(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0146529
(43) 공개일자 2022년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C08G 77/392 (2006.01) *C08G 77/42* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7032550
(22) 출원일자(국제) 2021년02월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/018521
(87) 국제공개번호 WO 2021/168075
국제공개일자 2021년08월26일
(30) 우선권주장
62/980,357 2020년02월23일 미국(US)

(71) 출원인
다우 실리콘즈 코포레이션
미국 미시간 미들랜드 웨스트 잘츠부르크 로드 2200 (우:48686)
(72) 발명자
추, 혁성
한국 27807 충청북도 광혜원면 산단길 광혜원 24, 씨/오 다우 캐미칼 실리콘즈 코리아 엘티디.
권, 민 희
한국 27807 충청북도 광혜원면 산단길 광혜원 24, 씨/오 다우 캐미칼 실리콘즈 코리아 엘티디.
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 실리콘 조성물 및 이의 경화물**

(57) 요 약

UV-경화성 실리콘 조성물이 개시된다. UV 경화성 실리콘 조성물은 (A) 분자 내에 적어도 2개의 알케닐기 및 적어도 1개의 아릴기를 갖는 오가노폴리실록산; (B) (i) 폴리실록산 블록 및 (ii) 유기 블록을 포함하는 폴리실록산 블록 공중합체, 여기서 폴리실록산 블록(i)은 특정 연결을 통해 유기 블록(ii)에 결합되고, 폴리실록산 블록 공중합체는 분자 내에 적어도 2개의 티올기를 가짐; (C) 광개시제; 및 (D) 무기 충전제를 포함한다. 요변성 특성을 개선하기 위해 무기 충전제가 첨가되더라도 조성물은 우수한 투명성을 나타낸다.

(52) CPC특허분류
C08G 77/392 (2013.01)
C08G 77/42 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

광경화성 실리콘 조성물로서,

(A) 하기 평균 조성식으로 표시되는 오가노폴리실록산:

$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$

(상기 식에서, R^1은 C_{2-12} 알케닐기이고; R^2는 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이고; 단, 분자 내의 적어도 하나의 R^2는 아릴기 또는 아랄킬기이고; "a" 및 "b"는 $1≤a+b≤2.5$ 및 $0.001≤a/(a+b)≤0.2$를 충족하는 양수임);

(B) 폴리실록산 블록 공중합체로서,

(i) 일반식: $(R^3_2SiO)_n$(상기 식에서, 각각의 R^3은 독립적으로 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이고; "n"은 적어도 약 5의 양수임)으로 표시되는 폴리실록산 블록; 및

(ii) 화학 구조에 적어도 3개의 황 원자를 함유하고 규소 원자를 함유하지 않는 유기 블록

을 포함하는 폴리실록산 블록 공중합체,

여기서, 폴리실록산 블록(i)은 일반식: (Si)-R^4-(S)으로 표시되는 연결을 통해 유기 블록(ii)에 결합되고, Si는 폴리실록산 블록(i)의 화학 구조의 원자이고; S는 유기 블록(ii)의 화학 구조의 원자이고; R^4는 C_{2-6} 알킬렌기이고,

폴리실록산 블록 공중합체는 성분(B)의 티올기가 성분(A)의 총 알케닐기 1몰당 0.2 내지 2.0몰의 범위가 되도록 하는 양으로 분자 내에 2개 이상의 티올(HS-)기를 가짐;

(C) 성분(A)와 성분(B)의 총 질량 100 질량부당 0.01 내지 5 질량부의 양의 광개시제; 및

(D) 성분(A)와 성분(B)의 총 질량 100 질량부당 약 0.01 내지 약 40 질량부의 양의 무기 충전제

를 포함하는 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(B)의 폴리실록산 블록(i)은 하기 화학식: $[(CH_3)_2SiO]_n$으로 표시되는 폴리실록산 블록

하기 화학식: $[(C_6H_5)_2SiO]_n$으로 표시되는 폴리실록산 블록

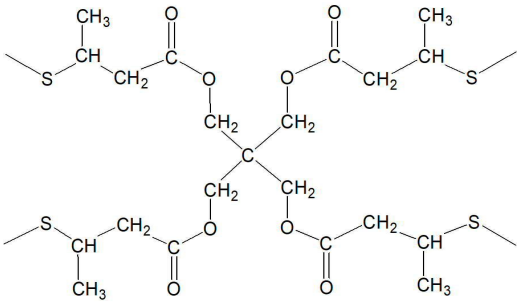
하기 화학식: $[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$으로 표시되는 폴리실록산 블록

및 하기 화학식: $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$으로 표시되는 폴리실록산 블록

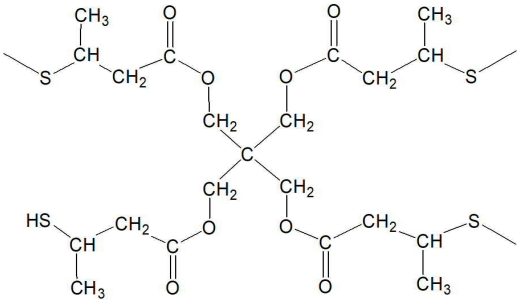
(상기 식에서, 각각의 "n"은 적어도 약 5의 양수이고; 각각의 "n1" 및 "n2"는 양수이며, 단, "n1+n2"는 적어도 약 5의 양수임)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 3

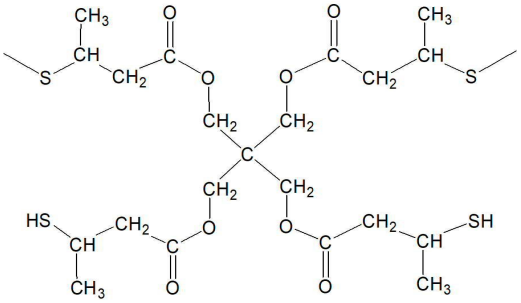
제1항에 있어서, 성분(B)의 유기 블록(ii)이 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



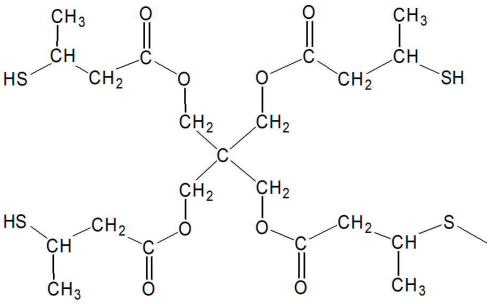
하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



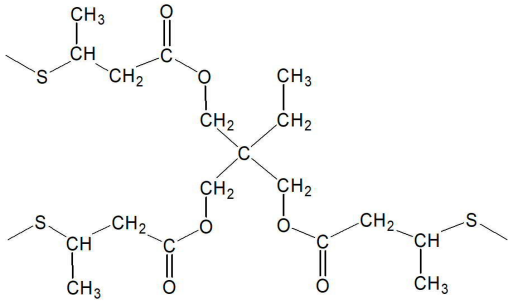
하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



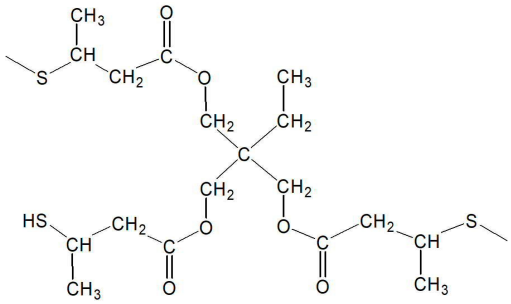
하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



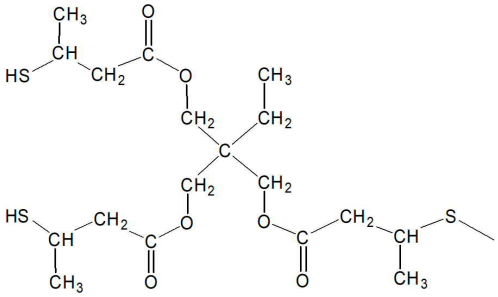
하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



및 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(B)의 폴리실록산 블록(i)의 함량은 폴리실록산 블록(i)과 유기 블록(ii)의 합계의 약 60 내지 약 90 질량% 범위인, 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분(B)는

(B1) 일반식: $R^5(R^3_2SiO)_nSiR^3_2R^5$로 표시되는 폴리실록산

(상기 식에서, 각각의 R^3은 독립적으로 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이고; 각각의 R^5는 독립적으로 C_{2-6} 알케닐기이고; "n"은 적어도 약 5의 양수임); 및

(B2) 한 분자 내에 적어도 3개의 티올기를 갖는 유기 화합물의

(B3) 광개시제의 존재 하에 자외선 조사에 의한 반응에 의해 생성된 반응 생성물인, 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 원료(B1)는 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(C_6H_5)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

$(C_6H_5)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(C_6H_5)_2(CH=CH_2)$

하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$

및 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 광경화성 실리콘 조성물:

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

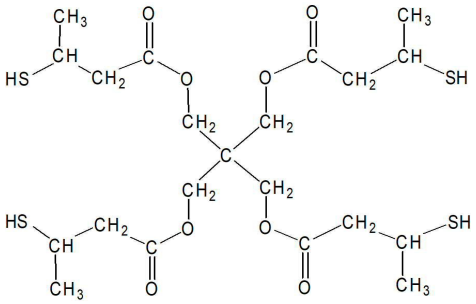
(상기 식에서, 각각의 "n"은 적어도 약 5의 양수이고; 각각의 "n1" 및 "n2"는 양수이며, 단, "n1+n2"는 적어도 약 5의 양수임).

청구항 7

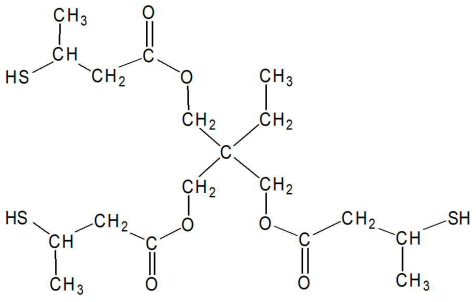
제5항에 있어서, 원료(B1)은 겔 투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 기준에 따라 약 500 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 갖는, 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서, 원료(B2)가 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물:



및 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물:



로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 원료(B2)의 반응량은 원료(B2)의 티올기가 원료(B1)의 전체 알케닐기 1몰당 약 2.0 내지 약 10.0몰의 범위가 되도록 하는 양인, 광경화성 실리콘 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 광경화성 실리콘 조성물에 광을 조사하여 수득되는 경화물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 2020년 2월 23일자로 출원된 미국 임시 특허 출원 제62/980,357호에 대한 우선권 및 이 출원의 모든 이점을 주장하며, 이 출원의 내용은 본 명세서에 인용되어 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 광경화성 실리콘 조성물 및 이의 경화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 양호한 광학 투명성 및 기계적 특성을 갖는 경화성 실리콘 조성물이 접착제 또는 캡슐화제로서 사용된다. 이미지 디스플레이 장치를 사용하기 위해서는 액정, OLED, 터치 패널, 및 커버 렌즈와 같은 열적으로 불안정한 부품이 필요하기 때문에 비교적 낮은 경화 온도가 가능한 광경화성 실리콘 조성물이 광학 디스플레이에 주로 사용된다. 최근 광학 디스플레이의 치수 정확도 및 생산성 개선을 위해 광경화성 실리콘 조성물의 요변성 특성이 요구되고 있다. 예를 들어, 고 요변성 경화성 실리콘 조성물은 스텐실/스크린 인쇄 가능한 재료 또는 광학 디스플레이용 댐 재료로 사용될 수 있다.

[0006] 특허 문헌 1에는 규소 원자가 결합된 머캡토알킬기를 갖는 오가노폴리실록산, 규소 원자가 결합된 지방족 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산, 광개시제, 및 지방족 불포화기를 갖는 실란 화합물을 포함하는 광경화성 실리콘 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 광경화성 실리콘 수지 조성물은 요변성 특성이 나쁘다는 문제가 있다.

[0007] 한편, 특허 문헌 2에는 규소 원자가 결합된 머캡토알킬기를 갖는 오가노폴리실록산, 선형 오가노폴리실록산을 포함하고 선택적으로 분지형 오가노폴리실록산을 포함하는 규소 원자가 결합된 지방족 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산, 광개시제, 및 180 내지 500 m^2/g의 BET 비표면적을 갖는 흄드 실리카를 포함하는 요변성 광경화성 실리콘 조성물이 개시되어 있다. 특허 문헌 3에는 단위 화학식 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_x[(CH_3)_2SiO]_y[R(CH_3)SiO]_z$을 갖는 머캡토-작용성 오가노폴리실록산(상기 식에서, "x"는 약 0.01 내지 약 0.1이고, "y"는 약 0 내지 약 0.94이고, "z"는 약 0.05 내지 약 0.99이고, 각각의 경우에 R은 독립적으로 머캡토 하이드로카르빌기임), 2개 이상의 지방족 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 오가노폴리실록산, 충전제 및 광개시제를 포함하는 광경화성 실리콘 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 광경화성 실리콘 조성물은 조성물이 불량한 투명성을 나타내는 문제를 갖는다.

[0008] 따라서, 요변성 특성을 개선하기 위해 무기 충전제가 첨가되더라도 우수한 투명성을 나타내는 광경화성 실리콘 조성물을 개발하는 것이 요구된다.

[0009] [선행기술문헌]

[0010] 특허 문헌 1: 미국 특허출원공개 US 2013/0065983 A1호

[0011] 특허 문헌 2: 미국 특허출원공개 US 2015/0232666 A1호

[0012] 특허 문헌 3: 미국 특허출원공개 US 2016/0244625 A1호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 요변성 특성을 개선하기 위해 무기 충전제가 첨가되더라도 우수한 투명성을 나타내는 광경화성 실리콘 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 우수한 투명성을 나타내는 경화물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 광경화성 실리콘 조성물은

[0015] (A) 하기 평균 조성식으로 표시되는 오가노폴리실록산:

[0016] $R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$

[0017] (상기 식에서, R^1은 C_{2-12} 알케닐기이고; R^2는 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이고; 단, 분자 내의 적어도 하나의 R^2는 아릴기 또는 아랄킬기이고; "a" 및 "b"는 $1≤a+b≤2.5$ 및 $0.001≤a/(a+b)≤0.2$를 충족하는 양수임);

[0018] (B) 폴리실록산 블록 공중합체로서,

[0019] (i) 일반식: $(R^3_2SiO)_n$(상기 식에서, 각각의 R^3은 독립적으로 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이고; "n"은 적어도 약 5의 양수임)으로 표시되는 폴리실록산 블록; 및

[0020] (ii) 화학 구조에 적어도 3개의 황 원자를 함유하고 규소 원자를 함유하지 않는 유기 블록

[0021] 을 포함하는 폴리실록산 블록 공중합체,

[0022] 여기서, 폴리실록산 블록(i)은 일반식: (Si)-R^4-(S)으로 표시되는 연결을 통해 유기 블록(ii)에 결합되고, Si는 폴리실록산 블록(i)의 화학 구조의 원자이고; S는 유기 블록(ii)의 화학 구조의 원자이고; R^4는 C_{2-6} 알킬렌기이고,

[0023] 폴리실록산 블록 공중합체는 성분(B)의 티올기가 성분(A)의 총 알케닐기 1몰당 0.2 내지 2.0몰의 범위가 되도록 하는 양으로 분자 내에 2개 이상의 티올(HS-)기를 가짐;

[0024] (C) 성분(A)와 성분(B)의 총 질량 100 질량부당 약 0.01 내지 약 5 질량부의 양의 광개시제; 및

[0025] (D) 성분(A)와 성분(B)의 총 질량 100 질량부당 약 0.01 내지 약 40 질량부의 양의 무기 충전제

[0026] 를 포함한다.

[0027] 다양한 실시형태에서, 성분(B)의 폴리실록산 블록(i) 은 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산 블록:

[0028] $[(CH_3)_2SiO]_n$

[0029] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산 블록:

[0030] $[(C_6H_5)_2SiO]_n$

[0031] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산 블록:

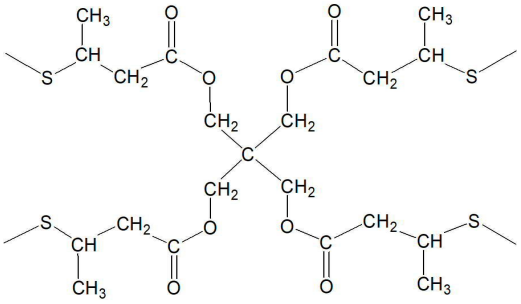
[0032] $[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$

[0033] 및 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다:

[0034] $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$

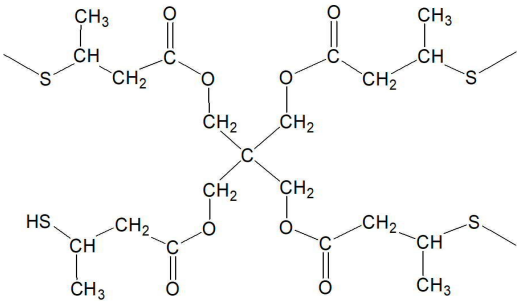
[0035] (상기 식에서, 각각의 "n"은 적어도 약 5의 양수이고; 각각의 "n1" 및 "n2"는 양수이며, 단, "n1+n2"는 적어도 약 5의 양수임).

[0036] 다양한 실시형태에서, 성분(B)의 유기 블록(ii)은 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



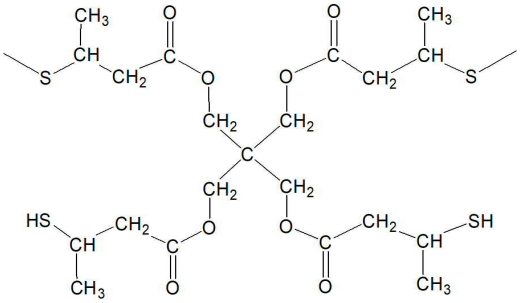
[0037]

[0038] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



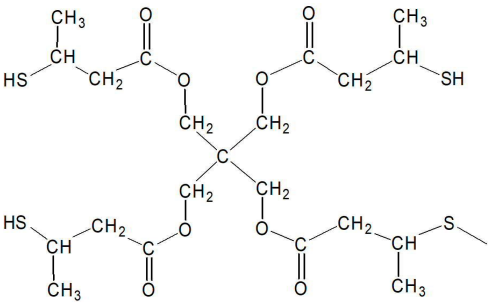
[0039]

[0040] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



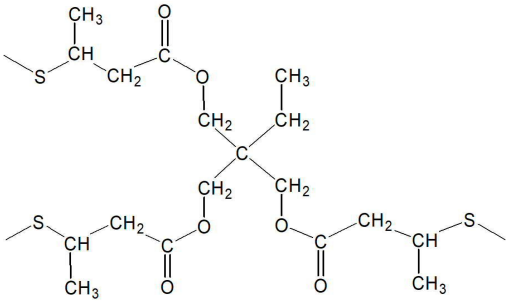
[0041]

[0042] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



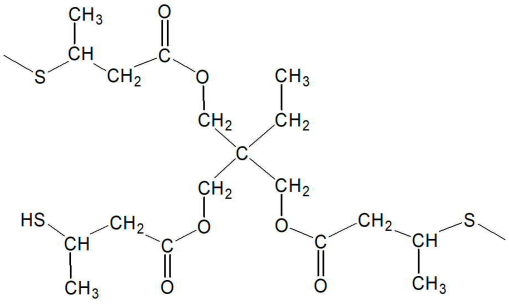
[0043]

[0044] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



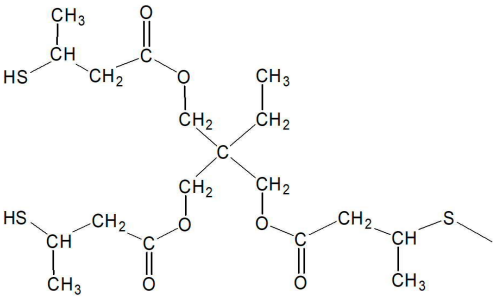
[0045]

[0046] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



[0047]

[0048] 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.



[0049]

[0050] 다양한 실시형태에서, 성분(B)의 폴리실록산 블록(i)의 함량은 폴리실록산 블록(i)과 유기 블록(ii)의 합계의 약 60 내지 약 90 질량% 범위이다.

[0051] 다양한 실시형태에서, 성분(B)는

[0052] (B1) 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0053] $R^5(R^3{}_2SiO)_nSiR^3{}_2R^5$

[0054] (상기 식에서, 각각의 R^3은 독립적으로 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이고; 각각의 R^5는 독립적으로 C_{2-6} 알케닐기이고; "n"은 적어도 약 5의 양수임); 및

[0055] (B2) 한 분자 내에 적어도 3개의 티올기를 갖는 유기 화합물

[0056] 의 (B3) 광개시제의 존재 하에 자외선 조사에 의한 반응에 의해 생성된 반응 생성물이다.

[0057] 다양한 실시형태에서, 원료(B1)는 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0058] $(CH_3)_2(CH_2{=}CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH{=}CH_2)$

[0059] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0060] $(CH_3)_2(CH_2{=}CH)SiO[(C_6H_5)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH{=}CH_2)$

[0061] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0062] $(C_6H_5)_2(CH_2{=}CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(C_6H_5)_2(CH{=}CH_2)$

[0063] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0064] $(CH_3)_2(CH_2{=}CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}Si(CH_3)_2(CH{=}CH_2)$

[0065] 및 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다:

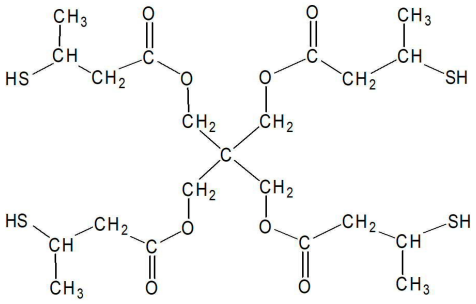
[0066] $(CH_3)_2(CH_2{=}CH)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_nSi(CH_3)_2(CH{=}CH_2)$

[0067] (상기 식에서, 각각의 "n"은 적어도 약 5의 양수이고; 각각의 "n1" 및 "n2"는 양수이며, 단, "n1+n2"는 적어도

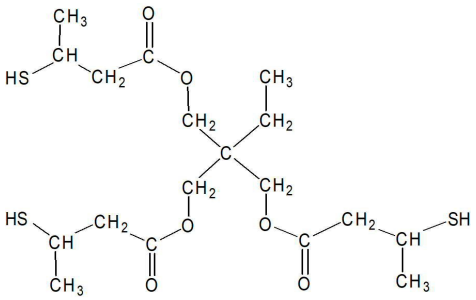
약 5의 양수임).

[0068] 다양한 실시형태에서, 원료(B1)은 겔 투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 기준에 따라 약 500 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 갖는다.

[0069] 다양한 실시형태에서, 원료(B2)는 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물:

[0070] 

[0071] 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다:

[0072] 

[0073] 다양한 실시형태에서, 원료(B2)의 반응량은 원료(B2)의 티올기가 원료(B1)의 전체 알케닐기 1몰당 약 2.0 내지 약 10.0몰의 범위가 되도록 하는 양이다.

[0074] 본 발명의 경화물은 상기에 기재된 광경화성 실리콘 조성물에 광을 조사함으로써 수득되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0075] 본 발명의 광경화성 실리콘 조성물은 투명성이 저하되지 않고 우수한 요변성 특성을 나타낸다. 또한, 본 발명의 경화물은 우수한 투명성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0076] 용어 "포함하는" 또는 "포함하다"는 "함유하는", "함유하다", "본질적으로 이루어지다(이루어진)" 및 "이루어지다(이루어진)"의 개념을 의미하고 포함하도록 가장 넓은 의미로 본원에서 사용된다. 예시적인 실시예를 열거하기 위한 "예를 들어", "예컨대", "와 같은" 및 "포함하는"의 사용은 단지 열거된 예로만 한정되지 않는다. 따라서, "예를 들어" 또는 "와 같은"은 "예를 들어, 그러나 이로 한정되지 않는" 또는 "와 같으나 이로 한정되지 않는"을 의미하며 다른 유사하거나 동등한 예를 포괄한다. 본원에서 사용되는 용어 "약"은 기기 분석에 의해 또는 샘플 취급의 결과로서 측정되는 수치 값에 있어서의 사소한 변화를 합리적으로 포함하거나 설명하는 역할을 한다. 이러한 사소한 변화는 수치 값의 ±0 내지 25%, ±0 내지 10%, ±0 내지 5% 또는 ±0 내지 2.5%의 정도일 수 있다. 또한, 용어 "약"은 값의 범위와 관련될 때 수치 값 모두에 적용된다. 더욱이, 용어 "약"은 심지어 분명하게 언급되지 않는 경우에도 수치 값에 적용될 수 있다.

[0077] 일반적으로, 본원에서 사용되는 바와 같이 값들의 범위에서 하이픈 "-" 또는 대시 "-"는 "내지" 또는 "~부터 ~까지"이고; ">"는 "초과" 또는 "보다 큰"이고; "≥"는 "이상" 또는 "크거나 같은"이고; "<"는 "미만" 또는 "보다 작은"이고; "≤"는 "이하" 또는 "작거나 같은"이다. 개별적으로, 각각의 전술된 특허 출원, 특허, 및/또는 특허 출원 공개는 그 전문이 하나 이상의 비제한적인 실시형태에서 참고로 본원에 명백하게 포함된다.

[0078] 첨부된 청구범위는 상세한 설명에서 기술된 명확하고 특정한 화합물, 조성물, 또는 방법에 한정되지 않으며, 이들은 첨부된 청구범위의 범주 내에 속하는 특정 실시형태들 사이에서 변경될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 다양한 실시형태의 특정 특성 또는 양태를 설명하기 위해 본원에 사용된 임의의 마쿠쉬 군과 관련하여, 상이하

고/상이하거나, 특별하고/특별하거나, 예상외의 결과가 다른 모든 마쿠쉬 구성원과 독립적인 개별적인 마쿠쉬 군의 각각의 구성원으로부터 수득될 수 있음을 인지하여야 한다. 마쿠쉬 군의 각각의 구성원은 개별적으로 및/또는 조합으로 의존할 수 있으며 첨부된 청구범위의 범주 내의 구체적인 실시형태에 대한 적절한 지지를 제공한다.

[0079] 또한, 본 발명의 다양한 실시형태를 설명하는 데 사용된 임의의 범위 및 하위 범위는 첨부된 청구범위의 범주 내에 독립적으로 및 집합적으로 포함되는 것으로 이해되어야 하며, 그 범위 내의 정수 및/또는 분수 값은 본원에서 명시적으로 기술되지 않았다 하더라도 이러한 값을 포함하는 모든 범위를 설명하고 고려하는 것으로 이해되어야 한다. 당업자는 열거된 범위 및 하위 범위가 본 발명의 다양한 실시형태를 충분히 기술하고 가능하게 하며, 이러한 범위 및 하위 범위는 관련된 절반, 1/3, 1/4, 1/5 등으로 추가로 세분될 수 있음을 용이하게 인식한다. 단지 일례로서, "0.1 내지 0.9의" 범위는 아래쪽의 1/3, 즉 0.1 내지 0.3, 중간의 1/3, 즉 0.4 내지 0.6, 및 위쪽의 1/3, 즉 0.7 내지 0.9로 추가로 세분될 수 있으며, 이는 첨부된 청구범위의 범주 내에 개별적으로 및 집합적으로 속하며, 개별적으로 및/또는 집합적으로 의존할 수 있으며, 첨부된 청구범위의 범주 내의 구체적인 실시형태에 대한 적절한 지지를 제공할 수 있다. 또한, 범위를 한정하거나 수식하는 언어, 예를 들어 "이상", "초과", "미만", "이하" 등과 관련하여, 이러한 언어는 하위 범위 및/또는 상한 또는 하한을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 다른 예로서, "적어도 10"의 범위는 본질적으로 적어도 10 내지 35의 하위 범위, 적어도 10 내지 25의 하위 범위, 25 내지 35의 하위 범위 등을 포함하며, 각각의 하위 범위는 첨부된 청구범위의 범주 내에 속하는 구체적인 실시형태에 개별적으로 및/또는 집합적으로 의존할 수 있고 그에 대한 적절한 지지를 제공한다. 마지막으로, 개시된 범위 내의 개별 수치는 첨부된 청구범위의 범주 내의 구체적인 실시형태에 의존할 수 있고 그에 대한 적절한 지지를 제공한다. 예를 들어, "1 내지 9의" 범위는 다양한 개별 정수, 예컨대 3, 뿐만 아니라 소수점(또는 분수)을 포함하는 개별 수치, 예컨대 4.1을 포함하는데, 이들은 첨부된 청구범위의 범주 내의 구체적인 실시형태에 의존할 수 있고 그에 대한 적절한 지지를 제공한다.

[0080] 본원에서 사용되는 용어 "폴리실록산 블록 공중합체"는 폴리실록산과 실록산 단위를 갖지 않는 유기 화합물의 반응 생성물, 또는 반응 생성물로 본질적으로 이루어진 조성물을 의미하도록 고안되었다. 폴리실록산 블록 공중합체는 전형적으로 엔-티올 반응을 통해 형성되는 선형 및/또는 3차원 단위를 가지고 일반적으로 형성된다.

[0081] <광경화성 실리콘 조성물>

[0082] 성분(A)는 본 조성물의 기본 화합물이며 하기 평균 조성식에 의해 표시되는 오가노폴리실록산이다:

[0083] $R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$

[0084] 상기 식에서, R^1은 C_{2-12} 알케닐기이고, 이의 예는 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 운데세닐기 및 도데세닐기를 포함한다. 이들 중, 비닐기 및 헥세닐기가 바람직하다.

[0085] 상기 식에서, R^2는 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이다. 알킬기의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 및 도데실기를 포함한다. 이들 중, 메틸기가 바람직하다. 아릴기의 예는 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 및 바이페닐기를 포함한다. 이들 중, 페닐기가 바람직하다. 아랄킬기의 예는 페닐메틸기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 및 2-페닐프로필기를 포함한다. 이들 중, 2-페닐에틸기 및 2-페닐프로필기가 바람직하다. 성분(A)에서, 한 분자 내에 적어도 하나의 R^2는 아릴기 또는 아랄킬기이다. 특정 실시형태에서, 분자 내의 R^2의 적어도 10 몰%, 대안적으로 적어도 15 몰%는 아릴기이다.

[0086] 또한, 상기 식에서 "a" 및 "b"는 $1 \leq a+b \leq 2.5$, 바람직하게는 $1.5 \leq a+b \leq 2.2$를 만족하고, $0.001 \leq a/(a+b) \leq 0.2$, 바람직하게는 $0.001 \leq a/(a+b) \leq 0.1$을 만족하는 양수이다.

[0087] 성분(A)는 상기 평균 조성식을 충족시키는 오가노폴리실록산의 한 유형일 수 있거나, 또는 상기 평균 조성식을 충족시키는 오가노폴리실록산의 둘 이상의 유형의 혼합물일 수 있다.

[0088] 25℃에서의 성분(A)의 상태는 제한되지 않으며 바람직하게는 액체이다. 성분(A)의 25℃에서의 점도는 제한되지 않지만; 점도는 바람직하게는 100 내지 1,000,000 mPa·s의 범위이다. 본 명세서에서, 점도는 ASTM D 1084에 따라 B형 점도계를 이용하여 23±2℃에서 측정된 값이라는 사실에 유의한다.

[0089] 성분(B)는 본 발명의 조성물의 경화제이며 (i) 폴리실록산 블록 및 (ii) 유기 블록을 포함하는 폴리실록산 블록 공중합체이다. 폴리실록산 블록(i)은 일반식: $(R^3_2SiO)_n$으로 표시된다.

[0090] 상기 식에서, 각각의 R^3은 독립적으로 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이다. R^3에 대한 이러한 기의 예는 R^2에 대해 상기 기재된 기를 포함한다. 특정 실시형태에서, R^3은 메틸기 또는 페닐기이다.

[0091] 화학식에서, "n"은 약 5 이상, 바람직하게는 약 10 이상의 양수이다. "n"이 상기 하한 이상인 경우, 성분(B)와 성분(A)의 상용성이 증가할 수 있기 때문이다.

[0092] 폴리실록산 블록(i)은 제한되지 않으나, 바람직하게는 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산 블록:

[0093] $[(CH_3)_2SiO]_n$

[0094] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산 블록:

[0095] $[(C_6H_5)_2SiO]_n$

[0096] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산 블록:

[0097] $[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$

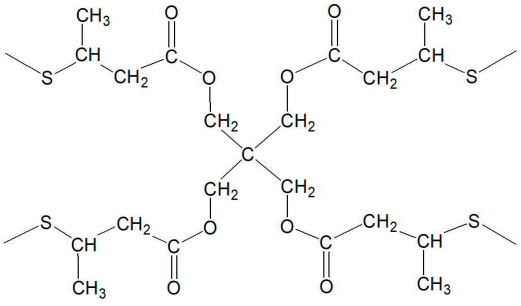
[0098] 및 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다:

[0099] $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$

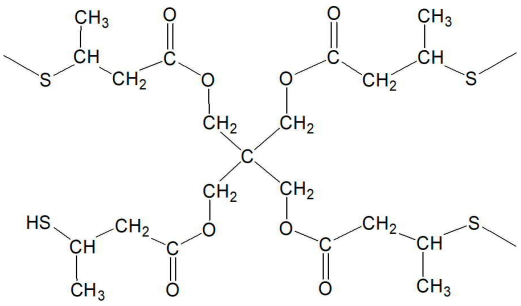
[0100] (상기 식에서, 각각의 "n"은 적어도 5의 양수이고; 각각의 "n1" 및 "n2"는 양수이며, 단, "n1+n2"는 적어도 약 5의 양수임).

[0101] 폴리실록산 블록(i)은 본질적으로 일반식: $(R^3_2SiO)_n$으로 표시되는 폴리실록산 블록을 포함하지만, $R^3_3SiO_{1/2}$, $R^3SiO_{3/2}$ 및 $SiO_{4/2}$와 같은 다른 실록산 단위를 포함할 수 있다.

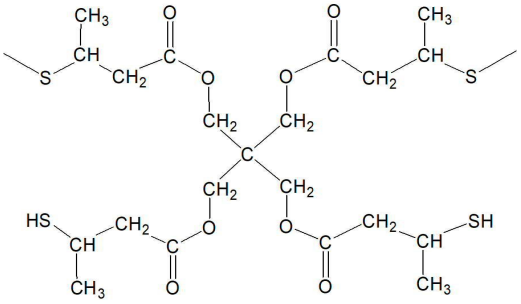
[0102] 유기 블록(ii)은 그 화학 구조에 적어도 3개의 황 원자를 함유하고 규소(Si) 원자를 함유하지 않는다. 유기 블록(ii)은 특별히 제한되지 않으나, 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:

[0103] 

[0104] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:

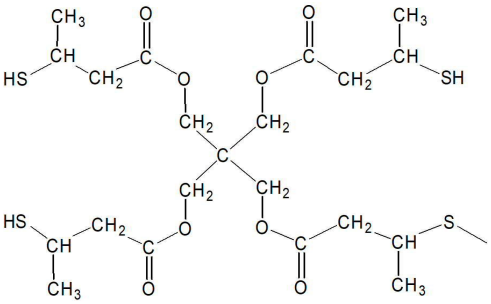
[0105] 

[0106] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



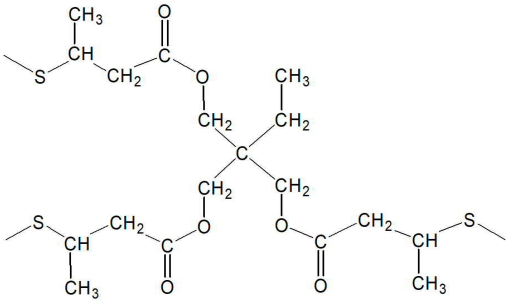
[0107]

[0108] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



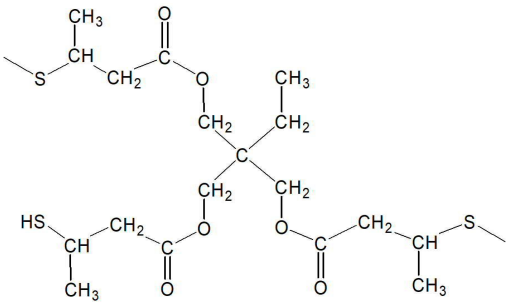
[0109]

[0110] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



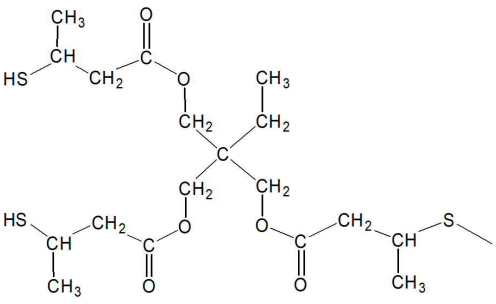
[0111]

[0112] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



[0113]

[0114] 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다:



[0115]

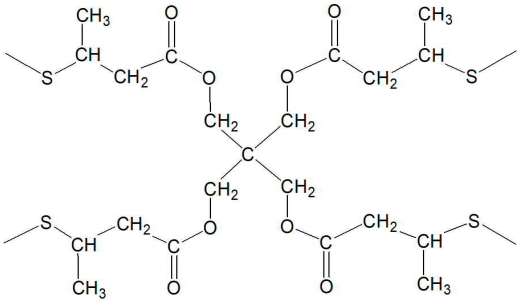
[0116] 폴리실록산 블록(i)은 일반식: (Si)-R^4-(S)으로 표시되는 연결을 통해 유기 블록(ii)에 결합된다.

[0117] 상기 식에서, Si는 폴리실록산 블록(i)의 화학 구조 내의 원자이고, S는 유기 블록(ii)의 화학 구조 내의 원자이다.

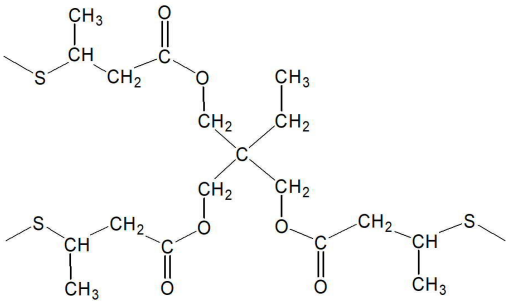
[0118] 상기 화학식에서, R^4는 C_{2-6} 알킬렌기이다. 알케닐기의 예는 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 및 헵테닐기를 포함한다.

[0119] 성분(B)의 폴리실록산 블록(i)의 함량은 제한되지 않지만, 바람직하게는 폴리실록산 블록(i)과 유기 블록(ii)의 합계의 약 60 내지 약 90 질량% 범위이다.

[0120] 성분(B)는 한 분자 내에 적어도 2개의 티올(HS-)기를 갖는다. 성분(B)에 대한 폴리실록산 블록 공중합체의 티올기의 결합 위치는 특별히 제한되지 않고, 이의 예는 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:

[0121] 

[0122] 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록 이외의 유기 블록(ii) 내의 위치를 포함한다:

[0123] 

[0124] 겔 투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 기준으로 성분(B)에 대한 폴리실록산 블록 공중합체의 수평균 분자량(Mn)은 제한되지 않지만, 바람직하게는 약 3,000 내지 약 50,000 범위, 대안적으로 약 4,000 내지 약 10,000 범위이다. 이는 폴리실록산 블록 공중합체의 분자량이 전술한 범위 이내인 경우에 생성되는 실리콘 블록 공중합체가 경화되어 탁월한 인장 강도 및 낮은 모듈러스를 갖는 경화물을 형성하는 것을 촉진할 수 있기 때문이다.

[0125] 성분(B)에 대한 폴리실록산 블록 공중합체를 제조하는 방법은 제한되지 않지만, 바람직하게는

[0126] (B1) 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0127] $R^5(R^3{}_2SiO)_nSiR^3{}_2R^5$

[0128] (상기 식에서, 각각의 R^3은 독립적으로 C_{1-12} 알킬기, C_{6-12} 아릴기, 또는 C_{7-12} 아랄킬기이고; 각각의 R^5는 독립적으로 C_{2-6} 알케닐기이고; "n"은 적어도 약 5의 양수임); 및

[0129] (B2) 한 분자 내에 적어도 3개의 티올기를 갖는 유기 화합물을

[0130] 광개시제(B3)의 존재 하에 자외선 조사에 의해 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법이다.

[0131] 원료(B1)은 제한되지 않으나, 바람직하게는 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0132] $(CH_3)_2(CH_2{=}CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH{=}CH_2)$

[0133] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산으로 이루어지는 군:

[0134] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(C_6H_5)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

[0135] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0136] $(C_6H_5)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(C_6H_5)_2(CH=CH_2)$

[0137] 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산:

[0138] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$

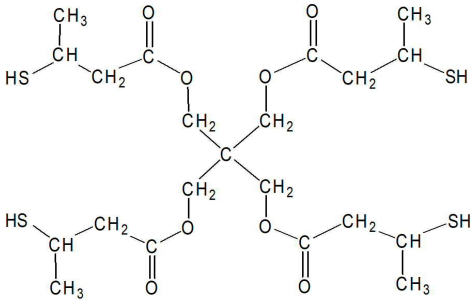
[0139] 및 하기 화학식으로 표시되는 폴리실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다:

[0140] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

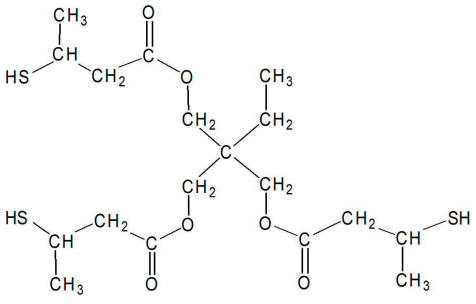
[0141] (상기 식에서, 각각의 "n"은 적어도 약 5의 양수이고; 각각의 "n1" 및 "n2"는 양수이며, 단, "n1+n2"는 적어도 약 5의 양수임).

[0142] 원료(B1)은 바람직하게는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 기준에 따라 약 500 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 갖는다.

[0143] 원료(B2)는 유기 성분이 분자 내에 적어도 3개의 티올기를 갖는 한 제한되지 않지만, 바람직하게는 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물:

[0144] 

[0145] 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다:

[0146] 

[0147] 원료(B2)의 반응량은 제한되지 않지만, 원료(B2) 중 티올기가 원료(B1) 중 총 알케닐기 1몰당 약 2.0 내지 약 10.0몰의 범위, 대안적으로 약 2.5 내지 약 10.0몰의 범위, 또는 대안적으로 약 2.5 내지 약 8.0몰의 범위가 되도록 하는 양인 것이 바람직하다. 이는 원료(B2)의 반응량이 상기 범위 내인 경우 생성되는 폴리실록산 블록 공중합체의 투명성이 증가하기 때문이다.

[0148] 반응은 원료(B3)의 존재 하에 자외선 조사에 의해 개시된다. 원료(B3)는 제한되지 않는다. 원료(B3)의 예는 페논 유형 광개시제, 예컨대 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(IRGACURE 651: BASF 제조), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(DAROCUR 1173: BASF 제조), 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-케톤(IRGACURE 184: BASF 제조), 1-[4-(2-하이드록시에톡시) 페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(IRGACURE 2959: BASF 제조), 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐) 벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온(IRGACURE 127: BASF 제조), 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(IRGACURE 907: BASF 제조), 2-벤질-2-디메틸아미노-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1(IRGACURE 369: BASF 제조), 및 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐) 메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부타논(IRGACURE 379: BASF 제조); 포스핀 유형 광개시제, 예컨대 디페닐(2,4,6-트리메

틸벤조일)포스핀 옥사이드(TPO, BASF 제조), 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스포네이트(TPO-L, BASF 제조), 및 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(IRGACURE 819, BASF 제조); 옥심 에스테르 유형 광개시제, 예컨대 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-, 2-(O-벤조일 옥심)](IRGACURE OXE 01: BASF 제조), 및 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(O-아세틸옥심)(IRGACURE OXE 02: BASF AG 제조); 옥시페닐아세트산 유형 광개시제, 예컨대 옥시페닐아세트산, 2-[2-옥소-2-페닐아세톡시에톡시] 에틸 에스테르 및 옥시페닐아세트산, 2-(2-하이드록시에톡시) 에틸 에스테르의 혼합물(IRGACURE 754: BASF 제조); 페닐글리옥실레이트 유형 광개시제, 예컨대 페닐글리옥실산 메틸 에스테르(DAROCUR MBF: BASF 제조); 벤조에이트 유형 광개시제, 예컨대 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트(DAROCUR EDB: BASF 제조), 및 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트(DAROCUR EHA: BASF 제조); 및 유기 퍼옥사이드 유형 광개시제, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드 및 쿠멘 하이드로퍼옥사이드를 포함한다. 그 중, 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-케톤(IRGACURE 184: BASF 제조), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(IRGACURE 651: BASF 제조), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(DAROCUR 1173: BASF 제조), 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(IRGACURE 819, BASF 제조), 및 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스포네이트(TPO-L, BASF 제조)가 바람직하다. 광개시제(C)는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0149] 원료(B3)의 반응량은 제한되지 않지만, 원료(B1), (B2), 및 (B3)의 합계의 약 0.001 내지 약 1 질량%의 범위, 대안적으로 약 0.005 내지 약 0.1 질량%의 범위, 또는 대안적으로 약 0.005 내지 약 0.1 질량%의 범위인 것이 바람직하다.

[0150] 반응은 자외선 조사에 의해 수행된다. 예를 들어, 저압, 고압 또는 초고압 수은 램프, 금속 할라이드 램프, (펄스) 크세논 램프, 또는 무전극 램프가 UV 램프로서 유용하다. 조사 용량은 바람직하게는 2,000 내지 10,000 mJ/㎠의 범위, 대안적으로 3,000 내지 6,000 mJ/㎠의 범위이다.

[0151] 성분(B)의 함량은 성분(A)의 총 알케닐기 1몰당 성분(B)의 티올기의 양이 0.2 내지 2.0몰의 범위, 또는 선택적으로 0.3 내지 1.6몰의 범위가 되도록 하는 양이다. 이는 성분(B)의 함량이 상기에 기재된 범위 이내인 경우에 생성되는 경화물의 기계적 강도가 증가하기 때문이다.

[0152] 성분(C)는 본 발명의 조성물의 광경화 반응을 개시하기 위한 광개시제이다. 이러한 성분(C)의 예는 원료(B3)에 대해 상기 기재된 광개시제를 포함한다.

[0153] 성분(C)의 함량은 성분(A)와 성분(B)의 총 질량 100 질량부당 0.01 내지 5 질량부의 범위, 선택적으로 0.05 내지 2 질량부의 범위, 또는 선택적으로 0.1 내지 1.5 질량부의 범위이다. 이는 성분(C)의 함량이 상기에 기재된 범위 이내인 경우에 경화가 효율적으로 진행되어 탁월한 내열성 및 내광성을 갖는 경화물을 형성하기 때문이다.

[0154] 성분(D)는 본 발명의 조성물에 요변성 특성을 부여하기 위한 무기 충전제이다. 충전제의 예는 미세하게 분할된 처리된 또는 미처리된 침전된 또는 흄드 실리카; 및 금속 산화물, 예컨대 흄드 또는 침전된 이산화티타늄, 산화세륨, 산화마그네슘, 산화아연 및 산화철을 포함한다.

[0155] 성분(D)의 함량은 성분(A)와 성분(B)의 총 질량 100 질량부당 약 0.01 내지 약 40 질량부, 대안적으로 약 0.05 내지 약 30 질량부, 대안적으로 약 0.05 내지 약 20 질량부이다. 이는 성분(D)의 함량이 전술한 범위의 하한 이상이면 조성물의 점도가 감소될 수 있고, 성분(D)의 함량이 전술한 범위의 상한 이하이면 조성물의 투명성이 개선될 수 있기 때문이다.

[0156] 본 발명의 조성물은 상기에 기재된 성분(A) 내지 성분(D)를 포함하지만; 본 발명의 조성물의 경화물에 내열성을 부여하기 위해, 바람직하게는 머캡토-함유 유기 화합물 및 힌더드 페놀 화합물이 함유된다.

[0157] 이러한 머캡토-함유 유기 화합물의 예는 o-, m-, 또는 p-자일렌디티올, 에틸렌글리콜 비스티오글리콜레이트, 부탄디올 비스티오글리콜레이트, 헥산디올 비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜 비스(3-티오프로피오네이트), 부탄디올 비스(3-티오프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-티오프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-티오프로피오네이트), 트리하이드록시에틸 트리이소시아누르산 트리스(3-티오프로피오네이트), 및 머캡토기로 치환된 오가노폴리실록산을 포함한다. 머캡토-함유 유기 화합물의 함량은 제한되지 않으나; 함량은 바람직하게는 성분(A) 100 질량부당 0.001 내지 1 질량부의 범위, 바람직하게는 0.003 내지 0.5 질량부의 범위이다.

[0158] 이러한 힌더드 페놀 화합물의 예는 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,4-디메틸-6-(1-메틸펜타데실)페놀, 디에틸[{3,5-비스(1,1-디-

tert-부틸-4-하이드록시페닐)메틸}포스포네이트, 3 3',3",5,5',5"-헥산-tert-부틸-4-a,a',a"-(메시틸렌-2,4,6-톨릴)트리-p-크레졸, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-하이드록시-m-톨릴)프로피오네이트], 및 헥사메틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]를 포함한다. 힌더드 페놀 화합물의 함량은 제한되지 않으나; 함량은 바람직하게는 성분(A) 100 질량부당 0.001 내지 1 질량부의 범위, 바람직하게는 0.003 내지 0.5 질량부의 범위이다.

[0159] 본 발명의 조성물은 본 발명의 조성물의 차광 조건에서의 저장 안정성을 향상시키기 위해, 선택적인 성분, 바람직하게는 라디칼 제거제(radical scavenger)를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 라디칼 제거제의 예는 힌더드 아민, 예컨대 N,N',N",N"'-테트라키스(4,6-비스(부틸-(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노)-트리아진-2-일)-4,7-디아자데칸-1,10-디아민, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]메틸]부틸말로네이트, 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 및 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온; 퀴논 또는 페놀, 예컨대 메틸하이드로퀴논, 1,4-나프토퀴논, 4-메톡시나프톨, tert-부틸하이드로퀴논, 벤조퀴논, 피로갈롤, 및 페노티아진을 포함한다. 라디칼 제거제의 함량은 제한되지 않지만; 함량은 바람직하게는 성분(A) 100 질량부당 0.0001 내지 1 질량부, 임의적으로 0.0001 내지 0.1 질량부, 또는 임의적으로 0.0001 내지 0.05 질량부의 범위이다.

[0160] 본 발명의 조성물은 본 발명의 조성물의 접착 특성을 향상시키기 위해 선택적인 성분, 바람직하게는 접착 촉진제를 추가로 함유할 수 있다. 접착 촉진제의 예는 에폭시기-함유 알콕시실란, 예컨대 3-글리시독시트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 및 4-옥시실라닐부틸트리메톡시실란; 아크릴기-함유 알콕시실란, 예컨대 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 및 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란; 아미노기-함유 알콕시실란, 예컨대 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란 및 N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란; 및 상기 에폭시기-함유 알콕시실란과 상기 아미노기-함유 알콕시실란의 반응 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 특정 실시형태에서, 접착 촉진제는 상기 에폭시기-함유 알콕시실란과 상기 아미노기-함유 알콕시실란의 반응 혼합물을 포함하거나 또는 그로부터 선택된다. 접착 촉진제의 함량은 경화 동안 조성물이 접촉하는 유기 수지에 충분한 접착력을 부여할 수 있는 양이라면 제한되지 않는다. 다양한 실시형태에서, 접착 촉진제의 함량은 성분(A)의 100 질량부에 대해 약 0.01 내지 약 10 질량부의 범위 또는 선택적으로 약 0.01 내지 약 5 질량부의 범위이다.

[0161] 본 발명의 조성물의 25℃에서의 점도는 제한되지 않지만; 점도는 바람직하게는 100 내지 100,000 mPa·s 범위, 선택적으로 200 내지 100,000 mPa·s 범위, 또는 선택적으로 1,000 내지 50,000 mPa·s 범위이다. 이는 본 조성물의 점도가 상기에 기재된 범위의 하한 이상인 경우에 높은 기계적 강도를 갖는 경화물이 수득될 수 있기 때문이다. 한편, 점도가 전술된 범위의 상한 이하이면, 생성되는 조성물의 우수한 코팅성/작업성이 달성된다.

[0162] <경화물>

[0163] 본 발명의 경화물은 상기에 기재된 광경화성 실리콘 조성물에 광을 조사함으로써 수득된다. 본 발명의 조성물을 경화시키는 데 사용되는 광의 예는 자외광 및 가시광을 포함하지만; 250 내지 500 nm 범위의 파장을 갖는 광이 바람직하다. 이는 우수한 경화성이 달성되고 경화물이 광에 의해 분해되지 않기 때문이다. 자외선 경화는 자외선 조사에 의해 수행된다. 예를 들어, 저압, 고압 또는 초고압 수은 램프, 금속 할라이드 램프, (펄스) 크세논 램프, 또는 무전극 램프가 UV 램프로서 유용하다. 조사 용량은 바람직하게는 5 내지 6,000 mJ/㎠의 범위, 또는 선택적으로 10 내지 4,000 mJ/㎠ 범위이다.

[0164] 경화물은 통상적으로 광학적으로 투명하다. 이는 경화물이 바람직하게는 광학 장치 또는 이미지 디스플레이에 사용되는 경우, 고성능을 위해 광학 투명성이 요구되기 때문이다. 경화물의 형태는 제한되지 않으며 시트, 필름, 또는 블록 형태일 수 있다. 경화물은 다양한 기재와 조합될 수 있다. 경화물은 통상적으로 동일하거나 상이한 기재들 사이에, 특히 광학 장치에서 동일하거나 상이한 기재들 사이에 적층된다.

[0165] 경화물의 상태는 제한되지 않지만, 바람직하게는 엘라스토머 또는 겔이다. 경도는 바람직하게는 쇼어 OO 경도로 10 내지 80의 범위, 또는 선택적으로 10 내지 70의 범위이다. 이는 경화 생성물이 상기에 기재된 범위 내에 있을 때, 변형에 대한 우수한 응집 강도 및 재료 파단에 대한 우수한 유연성이 수득되기 때문이다. 본 명세서에서, 쇼어 OO 경도는 23±2℃에서 ASTM D 2240에 따라 타입 OO 경도를 사용하여 측정된 값임을 유의한다.

[0166] [실시예]

[0167] 본 발명의 광경화성 실리콘 조성물 및 경화물을 이제 실시예 및 비교예를 사용하여 상세하게 설명할 것이다. 식에서, "Me", "Ph", 및 "Vi"는 각각 메틸기, 페닐기, 및 비닐기를 나타냄에 유의한다. 광경화성 실리콘 조성물 및 이의 경화물의 특성을 하기와 같이 측정하였다.

[0168] <굴절률>

[0169] 아베 굴절계(광원 파장: 589 nm)를 사용하여 25℃에서의 굴절률을 측정하였다.

[0170] <점도>

[0171] ASTM D 1084 "접착제의 점도에 대한 표준 시험 방법"(Standard Test Methods for Viscosity of Adhesive)에 따라 타입 B 점도계(0.5 또는 5 rpm에서 스핀들 #52를 사용하는 브룩필드(Brookfield) HA 타입 회전 점도계)를 사용하여 23±2℃에서의 점도를 측정하였다.

[0172] <수평균 분자량(Mn)>

[0173] 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 폴리실록산 블록 공중합체의 수평균 분자량(Mn)을 측정하고, 표준 폴리스티렌의 수평균 분자량으로 환산하였다.

[0174] <요변성 특성>

[0175] 25±2℃에서의 점도는 타입 B 점도계(0.5 rpm에서 스핀들 #52를 사용하는 브룩필드 HA 타입 회전 점도계)를 사용하여 측정하였고, 25±2℃에서의 점도는 타입 B 점도계(5 rpm에서 스핀들 #52를 사용하는 브룩필드 HA 타입 회전 점도계)를 사용하여 측정하였다.

[0176] <외관>

[0177] 광경화성 실리콘 조성물을 제조한 후에 그의 외관을 시각적으로 관찰하였다.

[0178] <경화성>

[0179] 유리 상에 두께 2 mm Teflon® 지그를 준비하였다. 그리고 이어서 UV에 노출시켰다. UV 경화 후, 핑거 테스트를 실시하였다. 경화성 실리콘 조성물의 경화성을 다음과 같이 평가하였다.

[0180] ○: 경화됨

[0181] X: 경화되지 않음

[0182] <경도>

[0183] 광경화성 실리콘 조성물을 미리 결정된 형상의 함입부를 갖는 몰드에 부었고, 자외선을 누적 조사량이 4,000 mJ/㎠가 되도록 금속 할라이드 램프 또는 LED 램프로 상측 액체 표면으로부터 조사하였다. 수득된 경화물의 경도를 ASTM 2240-00에 명시된 방법에 따라 타입 OO 경도계에 의해 측정하였다.

[0184] <투과율>

[0185] 상기에 기재된 바와 같이 경화된 2 mm 두께를 갖는 판형 경화물의 투과율을 ASTM D 1003(UV-가시광 분광계)에 명시된 방법에 의해 측정하였다.

[0186] <참고예 1 내지 11>

[0187] 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 교반기가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 표 1에 기재된 질량%의 폴리실록산(B1), 유기 화합물(B2) 및 광개시제(B3)를 로딩하였다. 혼합물을 자외광을 사용하여 5,000 mJ/㎠의 UV 조도로 조사하였다. 조사 후, 반응 혼합물을 적외선 분광광도계, 및 ^{13}C-핵 자기 공명 스펙트럼 분석에 의해 분석하였다. 반응 혼합물에서 Si-CH=CH_2의 부재는 적외선 분광광도계를 사용하여 확인하였다. 그리고 ^{13}C-핵 자기 공명 스펙트럼 분석을 이용하여 반응 혼합물에서 (Si)-C_2H_4-(S)의 형성을 확인하였다. NMR 분석 결과, 반응 혼합물은 폴리실록산 블록과 유기 화합물 블록을 포함하고 분자당 적어도 2개의 티올기를 갖는 폴리실록산 블록 공중합체였음을 알 수 있었다. 결과는 표 1에 제공되어 있다. 표 1의 SH/Vi 비는 폴리실록산(B1)의 비닐기 1몰당 유기 화합물(B2)의 티올(HS-)기의 몰수의 비를 나타낸다.

[0188] 원료(B1)로서 하기 폴리실록산을 사용하였다.

[0189] (i): 3600의 수평균 분자량 및 1.41의 굴절률을 갖고 하기 화학식으로 표시되는 디메틸폴리실록산:

[0190] $Me_2ViSiO(Me_2SiO)_{46}SiMe_2Vi$

[0191] (ii): 1330의 수평균 분자량 및 1.46의 굴절률을 갖고 하기 화학식으로 표시되는 디메틸폴리실록산:

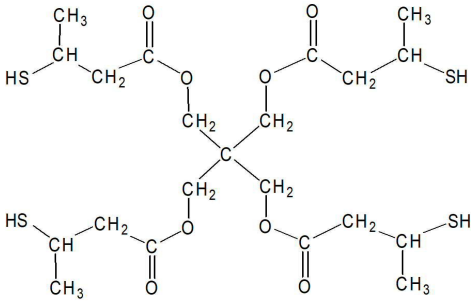
[0192] $Ph_2ViSiO(Me_2SiO)_{12}SiPh_2Vi$

[0193] (iii): 3590의 수평균 분자량 및 1.53의 굴절률을 갖고 하기 화학식으로 표시되는 메틸페닐폴리실록산:

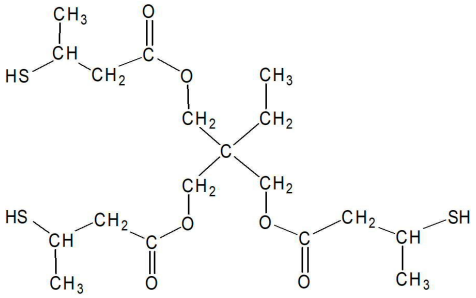
[0194] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{25}SiMe_2Vi$

[0195] 원료(B2)로서 하기 유기 화합물을 사용하였다.

[0196] (iv): 545의 분자량, 1.52의 굴절률을 갖고 하기 화학식으로 표시되는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캡토부티레이트):

[0197] 

[0198] (v): 399의 분자량, 1.52의 굴절률을 갖고 하기 화학식으로 표시되는 트리메틸올프로판 트리스(3-머캡토프로피오네이트):

[0199] 

[0200] 원료(B3)로서 하기 광개시제를 사용하였다.

[0201] (vi): 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-케톤

[0202] (vii): 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온

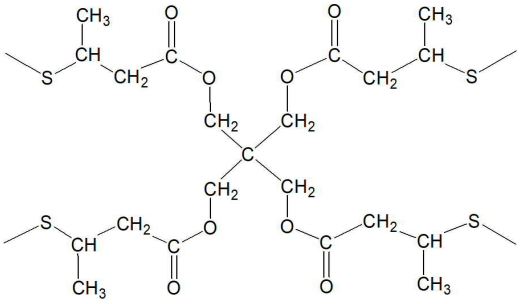
[0203] (viii): 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온

[0204] (ix) : 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드

[0205] (x): 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스포네이트

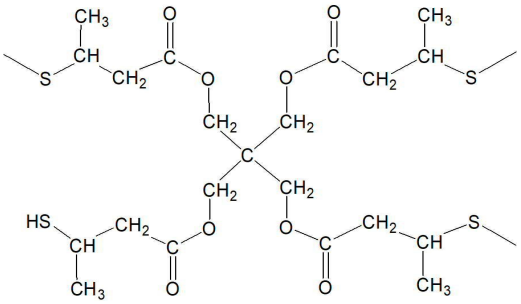
[0206] 표 1에서 D, D^{Ph} 및 D^{Ph2}는 각각 $(CH_3)_2SiO$ 단위, $(CH_3)(C_6H_5)SiO$ 단위 및 $(C_6H_5)_2SiO$ 단위를 나타낸다.

[0207] 표 1에서, PE는 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



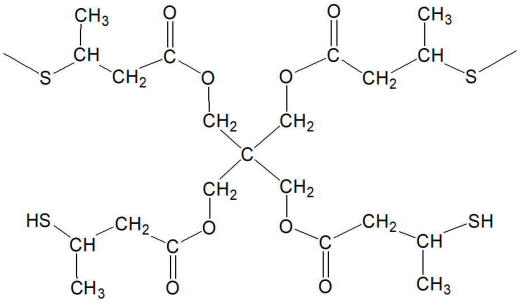
[0208]

[0209] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



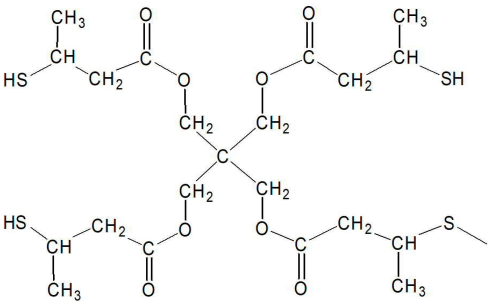
[0210]

[0211] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:



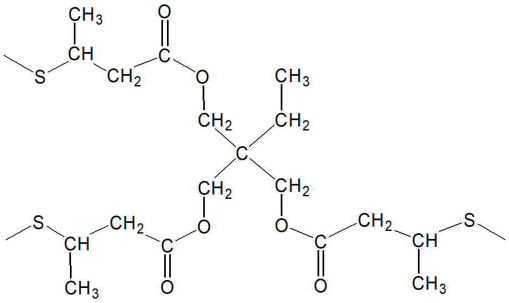
[0212]

[0213] 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록의 혼합물을 나타낸다:



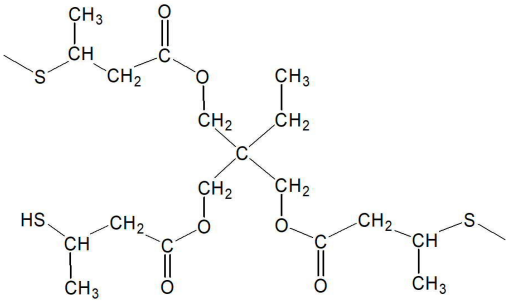
[0214]

[0215] 표 1에서, TMMP는 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:

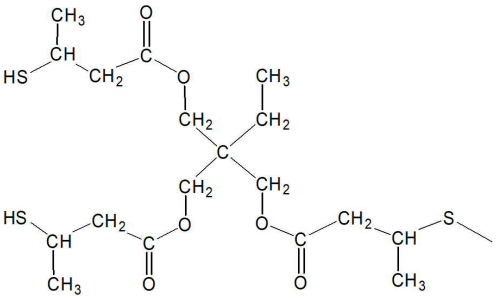


[0216]

[0217] 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록:

[0218] 

[0219] 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 블록의 혼합물을 나타낸다:

[0220] 

[0221] [표 1]

		참고예							
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
(B1)	**(i)**	-	5.00	11.00	15.00	60.00	11.00	11.00	11.00
	(ii)	63.34	59.47	54.84	51.76	17.06	54.84	54.84	54.84
	(iii)	-	-	-	-	-	-	-	-
(B2)	**(iv)**	36.61	35.48	34.11	33.19	22.89	34.11	34.11	34.11
	(v)	-	-	-	-	-	-	-	-
(B3)	**(vi)**	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	(vii)	-	-	-	-	-	0.05	-	-
	(viii)	-	-	-	-	-	-	0.05	-
	(ix)	-	-	-	-	-	-	-	0.05
	(x)	-	-	-	-	-	-	-	-
SH/Vi 비		2.81	2.81	2.81	2.81	2.84	2.81	2.81	2.81
폴리실록산 블록		D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}
유기 블록		PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
굴절률		1.50	1.49	1.48	1.47	1.45	1.48	1.48	1.48
Mn		ND	ND	9,800	ND	ND	ND	ND	ND
외관		투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명

[0222]

[0223] [표 1]

(계속)

		참고예		
		9	10	11
(B1)	(i)	11.00	11.00	-
	(ii)	54.84	54.84	-
	(iii)	-	-	63.34
(B2)	(iv)	34.11	-	36.61
	(v)	-	34.11	-
(B3)	(vi)	-	0.05	0.05
	(vii)	-	-	-
	(viii)	-	-	-
	(ix)	-	-	-
	(x)	0.05	-	-
SH/Vi 비		2.81	2.89	7.59
폴리실록산 블록		D_{46}^{+} D_{12}	D_{46}^{+} D_{12}	D^{Ph}_{25}
유기 블록		PE	TMMP	PE
굴절률		1.48	1.48	1.53
Mn		9,800	ND	ND
외관		투명	투명	투명

[0224]

[0225] <실시예 1 내지 실시예 10 및 비교예 1>

[0226] 표 2에 나타낸 조성(질량부)을 사용하여 하기 성분들로부터 플레니터리 원심 진공 믹서(Thinky 믹서)에 의해 광경화성 실리콘 조성물을 제조하였다. 실시예 1 내지 10과 비교예 1의 광경화성 실리콘 조성물은 성분(A)의 총 비닐기 1몰에 대하여 성분(B)의 티올기 0.8몰을 제공하도록 제조되었다는 점에 유의한다. 이러한 광경화성 실리콘 조성물 및 이의 경화물의 특성이 표 2에 나타나 있다.

[0227] 성분(A)로서 하기 오가노폴리실록산을 사용하였다.

[0228] (a1): 15040의 수평균 분자량 및 1.48의 굴절률을 갖고 하기 화학식으로 표시되는 디메틸실록산 및 디페닐실록산의 공중합체:

[0229] $Me_2ViSiO(Me_2SiO)_{120}(Ph_2SiO)_{30}SiMe_2Vi$

[0230] (평균 조성식: $Vi_{0.01}Me_{1.61}Ph_{0.39}SiO_{0.99}$)

[0231] (a2): 3590의 수평균 분자량 및 1.53의 굴절률을 갖고 하기 화학식으로 표시되는 메틸페닐폴리실록산:

[0232] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{25}SiMe_2Vi$

[0233] (평균 조성식: $Vi_{0.07}Me_{1.07}Ph_{0.93}SiO_{0.96}$)

[0234] 성분(B)로서 하기 유기 화합물을 사용하였다.

[0235] (b1): 참고예 3에 의해 제조된 폴리실록산 블록 공중합체

[0236] (b2): 참고예 10에 의해 제조된 폴리실록산 블록 공중합체

[0237] 성분(B)의 비교로서 하기 유기 화합물을 사용하였다.

[0238] (b3): 성분(i), 성분(ii) 및 성분(iv)의 질량비 11:55:34의 혼합물

[0239] 성분(C)로서 하기 광개시제를 사용하였다.

[0240] (c1): 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-케톤

[0241] 성분(D)로서 하기 충전제를 사용하였다.

[0242] (d1): 230 m^2/g의 BET 비표면적을 갖는 소수성 흄드 실리카.

[0243] (d2): 100 m^2/g의 BET 비표면적을 갖는 소수성 흄드 실리카.

[0244] [표 2]

[0245]

			실시예					
			1	2	3	4	5	6
광경화성 실리콘 조성물의 조성 (질량부)	(A)	(a1)	90	90	10	10	90	90
		(a2)	-	-	-	-	-	-
	(B)	(b1)	10	10	90	90	-	-
		(b2)	-	-	-	-	10	10
		(b3)	-	-	-	-	-	-
	(C)	(c1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(D)	(d1)	0.1	15	0.1	15	0.1	15
		(d2)	-	-	-	-	-	-
틱소 비			1.03	5.23	1.11	5.52	1.1	4.69
굴절률			1.480	1.480	1.480	1.481	1.492	1.492
외관			투명	투명	투명	투명	투명	투명
경화성			○	○	○	○	○	○
경도			15	60	35	65	15	60
투과율			99.8	97.3	99.8	97.2	81.0	78.6

[0246] [표 2]

(계속)

			실시예				비교예	
			7	8	9	10	1	2
광경화성 실리콘 조성물의 조성 (질량부)	(A)	(a1)	10	10	90	10	90	-
		(a2)	-	-	-	-	-	90
	(B)	(b1)	-	-	10	90	-	-
		(b2)	90	90	-	-	-	-
		(b3)	-	-	-	-	10	10
	(C)	(c1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(D)	(d1)	0.1	15	-	-	-	-
		(d2)	-	-	15	15	0.1	0.1
틱소 비			1.04	2.83	4.08	4.83	1.04	1.03
굴절률			1.502	1.502	1.480	1.481	1.491	1.534
외관			투명	투명	투명	투명	흐림	흐림
경화성			○	○	○	○	○	○
경도			35	65	60	70	NA	NA
투과율			78.2	76.0	86.0	85.9	73.9	71.9

[0247]

산업상 이용가능성

[0249] 본 발명의 조성물은 투명성을 손상시키지 않으면서 우수한 요변성 특성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 조성물은 광학 소자 및 이미지 디스플레이 장치의 각종 포팅제, 밀봉제 및 접착제로서 유용하다.