763에서, 비히클은 다음을 포함한다: (a) 이작용성 또는 삼작용성 폴리에스테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 및 이작용성 또는 삼작용성 폴리우레탄 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 선택되는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 작용성 말단기를 함유하는 적어도 2개의 중합 가능한 액체 올리고머; (b) 적어도 하나의 일작용성 폴리에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; (c) 적어도 하나의 오작용성 지방족 펜타-아크릴레이트 또는 펜타-메타크릴레이트; 및 (d) 광개시제.

[0005] 또 다른 예로, W02017009184A1(Jain 등)에는 다음을 포함하는 경화성 조성물이 개시되어 있다: (a) 적어도 하나

의 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머; 및 (b) 용합 또는 축합된 적어도 3개의 고리를 갖는 다환형 모이 어터를 포함하는 적어도 하나의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체. 그러나, 이러한 문헌은 에나멜 조성물 분 야 또는 유리 기판 상에서의 스크린 프린팅과 관련되지 않는다.

[0006] CA2807541A1(Brown 등)에는 열경화성 아크릴레이트 기반 프린팅 매질이 개시되어 있다. 하나의 예로, 이 문헌에 는 제1 유리 기판에 (i) 유리 성분 및 (ii) 저 VOC, 열경화성 매질을 포함하는 에나멜 페이스트 조성물을 도포 하는 단계를 포함하는 장식용 유리 기판의 형성 방법이 개시되어 있다. 열경화성 매질은 적어도 하나의 작용성 을 갖는 작용성 아크릴레이트 단량체를 포함한다. 그러나, 매질은 UV-경화성이 아니다.

[0007] 종래 기술의 특정 조성물이 갖는 문제는 특정 도포 조건 하에서 도포될 때 잉크 점도가 크게 증가하는 것으로 보이는 경향이 있다는 것이며, 이는 바람직하지 않다. 그러한 조건에는 잉크를 프린팅 스크린의 후면에 도포하 고, 이어서 블레이드를 사용하여 스크린 내의 홀 또는 개구부(프린팅 패턴을 한정함)를 통해 잉크를 밀어내는 스크린 프린팅 조건이 포함된다. 스크린을 기판에 접촉시켜 잉크를 기판 상으로 전사시키기 위해 스퀴지 또는 고무 블레이드가 사용된다. 이 공정은, 예를 들어 블레이드를 사용하여 얇은 잉크 층을 도포하는 단계 및 진공 또는 흡입 장치를 사용하여 과량의 잉크를 제거하는 단계를 포함한, 잉크 유동학에 영향을 미칠 수 있는 몇 가 지 단계를 포함한다.

[0008] 종래 기술이 갖는 또 다른 문제는 특정 잉크 조성물이 도포된 후, 예를 들어 스크린 프린팅된 후 만족스러운 수 준의 경도 또는 구조적 완전성을 나타낼 수 없다는 것이다. 이는, 소성 공정 전에 에나멜 잉크를 추가로 가공 처리하는 경우, 예를 들어 백라이트 성에 제거 시스템의 버스 바(bus bar) 및/또는 배선 연결을 형성할 수 있는 전도성 금속(예를 들어, 은) 층으로 오버프린팅하는 경우 문제가 될 수 있다. 예를 들어, 경화된 에나멜 잉크 층은 전형적으로 후속 소성 공정에서 전도성 금속성 잉크를 형성하는 은 페이스트로 오버프린팅될 수 있다. 은 페이스트는 전형적으로 용매 기반 잉크 제형이며, 따라서 페이스트의 특정 성분, 특히 용매는 오버프린트 후에 그리고 은 오버프린트의 건조 전에 UV 경화된 에나멜 층을 침투할 수 있다. 따라서, 에나멜 잉크 층의 경도, 구 조적 완전성 및/또는 내화화성 등급이 불충분하면 에나멜 잉크 층을 손상시킬 수 있고/있거나, 오버프린트된 층 의 물질, 예를 들어 용매가 에나멜 층을 침투하여 잉크 층에 화학적 파괴를 일으킬 수 있으며, 이들 모두는 예 를 들어 유리나 같은 기판 상에서 그 접촉에 부정적으로 영향을 미침으로써 에나멜 층의 품질을 감소시킬 수 있 다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 종래 기술의 하나 이상의 문제를 해결하거나 완화시키는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은 스크린 프린팅 도포에서 최소 또는 감소된 점도 변화를 나타내는, UV 경화성 에나멜 잉크 조 성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 특정 에나멜 잉크 조성물이 스크린 프린팅 동안에 점도 증가를 나타내기 쉽다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 유리하게는 에나멜 잉크용 비히클로서 UV-경화성 조성물을 제공하는 해결책을 발견 하였고, 이는 스크린 프린팅 도포에서 최소 또는 감소된 점도 변화를 나타낸다.

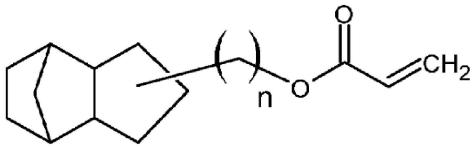
[0012] 본 명세서의 일 양태에 따라, 다음을 포함하는 에나멜 조성물이 제공된다:

[0013] 유리 프리트(frit);

[0014] 안료; 및

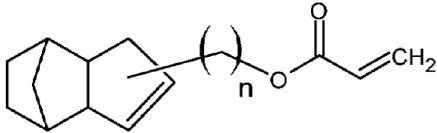
[0015] 유기 캐리어 매질 - 상기 유기 캐리어 매질은 UV-경화성 조성물을 포함하고, 상기 UV-경화성 조성물은 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체를 포함하고, 상기 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체는 화학식 I 또는 화학식 II에 따른 화합물을 포함함 -:

[0016] [화학식 I]



[0017]

[0018] [화학식 II]

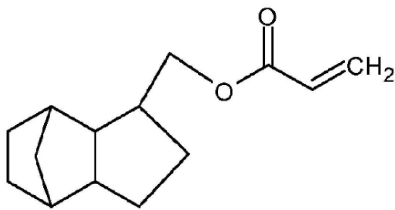


[0019]

[0020] (식 중, n은 0 또는 1이다).

[0021] 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체는 화학식 Ia에 따른 화합물을 포함할 수 있다:

[0022] [화학식 Ia]

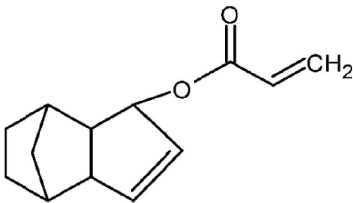


[0023]

[0024] 화학식 Ia의 화합물은 일반적으로 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트로 지칭될 수 있다.

[0025] 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체는 화학식 IIa에 따른 화합물을 포함할 수 있다:

[0026] [화학식 IIa]



[0027]

[0028] 화학식 IIa의 화합물은 일반적으로 헥사히드로-4,7-메타노-1H-인덴일 아크릴레이트로 지칭될 수 있다.

[0029] 유리하게는, 에나멜 조성물은, 예를 들어 약 30분 후, 예를 들어 약 1시간 후, 예를 들어 약 2시간 후에 최소 점도 변화를 나타낼 수 있다. 유리하게는, 에나멜 조성물은 전형적으로 스크린 프린팅에 의해 도포되기 전, 그 동안 또는 그 후에 최소 점도 변화를 나타낼 수 있다. 에나멜 조성물의 점도 변화는 50% 미만, 예를 들어 25% 미만, 예를 들어 10% 미만, 예를 들어 5% 미만, 전형적으로 2% 미만일 수 있다. 관찰된 점도 변화는 스크린 프린팅에 의해 도포되는 에나멜 조성물 층의 두께와 같은 다른 파라미터에 따라 좌우될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 그러나, 본 발명자들은 유리하게는 UV-경화성 조성물에서 일작용성 아크릴레이트 단량체로서 청구되는 화합물 중 하나(예컨대 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트)를 사용함으로써 이소보르닐 아크릴레이트를 사용하는 조성물과 같은 다른 조성물에 비해 스크린 프린팅 공정 동안의 점도 변화를 감소시키는 데 도움이 될 수 있다는 것을 발견하였다. 이론에 구속되는 일 없이, UV-경화성 조성물에서 일작용성 아크릴레이트 단량체로서 화학식 I 또는 II의 화합물(예컨대 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트)의 제공은 낮은 증발 속도를 나타냄으로써 UV-경화성 조성물의 점도를 안정화시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트는, 예를 들어, 이소보르닐 아크릴레이트보다 더 낮은 증발 속도를 나타낼 수 있다. 추가적으로, UV-경화성 조성물에서 일작용성 아크릴레이트 단량체로서 청구되는 화합물(예를 들어 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트)의 제공은 생성된 코팅에 뛰어난 경도, 구조적 완전성 및/또는 내화학성을 제공할 수 있

는 것으로 여겨진다.

[0030] 따라서, 본 명세서의 다른 양태에 따라,

[0031] 유리 프린팅;

[0032] 안료; 및

[0033] UV-경화성 조성물을 포함하는 유기 캐리어 매질

[0034] 을 포함하는 에나멜 조성물이 제공되며, 스크린 프린팅에 의해 도포된 후 상기 에나멜 조성물의 점도 변화는 50% 미만, 예를 들어 25% 미만, 예를 들어 10% 미만, 예를 들어 5% 미만, 전형적으로 2% 미만이다.

[0035] 에나멜 조성물의 점도 변화는, 예를 들어 스크린 프린팅에 의해 도포된 후 약 30분, 예를 들어 약 1시간, 예를 들어 약 2시간 후에 측정될 수 있다.

[0036] 바람직하게는, UV-경화성 조성물은 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있으며, 상기 일작용성 아크릴레이트 단량체는 화학식 I, Ia, II 또는 IIa에 따른 화합물을 포함할 수 있다.

[0037] 본 명세서의 다른 양태에 따라,

[0038] 본원에 기재된 바와 같은 에나멜 조성물을 기판 상에 침착시키는 단계;

[0039] 상기 에나멜 조성물을 경화시키는 단계; 및

[0040] 상기 경화된 에나멜 조성물을 소성시키는 단계

[0041] 를 포함하는, 에나멜 코팅 형성 방법이 제공된다.

[0042] 바람직하게는, 에나멜 조성물은 스크린 프린팅에 의해 침착된다. 바람직하게는, 경화 단계는 에나멜 조성물의 UV-경화성 조성물을 경화시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 에나멜 조성물을 방사선 공급원에 노출시킴으로써, 예를 들어 조성물을 UV 광으로 조사함으로써 조성물을 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0043] 경화 단계에 이어서, 상기 방법은 에나멜 조성물의 적어도 일부를 외부 코팅으로 코팅하는 단계, 예를 들어 프린팅하는 단계를 포함할 수 있다. 전형적으로, 외부 코팅은, 예를 들어 백라이트 성에 제거 시스템의 버스 바(bus bar) 및/또는 배선 연결을 형성할 수 있는 전도성 금속(예를 들어 은) 층일 수 있거나, 이를 포함할 수 있다. 유리하게는, 본 에나멜 조성물은 뛰어난 경도 및/또는 내화학성을 가져서 그러한 오버프린팅 공정을 수행하는 데 특히 적합하게 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 본 발명을 보다 자세히 이해하고 본 발명이 어떻게 실시될 수 있는지를 제시하기 위해, 이제부터 본 발명의 특정 실시형태가 첨부 도면을 참조로 하여 단지 예로서 기재될 것이다:

도 1은 본원에 기재된 바와 같은 조성물의 점도 변화를 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 2 및 3은 대안의 조성물의 점도 변화를 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 4는 도 1 내지 3의 조성물에 대한 점도 증가를 플로팅한 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 발명의 내용에 기재된 바와 같이, 본 명세서는 유리 프린팅, 안료 및 유기 캐리어를 포함하는 에나멜 조성물을 제공하며, 이는 유리하게는 스크린 프린팅에 의해 도포된 후 우수한 점도 안정성을 나타내고, 또한 기존의 에나멜 조성물에 비해 유리에 대한 우수한 접착성, 및 높은 경도, 구조적 완전성 및/또는 내화학성을 나타낸다.

[0046] 전형적으로, 유기 캐리어 매질은 일작용성 아크릴레이트 단량체를 포함하는 UV-경화성 조성물을 포함하며, 일작용성 아크릴레이트 단량체는 화학식 I 또는 화학식 II에 따른 화합물, 예컨대 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트 또는 헥사히드로-4,7-메타노-1H-인데닐 아크릴레이트를 포함한다.

[0047] 이론에 구속되는 일 없이, UV-경화성 조성물에서 일작용성 아크릴레이트 단량체로서 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트의 제공은 낮은 증발 속도를 나타냄으로써 UV-경화성 조성물의 점도를 안정화시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트는, 예를 들어, 이소보르닐 아크릴레이트보

다 더 낮은 증발 속도를 나타낼 수 있다. 추가적으로, UV-경화성 조성물에서 일작용성 아크릴레이트 단량체로서 트리스클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트의 제공은 생성된 코팅에 뛰어난 경도, 구조적 완전성 및/또는 내화학성을 제공할 수 있는 것으로 여겨진다.

- [0048] 유기 캐리어 매질은 UV-경화성 조성물로 이루어질 수 있다. 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 결합제를 포함할 수 있다. 전형적으로, 결합제(들)는 중합체를 포함하거나 중합체일 수 있다. 결합제(들)는 아크릴성 수지, 셀룰로오스성 수지 등을 포함할 수 있다. 결합제(들)는 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 수지, 아크릴성 수지 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수지를 포함할 수 있다. 결합제 또는 결합제들의 조합은 원하는 점도 또는 유동성 및/또는 원하는 수준의 경도를 조성물에 제공하도록 선택될 수 있다. 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 약 0.1 내지 20 중량%, 예를 들어 약 1 내지 10 중량%, 예를 들어 약 2 내지 6 중량%의 양으로 결합제(들)를 포함할 수 있다.
- [0049] 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 경화성 중합체를 포함할 수 있다. 경화성 중합체(들)는 불포화 중합체 또는 올리고머, 예를 들어 아크릴레이트화 중합체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 경화성 중합체(들)는 지방족 폴리우레탄 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 약 5 내지 60 중량%, 예를 들어 약 10 내지 50 중량%, 예를 들어 약 20 내지 40 중량%의 양으로 하나 이상의 경화성 조성물을 포함할 수 있다.
- [0050] 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 아크릴성 단량체를 포함할 수 있다. 하나 이상의 아크릴성 단량체는 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다. 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 약 20 내지 70 중량%, 예를 들어 약 30 내지 60 중량%, 예를 들어 약 40 내지 50 중량%의 양으로 하나 이상의 아크릴성 단량체를 포함할 수 있다.
- [0051] 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 이작용성 아크릴성 단량체, 예를 들어 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA)를 포함할 수 있다. 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 약 5 내지 30 중량%, 예를 들어 약 10 내지 20 중량%의 양으로 하나 이상의 이작용성 아크릴성 단량체를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 언급한 바와 같이, 바람직하게는, UV-경화성 조성물은 화학식 I 또는 화학식 II에 따른 화합물, 예를 들어 트리스클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트(TCDA) 또는 헥사히드로-4,7-메타노-1H-인덴일 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 약 10 내지 50 중량%, 예를 들어 약 20 내지 40 중량%의 양으로 하나 이상의 일작용성 아크릴성 단량체, 예를 들어 TCDA를 포함할 수 있다.
- [0053] 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 계면활성제 또는 분산제(예를 들어, 소야 레시틴(Soja Lecithin))를 추가로 포함할 수 있다.
- [0054] 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 하나 이상의 광개시제 및/또는 감광제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0055] 유기 캐리어 매질, 예를 들어 UV-경화성 조성물은 UV 안정화제(예를 들어 4-tert-부틸카테콜), 접착 촉진제, 증점제, 소포제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0056] 에나멜 조성물, 예를 들어 이의 유기 캐리어 매질은 하나 이상의 희석제, 예를 들어 용매를 추가로 포함할 수 있다. 대안적으로, 에나멜 조성물, 예를 들어 이의 유기 캐리어 매질은 희석제, 예를 들어 용매를 포함하지 않을 수도 있다. 용매는, 예를 들어 조성물의 성분 중 하나, 예를 들어 하나 이상의 아크릴성 단량체가 조성물에 대한 반응성 희석제로서 작용하는 경우 필요하지 않을 수도 있다.
- [0057] 에나멜 조성물의 점도는, 예를 들어 경화 전에 약 5 내지 25 Pa.s, 예를 들어 약 10 내지 20 Pa.s, 예를 들어 약 15 내지 18 Pa.s, 예를 들어 약 16 내지 17 Pa.s의 범위일 수 있다. 전형적으로, 점도는 21°C에서 원뿔판 형태(CP 40 mm 1°)를 사용하는 연속 전단을 측정 프로그램(0.10 내지 50 s^{-1})에서 측정될 수 있으며, 점도는 10 s^{-1} 의 전단율에서 페이스트 점도로서 기록된다.
- [0058] 본 발명에 따른 에나멜 조성물은 바람직하게는 스크린 프린팅을 사용하여 기판 상으로 침착될 수 있다. 이어서, 조성물은 예를 들어 조성물을 UV 광으로 조사함으로써 경화된다.
- [0059] 필요한 경우, 에나멜 조성물의 일부는, 예를 들어 백라이트 성에 제거 시스템의 버스 바 및/또는 배선 연결을 형성할 수 있는 전도성 금속(예를 들어 은) 층과 같은 외부 코팅으로 코팅, 예를 들어 프린팅될 수 있다. 유리

하게는, 본 에나멜 조성물은 뛰어난 경도 및/또는 내화학성을 가져서 그러한 오버프린팅 공정을 수행하는 데 특히 적합하게 될 수 있다.

본 발명의 다양한 실시형태를 설명하기 위해 보다 자세히 상술한 다수의 실시예가 하기에 제시된다.

실시예

실시예 1 - 제1 실시형태에 따른 조성물의 제조

제형

에나멜 잉크 조성물에 대한 제형 실시형태가 표 1에 제공되어 있다:

[표 1]

#	성분	설명	중량%
1	SR306	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), Sartomer	2.812
2	SR789	트리시클로테칸 메탄올 아크릴레이트(TCDA), Sartomer	6.152
3	Genomerr 1122	일작용성 우레탄 아크릴레이트, Rahn	5.100
4	Disperbyk 145	분산제 BYK-Altana	0.800
5	소야 레시틴	습윤제/분산제	0.100
6	Miramer SC 1400	접착 촉진제, Miwon	0.500
7	Omnirad 379	광개시제, IGM Resins	0.848
8	Speedcure 2-ITX	증감제, Lambson	0.848
9	Speedcure EDB	공개시제, Lambson	0.424
10	4-tert-부틸카테콜	UV 안정화제	0.021
11	Florstab UV	UV 안정화제	0.105
12	Genomer 4269/M22	Genomer 1122 중 지방족 우레탄 아크릴레이트, Rahn	1.050
13	CAB 551-0.2	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 수지, Eastman	0.500
14	Neocryl B-731	아크릴성 수지, DSM	0.400
15	1T1768	강화 적용을 위한 Pb-부재 자동차용 블랙 에나멜, JM AGT	80.00
16	Thixatrol Max	유기 증점제	0.250

조성물의 제조

표 2는 표 1의 조성물을 제조하기 위한 제형 레시피를 나타낸다:

[표 2]

#	성분	설명	중량%
1	A	40 중량% 습윤제/분산제 용액 SR306	2.00
2	SR306	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), Sartomer	1.70
3	B	SR789 중 광개시제/우레탄 올리고머 디아크릴레이트 용액	9.45
4	C	Genomer 1122 중 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 용액	3.33
5	D	Genomer 1122 중 아크릴성 수지 용액	2.67
6	소야 레시틴	습윤제/분산제	0.10
7	Miramer SC 1400	접착 촉진제, Miwon	0.50
8	1T1768	강화 적용을 위한 Pb-부재 자동차용 블랙 에나멜, JM AGT	80.00
9	Thixatrol Max	유기 증점제	0.25

이 레시피는 100 g의 에나멜 잉크 조성물의 제조에 기반한다. 1 내지 7로 표시된 중간체 성분을 사용하여 조성물을 제조한다. 이들 성분 중 일부, 즉 1, 3, 4 및 5는 각각 A, B, C 및 D로 식별되는 중간체 성분으로 제공된다. 중간체 성분 A, B, C 및 D 각각의 제형이 하기 표 2a, 2b, 2c 및 2d에 제공되어 있다.

[0072] [표 2a]

조성물 중간체 A:

성분	설명	중량%
Disperbyk 145	분산제 BYK-Altana	40.00
SR306	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, Sartomer	60.00

[0073]

[0074] [표 2b]

조성물 중간체 B:

#	성분	설명	중량%
1	4-tert-부틸카테콜	UV 안정화제	0.22
2	Omnirad 379	광개시제, IGM Resins	8.98
3	Speedcure 2-ITX	중감제, Lambson	8.98
4	Speedcure EDB	공개시제, Lambson	4.49
5	SR789	트리시클로데칸 메탄올 아크릴레이트(TCDA), Sartomer	65.11
6	Genomer 4269/M22	Genomer 1122 중 지방족 우레탄 아크릴레이트, Rahn	11.11
7	Florstab UV	UV 안정화제	1.11

[0075]

[0076] [표 2c]

조성물 중간체 C:

성분	설명	중량%
CAB 551-0.2	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 수지, Eastman	15.00
Genomerr 1122	일작용성 우레탄 아크릴레이트, Rahn	85.00

[0077]

[0078] [표 2d]

조성물 중간체 D:

성분	설명	중량%
Neocryl B-731	아크릴성 수지, DSM	15.00
Genomer 1122	일작용성 우레탄 아크릴레이트, Rahn	85.00

[0079]

[0080] 성분 1 내지 7을 플라스틱 용기로 칭량하고 속도 혼합하여 균질 용액을 획득하였다. 에나멜 분말(성분 8) 및 Thixatrol Max(성분 9)를 첨가하고, 혼합물을 3000 rpm에서 20초 동안 빠르게 혼합하였다. 삼중 물 밀링을 2회 실행하여 페이스트 혼합물을 균질화하였다. 페이스트를 혼합물 1 내지 7에 기반한 매질을 사용하여 대략 15 Pa.s의 점도까지 희석하였다.

[0081] 점도의 분석

[0082] 시간이 경과함에 따른 에나멜 페이스트의 점도 변화를 하기 시험 방법을 사용하여 평가하였다.

[0083] 유리 판 상에 얇은 페이스트 필름(200 μm)을 도포하고, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0시간의 시간 간격으로 기후 챔버에서 30°C 및 65%RH에 노출 후 얇은 필름의 점도 및 중량 손실을 측정함으로써 페이스트의 점도 안정성을 평가하였다.

[0084] 점도는 21°C에서 원뿔판 형태(CP 40 mm 1°)를 사용하는 연속 전단을 측정 프로그램(0.10 내지 50 s^{-1})에서 측정하였으며, 점도는 10 s^{-1} 의 전단율에서 페이스트 점도로서 기록된다.

[0085] 세 가지 상이한 조성물 제형의 상세한 사항이 하기 표 3에 나타나 있다. 조성물 1은 표 1의 조성물에 상응한다. 조성물 2 내지 4는 유사한 UV-경화성 조성물이지만 상이한 아크릴레이트 단량체에 기반한다.

[0086] [표 3]

#	성분	설명	조성물			
			#4	#3	#2	#1
			중량%			
1	SR306	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), Sartomer	3.9174	3.5270	7.1517	2.9018
2	SR789	트리시클로데칸메탄올 아크릴레이트(TCDA), Sartomer				6.1518
3	Genomer 1121	이소보르닐 아크릴레이트(IBOA)	7.6996	7.6996		
4	Genomer 1122	일작용성 우레탄 아크릴레이트, Rahn	2.8333	2.8331	7.4750	5.1000
5	Disperbyk 145	분산제, BYK-Altana	0.8000	0.8000	0.8000	0.8000
6	조아 레시틴	습윤제/분산제	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000
7	Miramer SC 1400	접착 촉진제, Miwon	0.2870	0.2870	0.2870	0.5000
8	Omnirad 907	광개시제, IGM Resins	0.7813			
9	Omnirad 379	광개시제, IGM Resins		0.7813	0.7813	0.8482
10	Speedcure 2-ITX	증감제, Lambson	0.7813	0.7813	0.7813	0.8482
11	Speedcure EDB	광개시제, Lambson		0.3907	0.3907	0.4241
12	4-tert-부틸카테콜	UV 안정화제	0.0193	0.0193	0.0193	0.0210
13	Florstab UV	UV 안정화제	0.0967	0.0967	0.0967	0.1050
14	Genomer 4269/M22	Genomer 1122 중 지방족 우레탄 아크릴레이트, Rahn	1.9340	1.9340	0.9670	1.0498
15	CAB 551-0.2	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 수지, Eastman	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
16	Neocryl B-731	BMA 중합체, DSM			0.4000	0.4000
17	IT1768	강화 작용을 위한 Pb-부제 자동차용 블랙 에나멜, JM AGT	80.0000	80.0000	80.0000	80.0000
18	Thixatrol Max	유기 증점제	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
		총:	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

[0087]

[0088]

조성물 1에서, 유기 캐리어 매질은 세 가지 아크릴성 단량체 성분, 즉 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA) 형태의 이작용성 아크릴성 단량체, 및 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트(TCDA) 및 일작용성 우레탄 아크릴레이트 형태의 2개의 일작용성 아크릴성 단량체를 포함한다.

[0089]

반면에, 조성물 2는 아크릴성 단량체 성분으로서 TPGDA 및 일작용성 우레탄 아크릴레이트를 함유한다. 즉, 조성물 2는 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트(TCDA)를 포함하지 않는다.

[0090]

조성물 3에서, 유기 캐리어 매질은 TPGDA, 이소보르닐 아크릴레이트(IBOA)와 일작용성 우레탄 아크릴레이트의 혼합물을 포함한다. 즉, 이는 조성물 1과 유사하지만 TCDA 대신에 IBOA를 사용한다.

[0091]

조성물 4는 조성물 3(둘 다 일작용성 아크릴성 단량체로서 이소보르닐 아크릴레이트를 사용함)과 유사하고, 유일한 차이는 사용되는 광개시제뿐이며, 이는 점도 거동 또는 경도 중 어느 하나에 정성적으로 영향을 끼치지 않는다.

[0092]

표 3의 조성물 1, 2 및 3에 대하여 시간이 경과함에 따라 측정된 점도가 도 1 내지 3에 나타나 있다.

[0093]

도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 일작용성 아크릴성 단량체로서 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트(TCDA)를 사용하는 UV-경화성 조성물 1의 점도는 2시간에 걸쳐 실질적으로 안정하게 유지되었다.

[0094]

도 2를 참조하면, UV-경화성 조성물 2의 점도는 또한 시간이 경과함에 따라 비교적 일정하였다. 그러나, 조성물 2는 아크릴성 단량체 성분으로서 TPGDA 및 일작용성 우레탄 아크릴레이트를 함유하기 때문에, 생성된 코팅의 용

매 저항성은 품질이 떨어지는 것으로 밝혀졌고(하기 표 5 참조), 따라서 예를 들어 금속성 버스 바를 사용하여 후속 오버프린팅하기에는 알맞지 않았다.

[0095] 반면에, 아크릴성 단량체 성분으로서 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA) 만을 사용하는 UV-경화성 조성물 3의 점도는 동일한 시간이 경과함에 따라 유의적인 점도 증가를 나타내었다. 이론에 구속되는 일 없이, 이는 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트와 비교하여 이소보르닐 아크릴레이트의 비교적 높은 증발 속도에 적어도 일부 기인하는 것으로 여겨진다.

[0096] 도 4는 조성물 1, 2 및 3 각각에 대한 점도 증가를 플로팅한 그래프를 나타내며, 추가로 도 1, 2 및 3에 대해서 상기 관찰 결과를 예시한다.

[0097] 조성물 1과 4의 시간이 경과함에 따른 점도 변화 비교가 표 4에 나타나 있다.

[0098] [표 4]

샘플 코드		조성물 4	조성물 1
시작 점도(@ 10s ⁻¹)	(Pa.s)	16.7	16.4
30°C/60%RH	1.0 시간 후	33.3	16.5
	2.0 시간 후	33.3	16.6
2.0 시간 후 Δ(%)		99	1

[0099]

[0100] 표 4로부터 관찰될 수 있는 바와 같이, 일작용성 아크릴성 단량체로서 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트(TCDA)를 사용하는 UV-경화성 조성물 1의 점도는 2시간에 걸쳐 실질적으로 안정하게 유지되었다. 반면에, 아크릴성 단량체 성분으로서 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA) 만을 사용하는 UV-경화성 조성물 4의 점도는 동일한 시간이 경과함에 따라 유의적인 점도 증가를 나타내었다.

[0101] 이는 조성물 3에 대해 이루어진 관찰 결과와 일치하며, 조성물 4는 조성물 3(둘 다 일작용성 아크릴성 단량체로서 이소보르닐 아크릴레이트를 사용함)과 유사하고, 유일한 차이는 사용되는 광개시제뿐이며, 이는 점도 거동 또는 경도 중 어느 하나에 영향을 끼치는 것으로 예상되지 않기 때문이다.

[0102] 용매 저항성 평가

[0103] 상기 기재된 바와 같은 조성물 1(일작용성 단량체로서 TCDA 포함) 및 2(TCDA 없음)를 사용하여 필름을 제조하였고 이를 경화한 후 부틸 디글리콜 아크릴레이트(BDGA)를 사용하여 용매 공격(solvent attack)에 노출시켰다. 용매 저항성의 정성적 평가를 수행하였고, 이는 표 5에 나타나 있다.

[표 5]

조성물 #	#1	#2
UV 매질 조성물(중량%)		
RM.7136(SR789, TCDA)	30.8	-
RM.476(Genomer 1121, IBOA)	-	-
RM.407(SR306, TPGDA)	14.5	35.8
RM.558(Genomer 1122, UA)	25.5	37.4
페이스트 안정성(30℃/60%RH)		
시작 점도($@ 10s^{-1}$)(Pa.s)	15.4	14.7
2 시간 후 점도(Pa.s)	14.7	14.1
2 시간 후 Δ (%)	-4.5	-4.1
냄새	전형적인 TCDA 향(과일향)	무향
경화된 필름 특성 - 용매 공격 저항성		
경화 설정(6 m/min, 220 mJ/cm ²) 35℃까지 예열 RM.867(BDGA)에 노출(4 시간) + 소성	공격 없음	약한 공격
경화 설정(8 m/min, 150 mJ/cm ²) 35℃까지 예열 RM.867(BDGA)에 노출(4 시간) + 소성	약한 공격	중간 공격

표 5에 나타난 바와 같이, 일작용성 아크릴성 단량체로서 트리시클로데칸 메탄올 모노-아크릴레이트(TCDA)를 사용하는 UV-경화성 조성물 1은 TCDA가 없는 조성물 2와 비교하여 BDGA에 대해 개선된 용매 저항성을 나타낸 것으로 알 수 있다.

에나멜 층의 도포

스크린 프린팅 공정에서 페이스트의 점도 안정성을 모방하기 위해, 페이스트의 얇은 필름(습식 필름 두께: 50 마이크론)을 유리 기판 상에 캐스팅하고 제어된 공기 순환을 갖춘 기후 챔버에서 30℃ 및 60%RH에 노출시켰다. 표 4에 나타난 결과에 따라, 조성물 1에 따라 제조된 페이스트의 점도 변화는 거의 무시할 정도였지만, 이소보르닐 아크릴레이트 기반 UV 페이스트(조성물 4)는 유의적으로 더 큰 점도 증가를 나타내었다.

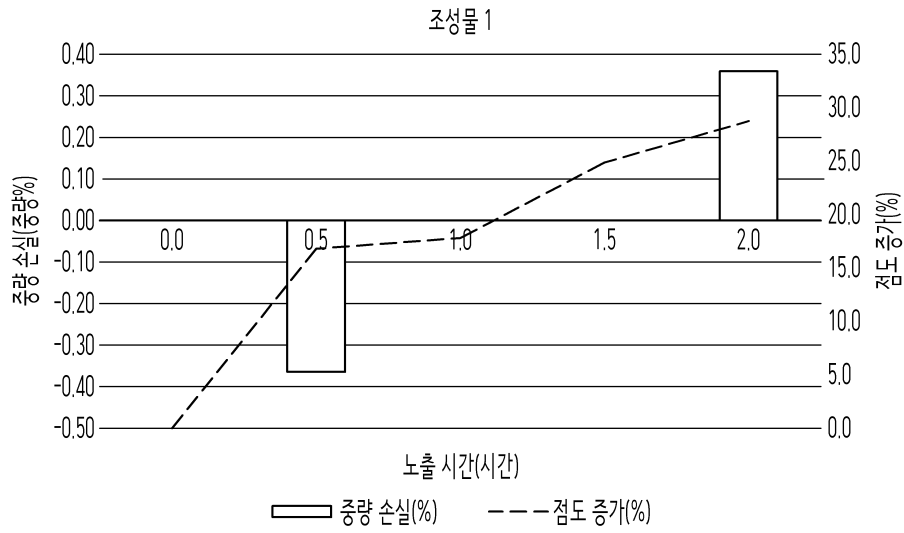
스크린 메쉬 크기(77T, 90T)를 사용하여 유리 시트 상에 UV-경화성 페이스트(조성물 1)를 스크린 프린팅하였다. 실제로, 유리 기판은 자동차 산업에서 사용하기에 적합한 임의의 유리, 예컨대 투명한, 녹색 또는 어두운 색상(즉, 사생활 보호 유리)의 플로트 유리(float Glass)일 수 있는 것으로 이해될 것이다. 녹색 프린팅된 필름(습식 필름 두께 약 20 내지 22 마이크론)을 산업용 UV 경화제를 사용하여 UV 경화에 노출시켰다.

경화된 필름을 버스 바(습식 필름 두께: 25 내지 30 마이크론) 형태의 은 페이스트(AG330L-80)로 오버프린팅하였고, 산업용 IR 벨트 건조기에서 건조하였다. 은 오버프린트된 경화된 블랙 에나멜을 백라이트용 에나멜을 강화하기에 적합한 소성 사이클에 따라 롤러 가마(roller kiln)에 넣었다.

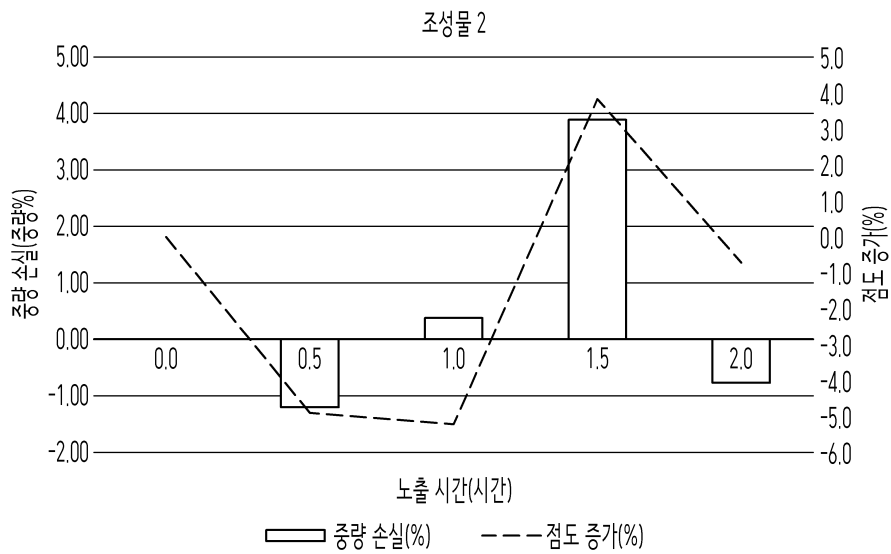
본 발명이 특정 예 및 실시형태를 참조로 하여 설명되었지만, 당업자는 첨부된 청구범위에 의해 한정되는 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 형태 및 세부사항에 다양한 변화가 이루어질 수 있다는 것을 이해할 것이다.

도면

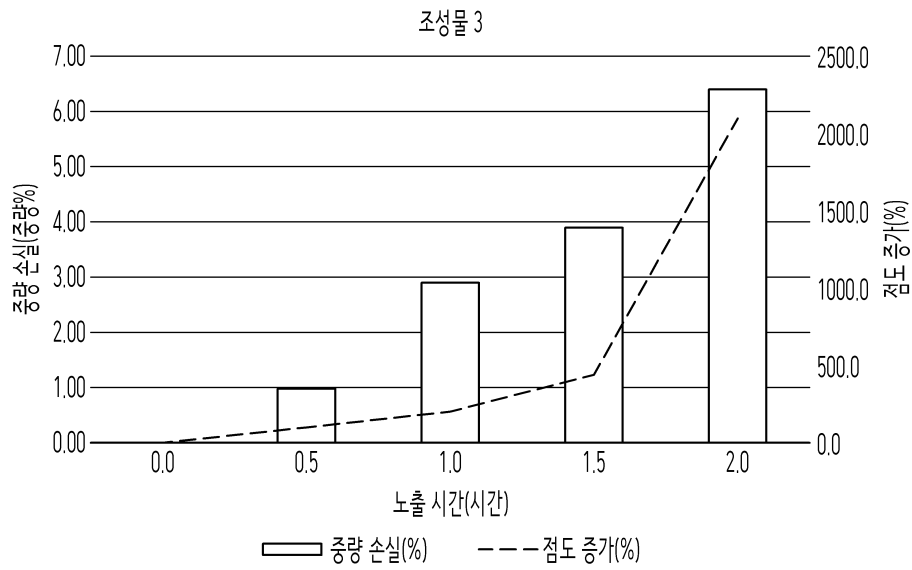
도면1



도면2



도면3



도면4

