 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0112148 (43) 공개일자 2010년10월18일
(51) Int. Cl. <i>C09J 4/02</i> (2006.01) <i>C09J 11/02</i> (2006.01) <i>C03C 17/32</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-7016826 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월29일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2010년07월27일 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/088387 (87) 국제공개번호 WO 2009/086491 국제공개일자 2009년07월09일 (30) 우선권주장 61/009,406 2007년12월28일 미국(US)	(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캠파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007 (72) 발명자 헬드, 로버트, 폴 미국 19713 델라웨어주 네워크 더글라스 디. 엘리 드라이브 449 파라, 하싼, 모하메드 미국 91765 캘리포니아주 다이아몬드 바 골드 러 쉬 드라이브 23726 (74) 대리인 양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 화학선 경화성 접착제 조성물

(57) 요약

고도의 접착 강도 및 광학 투명성을 가지고, 경화된 상태에서는 재가공성이며 글로우 마크 및 폴링 효과를 나타내는 경향이 적은 광경화성 접착제 조성물이 본 명세서에 개시된다. 조성물은 사슬 전달제, 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트 단량체 및 광개시제를 포함한다. 조성물은 선택적으로 광안정제를 포함할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- b) 1작용성 단량체;
- c) 광개시제;
- d) 가소제; 및
- e) 사슬 전달제를 포함하는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 2

- a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- b) 페녹시에틸 아크릴레이트 및 트라이메틸올프로판 포르말 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1작용성 단량체;
- c) 광개시제;
- d) 가소제; 및
- e) 사슬전달제를 포함하는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 3

- a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- b) 1작용성 단량체;
- c) 2작용성 알파-하이드록시 케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤, 및 2,4,6-트라이메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 광개시제;
- d) 가소제; 및
- e) 사슬 전달제를 포함하는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 4

- a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- b) 1작용성 단량체;
- c) 광개시제;
- d) 가소제; 및
- e) 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 2-메르캅토헨조티아졸, 2-메르캅토헨족사졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, N-페닐글리신, 1,1-다이메틸-3,5-다이케토사이클로헥산, 2-메르캅토헨즈이미다졸, 펜타에리트리톨 테트라키스(메르캅토아세테이트), 4-아세트아미도티오펜올, 메르캅토석신산, 도데칸티올, 및 베타-메르캅토에탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 전달제를 포함하는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 5

- a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- b) 1작용성 단량체;
- c) 광개시제;
- d) 가소제; 및

e) 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)를 포함하는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 6

- a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- b) 1작용성 단량체;
- c) 광개시제;
- d) 다이부톡시에톡시에틸 아디페이트 및 다이부톡시에톡시에틸 포르말로 이루어진 군으로부터 선택된 가소제; 및
- e) 사슬 전달제를 포함하는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 재가공성(reworkable)인 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학선 경화된 상태이고 유리판을 LCD의 전면 편광기에 접합하는 데 사용되는 경우 글로우 마크 시험(glow mark test)에서 2 이하의 글로우 마크 시험 등급을 나타내는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학선 경화된 상태이고 유리판을 LCD의 전면 편광기에 접합하는 데 사용되는 경우 풀링 시험(pooling test)에서 1 이하의 풀링 시험 등급을 나타내는 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제의 수준은 적어도 10 중량%인 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 가소제의 수준은 10 중량% 내지 약 40 중량%의 범위인 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체의 수준은 적어도 10 중량%인 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 단량체의 수준은 10 중량% 내지 약 40 중량%의 범위인 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 사슬 전달제의 수준은 약 4 중량% 내지 약 8 중량%의 범위인 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 광개시제의 수준은 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%의 범위인 화학선 경화성 접착제 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 경화시 0.35 MPa 미만의 모듈러스를 나타내는 화학선 경화성 접착제 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학선 경화성 (광경화성) 접착제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 시장에서, 액정 디스플레이(LCD)와 같은 평판 디스플레이는 종종 특수 필름에 의해 향상된다. 필름은 가요성이거나 강성일 수 있다. 그러한 필름은 광학 성능을 최적화하도록, 예를 들어 평판 디스플레이의 콘트라스트(contrast)를 보게 하고, 휘도를 증가시키고, 눈부심을 제거하고, 색상을 향상시키며, 선명도를 향상시키도록 설계된다. 필름은 전형적으로 디스플레이의 뷰잉 측(viewing side)에 적용된다. 적용 방법은 디스플레이에 직접 접합하는 것이 용이하도록 광학적으로 투명한 감압 접착제를 사용하는 것을 포함한다.

[0003] 경화성 접착제 (예를 들어, 열 또는 광 경화됨)는 기재가 실질적인 영속성 및 고강도 접착성을 요구하는 경우에 사용되어 왔다. 그러나, 통상적인 경화성 접착제는 전형적으로 테이프와 같이 적용하기에 용이하지 않다. 베이스 재료에 대한 필름의 적용을 위한 접착제 재료가 미국 특허 제6,139,953호에 기재되어 있다. 광학 제품 응용(예를 들어, 글레이징(glazing))을 위해서는, 경화성 접착제가 광학적으로 투명하고 강하게 접착된 라미네이트(예를 들어, 층상 기재)를 제공할 수 있기 때문에 바람직하였다.

[0004] 강도 및 적용 용이성 둘 모두를 달성하기 위하여, 광학 응용에 사용될 수 있는 혼성 조성물이 개발되었다. 예를 들어, 광 경화성, 폴리에스테르계 접착제가 플라스틱 글레이징 응용에 사용되었다. 디지털 비디오 디스크(DVD 또는 광학 디스크) 접합 및 음극선관(CRT) 응용에 있어서는, 액체 접착제 제형이 사용되었다. 역반사 용품을 제조하는 데 있어서의 비드 접합(bead bonding)을 위해서는, 경화성 중합체 네트워크가 제안되었다.

[0005] 그러나, 많은 광학 기재/라미네이트에 요구되는 기준이 단지 강도 및 적용만은 아니다. 소정 광학 제품은 가혹한 환경 조건, 예를 들어, 열, UV (태양) 광, 물 등에 노출된다. 예를 들어, 자동차 방풍 유리(windshield)는 일반적으로 모든 유형의 기후를 겪게 되는 실외 조건에 존재한다. 이러한 방풍유리는 전형적으로 다층 광학 필름(MLOF) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.))으로부터 제조된 태양광 또는 적외선(IR) 반사 필름에 접착된, 아크릴 또는 폴리카르보네이트와 같은 기재를 포함한다. 층들 사이의 접착성이 손상되거나 나빠지는 경우에 재료는 광학적으로 차단될 수 있다.

[0006] 낮은 세기의 자외선 ("UV") 광을 사용하는 유리 접합용 광 경화성 액체 아크릴 에스테르 접착제가 알려져 있다. 이러한 접착제는 높은 세기의 UV 광이 이용불가능하거나 실행불가능한 유리 어셈블리 및 수선 응용을 위해 유용하다.

[0007] UV/전자 빔 ("EB") 경화성 인쇄 잉크 등에 사용하기 위한 다수의 신속 경화성 저-황변(low-yellowing) 아크릴레이트 작용성 올리고머 제품이 알려져 있다. 그러나, 이러한 제품은 전형적으로 유리에 대한 접착 강도가 불량하다.

[0008] 유리 접합에 적합한 실용적인 상업적 UV/가시광선 경화성 접착제는 몇몇 중요한 특성 - 예를 들어, 우수한 접착 강도, 신속한 무점착(tack-free) 시간, 광학 투명성 및 감소된 황변을 갖는 것이 바람직하며 흔히 필수적이다. 디스플레이 응용에 사용하는 것을 목표로 하는 광학 접착제(경화된 상태의)에서 크게 바람직한 추가적인 중요한 특성은 접착제를 사용하여 접합된 제품에 있어서의 재가공성(reworkability), 그리고 바람직하지 않은 풀링(pooling)과 글로우 마크(glow mark)를 나타내는 경향이 낮은 것을 포함한다. 현재의 구매가능한 접착제는 하나 이상의 이러한 중요한 특성과 관련하여 결점을 갖는다. 본 발명은 이러한 요구/필요를 달성하기 위한 해결책을 제공한다.

발명의 내용

[0009] 실시 형태에서, 본 발명은:

[0010] a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;

[0011] b) 1작용성 단량체;

[0012] c) 광개시제;

[0013] d) 가소제; 및

[0014] e) 사슬 전달제를 포함하는, 화학선 경화성 접착제 조성물이다.

[0015] 다른 실시 형태에서, 본 발명은:

- [0016] a) 복수의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- [0017] b) 페녹시에틸 아크릴레이트 및 트라이메틸올프로판 포르말 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1작용성 단량체;
- [0018] c) 광개시제;
- [0019] d) 가소제; 및
- [0020] e) 사슬 전달제를 포함하는, 화학선 경화성 접착제 조성물이다.
- [0021] 다른 실시 형태에서, 본 발명은
- [0022] a) 복수의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- [0023] b) 1작용성 단량체;
- [0024] c) 2작용성 알파-하이드록시 케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤, 및 2,4,6-트라이메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 광개시제;
- [0025] d) 가소제; 및
- [0026] e) 사슬 전달제를 포함하는, 화학선 경화성 접착제 조성물이다.
- [0027] 다른 실시 형태에서, 본 발명은:
- [0028] a) 복수의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- [0029] b) 1작용성 단량체;
- [0030] c) 광개시제;
- [0031] d) 가소제; 및
- [0032] e) 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤족사졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올; N-페닐글리신, 1,1-다이메틸-3,5-다이케토사이클로헥산, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 펜타에리트리톨 테트라키스 (메르캅토아세테이트), 4-아세트아미도티오펜올, 메르캅토 석신산, 도데칸티올, 및 베타메르캅토에탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 전달제를 포함하는, 화학선 경화성 접착제 조성물이다.
- [0033] 다른 실시 형태에서, 본 발명은:
- [0034] a) 복수의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- [0035] b) 1작용성 단량체;
- [0036] c) 광개시제;
- [0037] d) 가소제; 및
- [0038] e) 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)를 포함하는, 화학선 경화성 접착제 조성물이다.
- [0039] 다른 실시 형태에서, 본 발명은:
- [0040] a) 복수의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;
- [0041] b) 1작용성 단량체;
- [0042] c) 광개시제;
- [0043] d) 다이부톡시에톡시에틸 아디페이트 및 다이부톡시에톡시에틸 포르말로 이루어진 군으로부터 선택된 가소제; 및
- [0044] e) 사슬 전달제를 포함하는, 화학선 경화성 접착제 조성물이다.
- [0045] 용어의 해설
- [0046] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는"이라는

용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나, 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B 둘 모두가 참 (또는 존재함).

[0047] 또한, 부정 관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 발명의 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 이용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.

[0048] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 이하에 기재된다. 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다. 추가적으로, 재료, 방법, 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 다양한 실시 형태에서, 본 발명은

[0050] a) 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트;

[0051] b) 1작용성 단량체;

[0052] c) 광개시제;

[0053] d) 가소제; 및

[0054] e) 사슬 전달제를 포함하는, 화학선 경화성 접착제 조성물이다.

[0055] 본 명세서에 나타난 모든 중량 퍼센트는 총 조성을 기준으로 하며, 모든 범위는 그 안에 속하는 임의의 범위 또는 값을 포함한다.

[0056] 사슬 전달제는 약 4 내지 10 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 9 중량% 범위의 양으로 접착제 조성물 중에 존재할 수 있다. 사슬 전달제의 수준이 약 4 중량% 미만인 경우, 경화시 접착제가 너무 딱딱해질 것이며, 모듈러스(modulus)가 너무 높을 것이므로, 이러한 조성물의 접착제가 LCD 디스플레이에 이용되는 경우 LCD 디스플레이에서 바람직하지 못한 풀링 및 "할로"효과(예를 들어, 글로우 마크)가 생성되기 쉬울 것이다. 사슬 전달제의 수준이 약 10 중량%를 초과하는 경우, 경화시 접착제는 디스플레이 응용에 적합한 충분한 강도가 없을 것이다.

[0057] 실시 형태에서, 사슬 전달제는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) (PETAMAP), 2-메르캅토펜조티아졸 (2-MBT), 2-메르캅토펜족사졸 (2-MBO), 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올 (MMT); N-페닐글리신, 1,1 -다이메틸-3,5-다이케토사이클로헥산, 2-메르캅토펜즈이미다졸, 펜타에리트리톨 테트라키스 (메르캅토아세테이트), 4-아세트아미도티오펜올, 메르캅토석신산, 도데칸티올, 및 베타-메르캅토에탄올로부터 선택될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 사슬 전달제는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) (PETAMAP), 2-메르캅토펜조티아졸 (2-MBT), 2-메르캅토펜족사졸 (2-MBO), 및 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올 (MMT)로부터 선택될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 사슬 전달제는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) (PETAMAP)이다. 또 다른 실시 형태에서, 사슬 전달제는 임의의 특정 화합물로 한정되지 않으며, 사슬 전달제는 임의의 상기에 언급된 화합물일 수 있거나 또는 사슬 전달제는 사브롬화탄소, 다이메틸아닐린, 에탄티올, 부탄티올, t-부틸 메르캅탄, 티오펜올, 및 에틸 메르캅토아세테이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는 다른 화합물일 수 있다.

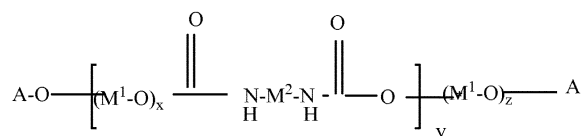
[0058] 본 발명의 조성물은 복수의 에틸렌계 불포화기를 갖는 광중합성 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 우레탄 (메트)아크릴레이트는 우레탄 아크릴레이트 또는 우레탄 메타크릴레이트 중 어느 하나일 수 있으며 바람직하게는 우레탄 아크릴레이트이다. 실시 형태에서, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 지방족 우레탄 다이아크릴레이트이다. 우레탄 (메트)아크릴레이트는 총 조성을 기준으로 약 30 내지 60 중량%의 범위로 조성물 중에 존재한다. 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수준이 약 60 중량%를 초과하는 경우에는, 조성물의 용액 점도가 너무 높고,

결과적으로, 조성물이 광경화 전에 필수적인 탈기(degassing)를 허용하지 않는다. 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수준이 약 30 중량% 미만인 경우에는, 용액 점도가 너무 낮고, 결과적으로, 경화된 접착제가 건조하며/경질이고, 접착성 또는 가요성이 아니다. 경화된 접착제에서의 이러한 특성은 이러한 접착제를 사용하여 접합되는 디스플레이가 바람직하지 않은 풀링 및 글로우 마크 효과를 나타낼 뿐만 아니라 이러한 접착제로 접합되는 디스플레이가 재가공성이 아닐 경향이 큰 경화된 접착제에 해당한다는 점에서 바람직하지 않다. 더욱이, 이러한 바람직하지 않은 특성은 디스플레이의 층분리(delamination)를 야기할 수 있다.

[0059] 일부 실시 형태에서, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 CN-9002 (미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니 (Sartomer Company)), 에베크릴(Ebecryl)(등록상표) 230 (지방족 우레탄 다이아크릴레이트), 에베크릴(등록상표) 244 (1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트로 10%로 희석된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), 에베크릴(등록상표) 264 (1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트로 15%로 희석된 지방족 우레탄 트리아크릴레이트), 에베크릴(등록상표) 284 (1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트로 10%로 희석된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), CN-961 E75 (25%의 에톡실화 트라이메틸올 프로판 트리아크릴레이트와 블렌딩된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), CN-961 H81 (19%의 2(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트와 블렌딩된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), CN-963A80 (20%의 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트와 블렌딩된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), CN-964 (지방족 우레탄 다이아크릴레이트), CN-966A80 (20% 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트와 블렌딩된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), CN-982A75 (25%의 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트와 블렌딩된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트) 및 CN-983 (지방족 우레탄 다이아크릴레이트), 파이라드(FAIRAD) 8010, 파이라드 8179, 파이라드 8205, 파이라드 8210, 파이라드 8216, 파이라드 8264, M-E-15, UVU-316, ALU-303, 및 제노머(Genomer) 4652로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 사토머 CN-9002 (지방족 우레탄 다이아크릴레이트)이다. 적합한 구매가능한 우레탄 (메트)아크릴레이트의 추가적인 예는 CN963, CN964, CN965, CN966, CN970, CN973, 및 CN990 (이들 모두는 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 입수가능함)을 포함한다. 에베크릴(등록상표) 우레탄 (메트)아크릴레이트는 벨기에 브뤼셀 소재의 사이텍 셉시스 스페셜티즈(Cytec Surface Specialties)로부터 입수가능하다. CN-xxx 명칭으로 상기에 열거된 우레탄 (메트)아크릴레이트는 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 입수가능하다. 파이라드 우레탄 (메트)아크릴레이트는 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 파이라드 테크놀로지 인크.(Fairad Technology Inc.)로부터 입수가능하다. M-E-15, UVU-316, ALU-303, 및 제노머 4652 우레탄 (메트)아크릴레이트는 각각 미국 일리노이주 오로라 엔 커먼스 드라이브 1005에 소재하는 란 에이지(Rahn AG)로부터 입수가능하다.

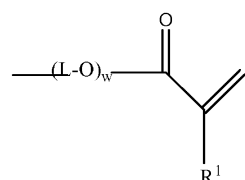
[0060] 다양한 실시 형태에서, 우레탄 (메트)아크릴레이트는 하기 화학식 I을 가질 수 있다:

[0061] [화학식 I]



[0062]

[0063] 각각의 M1은, 독립적으로, 알킬렌, 아실알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 아실아릴렌, 또는 옥시아릴렌이다. 각각의 M2는, 독립적으로, 알킬렌 또는 아릴렌이다. 각각의 M1 및 각각의 M2는 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 알키닐, 아실, 알콕시, 하이드록실, 하이드록시알킬, 할로, 할로알킬, 아미노, 실리콘, 아릴, 또는 아르알킬로 선택적으로 치환된다. 화학식 I에서, x는 40 미만의 양의 정수이고, y는 100 미만의 양의 정수이고, z는 40 미만의 양의 정수이다. 각각의 A는, 독립적으로 하기 화학식을 갖는다.



[0064]

[0065] R1은 수소 또는 저급 알킬이고, 각각의 L은, 독립적으로, C₁ 내지 C₄ 알킬이고, w는 0 내지 20 범위의 정수이다. 화학식 I에서, w, x, y, 및 z는 함께 우레탄 (메트)아크릴레이트의 분자량이 20,000 미만이도록 선택된다. 더욱 구체적으로는, M1은 아실알킬렌일 수 있고 M2는 알킬렌 또는 아릴렌일 수 있다.

[0066] (메트)아크릴레이트 단량체가 본 발명의 조성물의 다른 성분이다. (메트)아크릴레이트 단량체는 산소 및 수소

원자에 대하여 7 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 9 내지 15개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 9 내지 12개의 탄소 원자, 및 선택적으로 기타 원자(예를 들어, 황, 질소)를 포함할 수 있다. 탄소 원자는 방향족 기 또는 지방족 기 중 어느 하나로서 존재할 수 있다. 메타크릴레이트 단량체의 비제한적인 예는 환형 트라이메틸올프로판 포르말 아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터의 SR-531) 및 2-페녹시에틸 아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터의 SR-339)를 포함한다. 한 가지 더 바람직한 실시 형태에서, 페녹시알킬 기(예를 들어, 2-페녹시에틸)가 단량체 중에 존재한다. (메트)아크릴레이트 단량체는 1작용성이다. (메트)아크릴레이트 단량체는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 12 중량% 내지 약 33 중량%의 범위로 존재한다. 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트 단량체는 약 14 중량% 내지 약 33 중량%의 범위로 존재한다.

[0067] 가소제가 본 발명의 조성물의 다른 성분이다. 실시 형태에서, 가소제는 가소제 특성을 나타내는 것으로 알려진 임의의 화합물 또는 화합물 부류일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 가소제는 문헌["The Technology of Solvents and Plasticizers", by Arthur K. Doolittle, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954 (특히 챕터 15 및 챕터 16 참조)]에 개시된 임의의 가소제 또는 가소제 부류일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 적합한 가소제의 비제한적인 예는, 다이부톡시에톡시에틸 포르말(사이로플렉스(Cyroflex) SR660) 또는 다이부톡시에톡시에틸 아디페이트(웨어플렉스(Wareflex) SR650)(이들 둘 모두 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수가 가능)을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 다른 실시 형태에서, 가소제는 다이부톡시에톡시에틸 포르말(사이로플렉스 SR660) 또는 다이부톡시에톡시에틸 아디페이트(웨어플렉스 SR650)(이들 둘 모두 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수가 가능)이다. 가소제는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 35 중량%, 더욱 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 35 중량%의 범위로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 가소제는 약 15 중량% 내지 약 30 중량%의 범위로 존재한다.

[0068] 본 발명에서는, 함께 첨가되는 (메트)아크릴레이트 단량체와 가소제의 수준에 대한 적합한 범위가 있다. 넓게는, (메트)아크릴레이트 단량체의 수준과(함께 첨가되는) 가소제의 수준의 합은 약 30 중량% 내지 약 50 중량%의 범위일 수 있으며, 바람직하게는, 약 35 중량% 내지 약 50 중량%의 범위일 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 40 중량% 내지 약 48 중량%의 범위일 수 있다. (메트)아크릴레이트 단량체의 수준과 가소제의 수준의 합이 약 50 중량% 초과인 경우에는, 용액 점도가 낮고, 그 결과로, 경화된 접착제가 건조하며/경질이고(바람직한) 점착성 또는 가요성이 아니고; 경화된 접착제에서의 이러한 특성은 필요시 경화된 접착제의 재가공성을 허용하지 않고 이러한 특성을 갖는 접착제를 사용하여 제조된 디스플레이의 충분리를 야기할 수 있다. (메트)아크릴레이트 단량체의 수준과 가소제의 수준의 합이 약 30 중량% 미만인 경우에는, 조성물의 용액 점도가 높고, 그 결과로, 조성물이 광경화 전에 필수적인 탈기를 허용하지 않는다.

[0069] 화학 방사선에 노출시 단량체의 중합을 개시하기 위하여, 본 발명의 조성물은 광개시제 또는 광개시제 시스템을 포함한다. 적합한 광개시제에는 2작용성 알파-하이드록시 케톤(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터의 에사큐어(Esacure)(등록상표) ONE), 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터의 에사큐어(등록상표) TPO), 이르가큐어(Irgacure)(등록상표)184(1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤), 이르가큐어(등록상표) 907(2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노 프로판-1-온), 이르가큐어(등록상표)392(2-메틸-2-N,N-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온), 이르가큐어(등록상표) 500(50% 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤과 50% 벤조페논의 배합물), 이르가큐어(등록상표) 651(2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온), 이르가큐어(등록상표) 1700(25% 비스(2,6-다이메톡시벤조일-2,4,4-트라이메틸펜틸) 포스핀 옥사이드와 75% 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 배합물), 다로큐르(DAROCUR)(등록상표) 1173(2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판), 및 다로큐르(등록상표) 4265(50% 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐-포스핀 옥사이드와 50% 2-하이드록시 2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 배합물) - 이들 광개시제는 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바-게이지 코포레이션(Ciba-Geigy Corp.)으로부터 구매 가능함 - 가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 추가적인 적합한 광개시제는 미국 코네티컷주 댄버리 소재의 유니온 카바이드 케미칼스 앤드 플라스틱스 컴퍼니 인크.(Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc.)로부터 구매 가능한, 시라큐어(CYRACURE)(등록상표) UVI-6974(혼합된 트리아릴 설포늄 헥사플루오로안티모네이트 염) 및 시라큐어(등록상표) UVI-6990(혼합된 트리아릴 설포늄 헥사플루오로포스페이트 염); 및 라디에이션 큐어링(Rahn Radiation Curing)으로부터 구매 가능한, 제노큐어(Genocure)(등록상표) CQ, 제노큐어(등록상표) BOK, 및 제노큐어(등록상표) M.F.이며; 기타로는 벤조페논, 2-하이드록시-2-페닐 아세토펜, 벤조인 아이소프로필 에테르, 2,4,6-트라이메틸 벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드, 메틸페닐 글리옥시레이트, 1-페닐-1,2-프로판 다이온-2-오-에톡시카르보닐 옥심, 및 치환 및 비치환된 헥사페닐 바이이미다졸 이합체가 포함된다. 바람직한 광개시제는 에사큐어(등록상표) ONE 및 에사큐어(등록상표) TPO(둘 모두 미국 펜실베이니아주 엑스톤

소재의 사토머 컴퍼니로부터)를 포함한다. 이러한 재료의 조합이 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

- [0070] 광개시제는 총 조성물의 약 0.1 내지 2 중량% 범위의 양으로 접착제 조성물 중에 존재할 수 있으며, 바람직하게는 총 조성물의 약 0.5 내지 1.2 중량% 범위의 양으로 존재한다. 광개시제가 약 0.1 중량% 미만의 수준으로 존재하는 경우에는, 경화 속도가 너무 느려서 허용가능하지 않고/않거나 거의 0이다. 광개시제가 약 2 중량% 초과 수준으로 존재하는 경우에는, 더 높은 수준을 갖는 것에 대한 이점이 없고/없거나 조성물이 황변하는 경향이 증가될 수 있다.
- [0071] 상기한 바와 같은 광경화성 접착제 조성물은 광안정제를 선택적으로 포함할 수 있다. 적합한 광안정제의 일부 비제한적인 예는 티누빈(Tinuvin)(등록상표) 292 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 및 1-메틸-10-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트), 및 티누빈(등록상표) 765 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트) - 둘 모두 시바 스페셜티 케미칼스로부터 입수가 가능 -; 마이조 인크(Mayzo Inc)로부터 입수가 가능한 BLS 292 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 및 1-(메틸)-10-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트); 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 입수가 가능한 MEQH (4-메톡시페놀); 및, 에이디케이 스테브(ADK Stab)로부터 입수가 가능한 LA-32 및 LA-82; 및 시바 스페셜티 케미칼스로부터 입수가 가능한 키마소르브(Chimassorb)(등록상표) 81이다. 안정제는 장애 아민 광안정제 (HALS)가 바람직하다. 일 실시 형태에서, HALS 안정제는 티누빈(등록상표) 765 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트) 및 티누빈(등록상표) 292 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 및 1-(메틸)-10-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 티누빈(등록상표) 765 및 티누빈(등록상표) 292 둘 모두는 시바 스페셜티 케미칼스로부터 입수가 가능하다. 다른 실시 형태에서는, 광안정제가 티누빈(등록상표) 765 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트)이다.
- [0072] 조성물에 존재하는 경우, 광안정제는 총 조성물을 기준으로, 약 0.01 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 0.06 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.025 내지 0.075 중량%, 그리고 훨씬 더욱 바람직하게는 약 0.025 내지 0.050 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 안정제의 수준이 조성물 중에서 약 0.1 중량% 초과인 경우에는, 미경화 조성물의 점도가 (3개월 이하의 기간에 걸쳐) 시간이 경과함에 따라 적절한 제품 저장 수명을 제공하기에는 허용불가능한 수준으로 증가할 수 있다. 안정제의 수준이 약 0.010 중량% 미만인 경우에는, 광안정제로서의 효능이 열등하다.
- [0073] 임의의 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 발명자들은 경화된 조성물이 적합한 균형의 강성 및 연성을 갖도록 하여 우수한 접착성을 제공하고 접착제를 사용한 소자에 재가공성을 부여하고, 글로우 마크 및 폴링의 바람직하지 않은 영향을 줄이거나 없애기 위해서, 가소제 및 사슬 전달제의 수준이 본 발명의 조성물에 있어서 특히 중요하다고 생각한다. 본 발명의 조성물에서 사슬 전달제 또는 가소제 중 어느 하나의 수준을 증가시키는 것이 경화된 상태에서 더 낮은 모듈러스를 갖는 더욱 연성의 중합체를 제공한다.
- [0074] 정의
- [0075] 글로우 마크 - 글로우 마크는 LCD의 일부분이 그의 다른 부분보다 더 큰 응력 하에 있는 경우에 LCD의 외형에 있어서의 가시적인 이상(aberration)/변형(deformity)이다. 유리판, 예를 들어, 접착제로 접합되어 있는 유리판을 갖는 LCD는 경화된 접착제의 모듈러스가 너무 높은 경우 더 큰 응력 하에 있는 부분들(특히, 모서리 근처에)을 가질 수 있다. 이러한 경우에, 이러한 접합된 LCD는 바람직하지 않은 글로우 마크를 나타낼 수 있다. 본 발명에서, 글로우 마크는 그 경중에 따라 하기 0 내지 5 등급표를 사용하여 등급이 매겨진다:
- [0076] 0 = 관찰되는 글로우 마크가 없음
- [0077] 1 = 글로우 마크(들)를 비-축상(off-axis) 또는 축상(on-axis)에서 겨우 볼 수 있음, 옅은 황색
- [0078] 2 = 글로우 마크(들)가 축상에서 명백함, 중간 정도의 황색
- [0079] 3 = 불쾌한 변색이 나타남, 짙은 황색
- [0080] 4 = 심각한 변색이 나타남, 금빛 황색-옅은 갈색.
- [0081] 5 = 어두운 황색-갈색이 나타남
- [0082] 표 1에 보고된 글로우 마크 시험은 50℃에서 행하였다.
- [0083] 폴링 - 폴링은 LCD 패널의 바람직하지 않은 압력에 기인한 왜곡(pressure-induced distortion)으로, 압력을 받은 LCD 디스플레이는 그러한 식별가능한 압력에 기인한 결함을 전혀 나타내지 않는 압력 하의 균일한 디스플레이

이와 비교하여 바람직하지 않은 액정 재료의 파동을 나타내기 쉽다. 폴링은 디스플레이에 정보를 기록하는 스타일러스(stylus)가 사용되는 노트북 타블렛 디스플레이(notebook tablet display)에서 특히 바람직하지 않은데, 그 이유는 주의를 분산시키고 바람직한 균일한 디스플레이 백그라운드를 갖는 것을 막는 관련없는 정보가 디스플레이 상에 보여질 수 있기 때문이다. 본 발명에서, 접촉제로 접합된 디스플레이에서의 폴링 효과는 그 경중에 따라 하기 0 내지 5 등급표를 사용하여 등급이 매겨진다:

[0084] 0 = 관찰되는 폴링이 없음

[0085] 1 = 모서리(들) 근처에 약간의 폴링

[0086] 2 = 중하위 수준의 폴링

[0087] 3 = 중간 수준의 폴링

[0088] 4 = 중상위 수준의 폴링

[0089] 5 = 표 1로부터의 비교 샘플 11과 같거나 큰 높은 수준의 폴링

[0090] 표 1에 보고된 폴링 등급은 주위 온도에서 결정하였다.

[0091] 재가공성 - 본 발명에서 접촉제로 접합된 디스플레이(예를 들어, LCD)의 재가공성은 디스플레이의 분해 중에 요구 또는 필요시 경화된 접합된 접촉제를 지나친 어려움 또는 장시간의 요건(들) 없이 깨끗하고 효과적으로 떼어내어 경화된 접착제 층에 의해 디스플레이에 접합된 기재(예를 들어, 필름 또는 유리판)를 떼어낼 수 있음을 의미하는 것으로 정의된다. 재가공성이 바람직한 경우의 예는 기포 또는 다른 결함이 접합된 디스플레이에서 발견되는 경우이다. 이러한 경우에, 기재와 접촉제를 디스플레이로부터 떼어내어 접합 공정을 반복할 수 있어서 재가공 시에는 결함이 없이 접합된 디스플레이를 제공하는 것이 매우 바람직하다. 재가공이 실행가능하지 않으면, 결함이 있는 접합된 디스플레이는 전형적으로 교정될 수 없고, 이때는 보통 폐기되며, 이는 필름 또는 판뿐만 아니라 디스플레이의 비교적 큰 가치 손실에 해당한다.

[0092] 더욱 구체적으로는, 재가공가능한 경화된 접착제는, 접착제를 통해 견인(drawn)/슬라이싱(sliced)되어 접착제가 그 자체와 재접합되고 LCD 패널 상의 슬라이싱된 접착제 층 사이의 접착력을 재형성하는 현저한 경향이 없이 LCD 패널로부터의 접착제의 기본적으로 깨끗한 분리를 제공하도록 하는 와이어 또는 다른 재가공 도구와 상용성인 것이다. 게다가, 재가공성 관점에서 우수한 접착제는 (접착제 층이 슬라이싱된 후에) 분리된 경화된 접착제가 몇 개의 덩어리로 모이는 경향이 있어서, 작업자가 비교적 짧은 시간 내에 접착제를 LCD 및 유리판(슬라이싱 후 둘 모두는 이제 서로 분리되어 있음)으로부터 쉽게 손으로 제거할 수 있는 것이다.

[0093] [실시예]

[0094] 접착제 샘플

[0095] 표 1에 나타난 다양한 접착제 조성물의 샘플을 표 1에 나타난 바와 같은 성분 수준(중량% 단위)을 사용하여 제조하였다. 이러한 조성물의 접착제 배치 크기(batch size)는 500 내지 2500 그램의 범위였다.

[0096] 시험 방법

[0097] 각각의 시험 유형을 규정하는 시험 방법 및 파라미터뿐만 아니라 중요한 정보를 하기에 제공한다.

[0098] 인장 측정

[0099] 인스트론(Instron)(미국 매사추세츠주 퀴턴 소재)에 의해 제조된 범용 재료 시험기 상에서 경화된 수지의 스트레이트 사이드형 스트립(straight sided strip)(공칭으로 127 mm × 30 mm × 1.5 mm)을 사용하여 33% 변형률에서의 탄성률 및 공학적 응력의 인장 측정을 행하였다. 인장 시험은 24℃에서 279 mm/분의 시험 속도로 76 mm의 초기 그립 간격을 사용하여 행하였다. 초기 그립 간격을 사용하여 변형률을 계산하였다. 초기 치수를 사용하여 응력을 계산하였다. 얻어진 응력-변형률 플롯은 mPa (밀리파스칼) 단위로 보고되는 탄성률 값을 제공하였다(표 1 참조).

[0100] LCD 고정구를 사용한 접합 준비

[0101] 소정 광경화성 접착제 샘플을 사용하고 또한 미경화 액체 접착제를 접합이 요구되는 영역에만 국한시키는 실험실 방법에서의 댐(dam) 기술을 사용하여 유리판에 LCD를 접합하기 위하여 LCD 고정구를 준비하였다. 사용한 댐은 경화된 접착제의 두께 수준을 한정하도록 shim(shim)과 함께 테두리를 두르는 상승된 테이프였다. 접착제를

고정구의 "댐으로 막힌" 영역에 부었다. 이어서 유리를 접착제가 퍼지게 접착제 상에 놓았고 기포는 보이지 않았다. 이어서 하기에 논의된 UV 광 장비를 사용하여 이러한 고정구를 UV 광 경화하여 유리와 LCD 고정구(편광기 표면) 사이에 광경화된 접착제 층을 얻었다.

[0102] 접착제 경화된 샘플의 경화 및 시험

[0103] UV 광은 퓨전(Fusion) UV "D" 전구를 사용하는 퓨전 UV 컨베이어 벨트 이송이었다. 세기는 2.813 W/cm^2 로 설정하였고 노출은 약 6.77 J/cm^2 였다. 고정구를 약 91 m/분 (3 ft./분)에서 노출 유닛에 통과시켜 이송하였다. 모듈러스 및 평균 응력 대 변형률 곡선을 측정하는 데 사용되는 샘플을, 깊이가 약 2 mm인 약 $5.1 \text{ cm} \times 15.2 \text{ cm}$ (2 인치 \times 6 인치) 웰을 갖는 테플론 코팅 강 고정구에서 제조하였다. 액체 접착제를 이 고정구의 웰에 넣고 UV 경화 퓨전 광원에 통과시켜 접착제의 경화된 "스트립"을 제공하고, 이를 인스트론 유닛에 넣어 당김력 (pull force)을 측정하여 경화된 접착제 층의 응력 대 변형률 곡선을 얻었다.

[0104] 재가공성 시험

[0105] 다양한 접착제 조성물에 대해 표 1에 보고된 재가공성 시험에서는, 소정 접착제를 사용하여 유리판을 NEC 또는 도시바(Toshiba) LCD 패널 중 어느 하나에 접합하였다. 재가공성을 시험하기 위하여, 소정의 접합된 LCD 패널을 가열하였고, 이어서 와이어를 사용하여 접착제 층을 통해 "슬라이딩하여" 그에 의해서 접착제 계면에서 LCD로부터 유리판의 분리를 개시하였다. 탈-접합을 수행하기 위해 와이어가 경화된 접착제 층을 통해 견인될 때 와이어가 U자-형상을 갖도록 기술자가 와이어를 양단부에서 파지하였다.

[0106] 표 1에는 두 가지 수준의 재가공성이 보고되어 있다. "통과- 수준 1"에서, 작업자는 LCD 및 커버판 표면을 손상시키지 않고 와이어 도구를 사용하여 2분 이하의 짧은 기간 내에 접착제를 통해 슬라이딩하고 LCD 및 유리로부터 제거할 수 있다. "통과 - 수준 2"에서, 작업자는 접착제를 제거할 수 있으나 그만큼 깨끗하지 않으며 2분을 초과하는 더 긴 시간이 필요하다.

[0107] NEC NL10276BC24-13 LCD 패널은 미국 텍사스주 75395-1154 달라스 피.오.박스 951154의 엔이씨 일렉트로닉스 아메리카, 인크.(NEC Electronics America, Inc.)로부터 구매하였다.

[0108] 도시바 LTD121KM2M LCD 패널은 미국 캘리포니아주 90074 로스 앤젤레스 피.오.박스 99421의 도시바 아메리카 일렉트로닉스 컴포넌츠(Toshiba America Electronic Components)로부터 구매하였다.