



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월07일

(11) 등록번호 10-2199885

(24) 등록일자 2021년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 290/06 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01) C08F 299/06 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)

C09J 175/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 290/067 (2013.01)

C08F 2/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7031135

(22) 출원일자(국제) 2014년10월15일

심사청구일자 2019년06월03일

(85) 번역문제출일자 2015년10월28일

(65) 공개번호 10-2016-0073941

(43) 공개일자 2016년06월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/077449

(87) 국제공개번호 WO 2015/056717

국제공개일자 2015년04월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-217644 2013년10월18일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004018621 A*

JP2001294750 A*

JP05295064 A*

JP53077632 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤

일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2쵸메 4-4

(72) 발명자

다카하시 토루

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1

세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이

유우키 아키라

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1

세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김수경

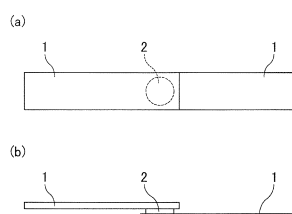
(54) 발명의 명칭 광 습기 경화형 수지 조성물, 전자 부품용 접착제, 및 표시 소자용 접착제

(57) 요약

본 발명은 형상 유지성, 접착성, 속경화성, 및 도포성이 우수한 광 습기 경화형 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 그 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 전자 부품용 접착제 및 표시 소자용 접착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명은, 라디칼 중합성 화합물과, 습기 경화형 우레탄 수지와, 광 라디칼 중합 개시제와, 충전제를 함유하는 광 습기 경화형 수지 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/50 (2013.01)
C08F 299/06 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
C08G 18/672 (2013.01)
C08G 18/72 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 7/00 (2013.01)
C09J 175/04 (2013.01)
C09J 175/16 (2013.01)

(72) 발명자

구니히로 요시타카

일본 시가켄 고카시 이즈미 미나쿠치쵸 1259 세키
 스이가가쿠 고교가부시키키가이샤 나이

기다 다쿠미

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
 세키스이가가쿠 고교가부시키키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2014-008733	2014년01월21일	일본(JP)
JP-P-2014-008734	2014년01월21일	일본(JP)
JP-P-2014-047830	2014년03월11일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

라디칼 중합성 화합물과, 습기 경화형 우레탄 수지와, 광 라디칼 중합 개시제와, 충전제를 함유하고, 콘플레이트형 점도계를 사용하여 25 ℃, 1 rpm 의 조건으로 측정된 점도가 50 ~ 500 Pa · s 인 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

라디칼 중합성 화합물과 습기 경화형 우레탄 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 습기 경화형 우레탄 수지의 함유량이 20 ~ 90 중량부인 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

충전제는 일차 입경이 1 ~ 50 nm 인 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

충전제는 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

충전제는 실리카를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

충전제는 소수성 표면 처리가 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

라디칼 중합성 화합물과 습기 경화형 우레탄 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 충전제의 함유량이 1 ~ 20 중량부인 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및, 카르보디이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

차광제를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

타소트로픽 인덱스가 1.3 ~ 5.0 인 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

경화물의 25 °C 에 있어서의 인장 탄성률이 0.5 ~ 6 kgf/cm² 인 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 12

라디칼 중합성 화합물과, 습기 경화형 우레탄 수지와, 광 라디칼 중합 개시제와, 충전제를 함유하고, 콘플레이트형 점도계를 사용하여 25 °C, 1 rpm 의 조건으로 측정된 점도가 50 ~ 500 Pa · s 인 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

라디칼 중합성 화합물과 습기 경화형 우레탄 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 습기 경화형 우레탄 수지의 함유량이 20 ~ 90 중량부인 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

충전제는 일차 입경이 1 ~ 50 nm 인 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 15

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

충전제는 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

충전제는 실리카를 함유하는 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 17

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

충전제는 소수성 표면 처리가 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 18

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

라디칼 중합성 화합물과 습기 경화형 우레탄 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 충전제의 함유량이 1 ~ 20 중량부인 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 19

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및, 카르보디이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 20

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

차광제를 함유하는 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 21

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

텍스트로픽 인덱스가 1.3 ~ 5.0 인 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

청구항 22

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

경화물의 25 ℃ 에 있어서의 인장 탄성률이 0.5 ~ 6 kgf/cm² 인 것을 특징으로 하는 표시 소자용 접착제.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 형상 유지성, 접착성, 속경화성, 및 도포성이 우수한 광 습기 경화형 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 전자 부품용 접착제 및 표시 소자용 접착제에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 박형, 경량, 저소비 전력 등의 특징을 갖는 표시 소자로서, 액정 표시 소자나 유기 EL 표시 소자 등이 널리 이용되고 있다. 이들 표시 소자에서는 통상, 액정이나 발광층의 봉지(封止), 기관이나 광학 필름이나 보호 필름이나 각종 부재의 접착 등에 광 경화형 수지 조성물이 사용되고 있다.
- [0003] 그런데, 휴대 전화, 휴대 게임기 등 각종 표시 소자가 부착된 모바일 기기가 보급되고 있는 현대에 있어서 표시 소자의 소형화는 무엇보다도 요청되고 있는 과제이며, 소형화의 수법으로서 화상 표시부를 헵프레임화하는 것이 행해지고 있다(이하, 헵프레임 설계라고도 한다). 그러나, 헵프레임 설계에 있어서는, 충분히 광이 도달하지 않는 부분에 광 경화형 수지 조성물이 도포되는 경우가 있어, 그 결과, 광이 도달하지 않는 부분에 도포된 광 경화형 수지 조성물은 경화가 불충분해진다는 문제가 있었다. 그래서, 광이 도달하지 않는 부분에 도포된 경우라도 충분히 경화시킬 수 있는 수지 조성물로서 광열 경화형 수지 조성물을 사용하여 광 경화와 열 경화를 병용하는 것도 행해지고 있지만, 고온에서의 가열에 의해 소자 등에 악영향을 미칠 우려가 있었다.
- [0004] 고온에서의 가열을 행하지 않고서 수지 조성물을 경화시키는 방법으로서, 특허문헌 1 에는, 분자 중에 적어도 1 개의 이소시아네이트기와 적어도 1 개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 우레탄 프레폴리머를 함유하는 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여, 광 경화와 습기 경화를 병용하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1 에 개시되어 있는 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용한 경우, 도포 후의 수지 조성물이 형상을 유지하지 못하고 퍼지거나, 기관 등의 피착체를 접착했을 때의 접착성이 불충분해지거나 하는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-274131호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 형상 유지성, 접착성, 속경화성, 및 도포성이 우수한 광 습기 경화형 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 그 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 전자 부품용 접착제 및 표시 소자용 접착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은, 라디칼 중합성 화합물과, 습기 경화형 우레탄 수지와, 광 라디칼 중합 개시제와, 충전제를 함유하는 광 습기 경화형 수지 조성물이다.
- [0008] 이하에 본 발명을 상세히 서술한다.
- [0009] 본 발명자들은, 종래의 광 습기 경화형 수지 조성물에 있어서 접착성이 불충분해지는 원인이, 광 경화성과 습기 경화성의 양방을 갖는 우레탄 프레폴리머의 광 경화성이 지나치게 높은 것이라고 생각하여, 라디칼 중합성 화합물과, 속경화성이 우수한 습기 경화형 우레탄 수지와, 광 라디칼 중합 개시제를 사용함으로써, 광 경화성과 습기 경화성을 조정하여 접착성을 향상시키는 것을 검토하였다. 그러나, 이러한 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하더라도 도포 후의 형상을 충분히 유지할 수가 없는 경우가 있었다. 그래서 본 발명자들은, 이러한 광 습기 경화형 수지 조성물에 추가로 충전제를 배합함으로써 형상 유지성, 접착성, 속경화성, 및 도포성이 모두 우수한 광 습기 경화형 수지 조성물을 얻을 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0010] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 라디칼 중합성 화합물을 함유한다.
- [0011] 상기 라디칼 중합성 화합물로는 광 중합성을 갖는 라디칼 중합성 화합물이면 되고, 분자 중에 라디칼 반응성 관능기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 라디칼 반응성 관능기로서 불포화 2 중 결합을 갖는 화합물이 바람직하고, 특히 반응성의 면에서 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 (이하, 「(메트)아크릴 화합물」이라고도 한다) 이 바람직하다.
- [0012] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 「(메트)아크릴로일」은 아크릴로일 또는 메타크릴로일을 의미하고, 상기 「(메트)아크릴」은 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다.
- [0013] 상기 (메트)아크릴 화합물로는, 예를 들어, (메트)아크릴산에 수산기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 에스테르 화합물, (메트)아크릴산과 에폭시 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 에폭시(메트)아크릴레이트, 이소시아네이트에 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0014] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 「(메트)아크릴레이트」란 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다. 또한, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트의 이소시아네이트기는 모두 우레탄 결합의 형성에 사용되어, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트는 잔존 이소시아네이트기를 갖지 않는다.
- [0015] 상기 에스테르 화합물 중 단관능의 것으로는, 예를 들어, N-아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈이미드 등의 프탈이미드아크릴레이트류나 각종 이미드아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로프루피릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 이미드(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 이소미리스틸(메트)아크릴레이트, 2-부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 비스클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸2-하이드록시프로필프탈레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 에스테르 화합물 중 2 관능의 것으로는, 예를 들어, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가

비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 비스페놀 F 디(메트)아크릴레이트, 디메틸올디시클로펜타디에닐디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 이소시아누르산디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 카보네이트디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에테르디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르디올디(메트)아크릴레이트, 폴리카프로락톤디올디(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔디올디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0017] 또한, 상기 에스테르 화합물 중 3 관능 이상의 것으로는, 예를 들어, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 이소시아누르산트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 트리스(메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트 등을 들 수 있다.

[0018] 상기 에폭시(메트)아크릴레이트로는, 예를 들어, 에폭시 화합물과 (메트)아크릴산을 통상적인 방법에 따라서 염기성 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어지는 것 등을 들 수 있다.

[0019] 상기 에폭시(메트)아크릴레이트를 합성하기 위한 원료가 되는 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 2,2'-디알릴비스페놀 A 형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 술폰아이드형 에폭시 수지, 디페닐에테르형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔노볼락형 에폭시 수지, 비페놀노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌페놀노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 알킬폴리올형 에폭시 수지, 고무 변성형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르 화합물, 비스페놀 A 형 에피술폰아이드 수지 등을 들 수 있다.

[0020] 상기 비스페놀 A 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, jER828EL, jER1001, jER1004 (모두 미츠비시 화학사 제조), 에피클론 850-S (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0021] 상기 비스페놀 F 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, jER806, jER4004 (모두 미츠비시 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0022] 상기 비스페놀 S 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 EXA1514 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0023] 상기 2,2'-디알릴비스페놀 A 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, RE-810NM (닛폰 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0024] 상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 EXA7015 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0025] 상기 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EP-4000S (ADEKA 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0026] 상기 레조르시놀형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EX-201 (나가세 캠텍스사 제조) 등을 들 수 있다.

[0027] 상기 비페닐형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, jER YX-4000H (미츠비시 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0028] 상기 술폰아이드형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YSLV-50TE (신닛테츠 스미토모 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0029] 상기 디페닐에테르형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YSLV-80DE (신닛테츠 스미토모 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0030] 상기 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EP-4088S (ADEKA 사 제조) 등을 들 수 있다.

- [0031] 상기 나프탈렌형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 HP4032, 에피클론 EXA-4700 (모두 DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0032] 상기 페놀노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 N-770 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0033] 상기 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 N-670-EXP-S (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 디시클로펜타디엔노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 HP7200 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0035] 상기 비페닐노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, NC-3000P (닛폰 화약사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0036] 상기 나프탈렌페놀노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, ESN-165S (신닛테츠 스미토모 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0037] 상기 글리시딜아민형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, jER630 (미츠비시 화학사 제조), 에피클론 430 (DIC 사 제조), TETRAD-X (미츠비시 가스 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0038] 상기 알킬폴리올형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, ZX-1542 (신닛테츠 스미토모 화학사 제조), 에피클론 726 (DIC 사 제조), 에포라이트 80MFA (교에이샤 화학사 제조), 테나콜 EX-611 (나가세 캠텍스사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0039] 상기 고무 변성형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YR-450, YR-207 (모두 신닛테츠 스미토모 화학사 제조), 에포리드 PB (다이셀 화학 공업사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0040] 상기 글리시딜에스테르 화합물 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 테나콜 EX-147 (나가세 캠텍스사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0041] 상기 비스페놀 A 형 에피솔파이드 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, jER YL-7000 (미츠비시 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0042] 상기 에폭시 수지 중 그 밖에 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YDC-1312, YSLV-80XY, YSLV-90CR (모두 신닛테츠 스미토모 화학사 제조), XAC4151 (아사히 카세이샤 제조), jER1031, jER1032 (모두 미츠비시 화학사 제조), EXA-7120 (DIC 사 제조), TEPIC (닛산 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 에폭시(메트)아크릴레이트 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EBECRYL860, EBECRYL3200, EBECRYL3201, EBECRYL3412, EBECRYL3600, EBECRYL3700, EBECRYL3701, EBECRYL3702, EBECRYL3703, EBECRYL3800, EBECRYL6040, EBECRYL RDX63182 (모두 다이셀 · 올렉스사 제조), EA-1010, EA-1020, EA-5323, EA-5520, EA-CHD, EMA-1020 (모두 신나카무라 화학 공업사 제조), 에폭시에스테르 M-600A, 에폭시에스테르 40EM, 에폭시에스테르 70PA, 에폭시에스테르 200PA, 에폭시에스테르 80MFA, 에폭시에스테르 3002M, 에폭시에스테르 3002A, 에폭시에스테르 1600A, 에폭시에스테르 3000M, 에폭시에스테르 3000A, 에폭시에스테르 200EA, 에폭시에스테르 400EA (모두 교에이샤 화학사 제조), 테나콜아크릴레이트 DA-141, 테나콜아크릴레이트 DA-314, 테나콜아크릴레이트 DA-911 (모두 나가세 캠텍스사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0044] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트는, 예를 들어 이소시아네이트기를 갖는 화합물에 대하여, 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 촉매량의 주석계 화합물 존재하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0045] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트로는, 예를 들어, 이소포론다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트 (MDI), 수소 첨가 MDI, 폴리메릭 MDI, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 노르보르난다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트 (XDI), 수소 첨가 XDI, 리신다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트, 테트라메틸자일렌다이소시아네이트, 1,6,10-운데칸트리소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 이소시아네이트로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 글리세린, 소르비톨, 트리메틸올프로판, (폴리)프로필렌글리콜, 카보네이트디올, 폴리에테르디올, 폴리에스테르디올, 폴리카프로락톤디올 등의 폴리올과 과잉의 이

소시아네이트와의 반응에 의해 얻어지는 사슬 연장된 이소시아네이트 화합물도 사용할 수 있다.

- [0047] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는, 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체로는, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 등의 2 가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트나, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 3 가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 또는 디(메트)아크릴레이트나, 비스페놀 A 형 에폭시(메트)아크릴레이트 등의 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0048] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, M-1100, M-1200, M-1210, M-1600 (모두 토아 합성사 제조), EBECRYL230, EBECRYL270, EBECRYL4858, EBECRYL8402, EBECRYL8411, EBECRYL8412, EBECRYL8413, EBECRYL8804, EBECRYL8803, EBECRYL8807, EBECRYL9260, EBECRYL1290, EBECRYL5129, EBECRYL4842, EBECRYL210, EBECRYL4827, EBECRYL6700, EBECRYL220, EBECRYL2220, KRM7735, KRM-8295 (모두 다이셀·올넥스사 제조), 아트레진 UN-9000H, 아트레진 UN-9000A, 아트레진 UN-7100, 아트레진 UN-1255, 아트레진 UN-330, 아트레진 UN-3320HB, 아트레진 UN-1200TPK, 아트레진 SH-500B (모두 네가미 공업사 제조), U-2HA, U-2PHA, U-3HA, U-4HA, U-6H, U-6LPA, U-6HA, U-10H, U-15HA, U-122A, U-122P, U-108, U-108A, U-324A, U-340A, U-340P, U-1084A, U-2061BA, UA-340P, UA-4100, UA-4000, UA-4200, UA-4400, UA-5201P, UA-7100, UA-7200, UA-W2A (모두 신나카무라 화학 공업사 제조), AI-600, AH-600, AT-600, UA-101I, UA-101T, UA-306H, UA-306I, UA-306T (모두 교에이샤 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 서술한 이외의 그 밖의 라디칼 중합성 화합물도 적절히 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 그 밖의 라디칼 중합성 화합물로는, 예를 들어, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-(메트)아크릴로일모르폴린, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드 화합물이나, 스티렌, α -메틸스티렌, N-피롤리돈, N-비닐카프로락톤 등의 비닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 라디칼 중합성 화합물은, 경화성을 조정하는 등의 관점에서 단관능 라디칼 중합성 화합물과 다관능 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 단관능 라디칼 중합성 화합물만을 사용한 경우, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 경화성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있고, 다관능 라디칼 중합성 화합물만을 사용한 경우, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이택성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 그 중에서도, 상기 단관능 라디칼 중합성 화합물로서 분자 중에 질소 원자를 갖는 화합물과, 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물로서 우레탄(메트)아크릴레이트를 조합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물은 2 관능 또는 3 관능인 것이 바람직하고, 2 관능인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 상기 라디칼 중합성 화합물이 상기 단관능 라디칼 중합성 화합물과 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 경우, 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 상기 단관능 라디칼 중합성 화합물과 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직한 하한이 2 중량부, 바람직한 상한이 30 중량부이다. 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물의 함유량이 2 중량부 미만이면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 경화성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물의 함유량이 30 중량부를 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이택성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 다관능 라디칼 중합성 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 5 중량부, 보다 바람직한 상한은 20 중량부이다.
- [0053] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 습기 경화형 우레탄 수지를 함유한다. 상기 습기 경화형 우레탄 수지는, 분자 내의 이소시아네이트기가 공기 중 또는 피착체 중의 수분과 반응하여 경화된다. 또한, 습기 경화 성분으로서 가교성 실릴기를 갖는 화합물 등을 사용하는 경우와 비교하여, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이속경화성이 우수한 것이 된다.
- [0054] 상기 습기 경화형 우레탄 수지는 이소시아네이트기를 갖는 것이 바람직하고, 1 분자 중에 이소시아네이트기를 1 개만 가지고 있어도 되고, 2 개 이상 가지고 있어도 된다. 그 중에서도, 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프레폴리머인 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 우레탄 프레폴리머는, 1 분자 중에 2 개 이상의 수산기를 갖는 폴리올 화합물과, 1 분자 중에 2 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0056] 상기 폴리올 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 반응은, 통상, 폴리올 화합물 중의 수산기(OH)와 폴리이소시아네이트 화합물 중의 이소시아네이트기(NCO)의 몰비로 $[NCO]/[OH] = 2.0 \sim 2.5$ 의 범위에서 행해진다.

- [0057] 상기 폴리올 화합물로는 폴리우레탄의 제조에 통상적으로 사용되고 있는 공지된 폴리올 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리알킬렌폴리올, 폴리카보네이트폴리올 등을 들 수 있다. 이들 폴리올 화합물은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.
- [0058] 상기 폴리에스테르폴리올로는, 예를 들어, 다가 카르복실산과 폴리올의 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르폴리올이나, ϵ -카프로락톤을 개환 중합하여 얻어지는 폴리- ϵ -카프로락톤폴리올 등을 들 수 있다.
- [0059] 상기 폴리에스테르폴리올의 원료가 되는 상기 다가 카르복실산으로는, 예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-나프탈산, 2,6-나프탈산, 호박산, 글루타산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라인산, 세바신산, 데카메틸렌디카르복실산, 도데카메틸렌디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 폴리에스테르폴리올의 원료가 되는 상기 폴리올로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 시클로헥산디올 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 폴리에테르폴리올로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라하이드로푸란, 3-메틸테트라하이드로푸란의 개환 중합물, 및, 이들이나 그 유도체의 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체나, 비스페놀형의 폴리옥시알킬렌 변성체 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 비스페놀형의 폴리옥시알킬렌 변성체는, 비스페놀형 분자 골격의 활성 수소 부분에 알킬렌옥사이드 (예를 들어, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 이소부틸렌옥사이드 등) 를 부가 반응시켜 얻어지는 폴리에테르폴리올로서, 랜덤 공중합체여도 되고, 블록 공중합체여도 된다.
- [0063] 상기 비스페놀형의 폴리옥시알킬렌 변성체는, 비스페놀형 분자 골격의 양 말단에 1 종 또는 2 종 이상의 알킬렌옥사이드가 부가되어 있는 것이 바람직하다. 비스페놀형으로는 특별히 한정되지 않고, A 형, F 형, S 형 등을 들 수 있고, 바람직하게는 비스페놀 A 형이다.
- [0064] 상기 폴리알킬렌폴리올로는, 예를 들어, 폴리부타디엔폴리올, 수소화 폴리부타디엔폴리올, 수소화 폴리이소프렌폴리올 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 폴리카보네이트폴리올로는, 예를 들어, 폴리헥사메틸렌카보네이트폴리올, 폴리시클로헥산디메틸렌카보네이트폴리올 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로는, 예를 들어, 디페닐메탄다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트의 액상 변성물, 폴리메릭 MDI (메탄다이소시아네이트), 톨릴렌다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 증기압이나 독성이 낮은 점, 취급하기 쉬운 점에서 디페닐메탄다이소시아네이트 및 그 변성물이 바람직하다. 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.
- [0067] 또한, 상기 습기 경화형 우레탄 수지는, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 폴리올 화합물을 사용하여 얻어진 것이 바람직하다. 하기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 폴리올 화합물을 사용함으로써, 접착성이 우수한 조성물이나, 유연하고 신장이 좋은 경화물을 얻을 수 있고, 상기 라디칼 중합성 화합물과의 상용성이 우수한 것이 된다.
- [0068] 그 중에서도, 프로필렌글리콜이나, 테트라하이드로푸란 (THF) 화합물의 개환 중합 화합물이나, 메틸기 등의 치환기를 갖는 테트라하이드로푸란 화합물의 개환 중합 화합물로 이루어지는 폴리에테르폴리올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0069] [화학식 1]
- $$\left(\text{CH}_2 \right)_n - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}} - (\text{CH}_2)_L - \text{O} \quad (1)$$
- [0070]
- [0071] 식 (1) 중, R 은 수소, 메틸기, 또는 에틸기를 나타내고, n 은 1 ~ 10 의 정수, L 은 0 ~ 5 의 정수, m 은 1 ~ 500 의 정수이다. n 은 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, L 은 0 ~ 4 인 것이 바람직하고, m 은 50 ~ 200 인 것이 바람직하다.
- [0072] 또, L 이 0 인 경우란, R 과 결합한 탄소가 직접 산소와 결합하고 있는 경우를 의미한다.

- [0073] 또한, 상기 습기 경화형 우레탄 수지는 라디칼 중합성 관능기를 가지고 있어도 된다.
- [0074] 상기 습기 경화형 우레탄 수지가 가지고 있어도 되는 라디칼 중합성 관능기로는 불포화 2 중 결합을 갖는 기가 바람직하고, 특히 반응성의 면에서 (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.
- [0075] 또, 라디칼 중합성 관능기를 갖는 습기 경화형 우레탄 수지는 라디칼 중합성 화합물에는 포함시키지 않고, 습기 경화형 우레탄 수지로서 취급한다.
- [0076] 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 중량 평균 분자량의 바람직한 하한은 800, 바람직한 상한은 1 만이다. 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 중량 평균 분자량이 800 미만이면, 가교 밀도가 높아져, 유연성이 손상되는 경우가 있다. 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 중량 평균 분자량이 1 만을 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 도포성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 중량 평균 분자량의 보다 바람직한 하한은 2000, 보다 바람직한 상한은 8000, 더욱 바람직한 하한은 3000, 더욱 바람직한 상한은 6000 이다.
- [0077] 또, 본 명세서에 있어서 상기 중량 평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정하여, 폴리스티렌 환산에 의해 구해지는 값이다. GPC 에 의해 폴리스티렌 환산에 의한 중량 평균 분자량을 측정할 때의 칼럼으로는, 예를 들어, Shodex LF-804 (쇼와 전공사 제조) 등을 들 수 있다. 또한, GPC 에서 사용하는 용매로는 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다.
- [0078] 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 함유량은, 상기 라디칼 중합성 화합물과 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직한 하한이 20 중량부, 바람직한 상한이 90 중량부이다. 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 함유량이 20 중량부 미만이면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 습기 경화성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 함유량이 90 중량부를 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 광 경화성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 함유량의 보다 바람직한 하한은 30 중량부, 보다 바람직한 상한은 75 중량부, 더욱 바람직한 하한은 41 중량부, 더욱 바람직한 상한은 70 중량부이다.
- [0079] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은 광 라디칼 중합 개시제를 함유한다.
- [0080] 상기 광 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조페논계 화합물, 아세토펜계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 티타노세계 화합물, 옥시메스테르계 화합물, 벤조인메테르계 화합물, 티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0081] 상기 광 라디칼 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, IRGACURE184, IRGACURE369, IRGACURE379, IRGACURE651, IRGACURE784, IRGACURE819, IRGACURE907, IRGACURE2959, IRGACUREOXE01, 루시린 TPO (모두 BASF Japan 사 제조), 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 (모두 도쿄 화학 공업사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0082] 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량은, 상기 라디칼 중합성 화합물 100 중량부에 대하여, 바람직한 하한이 0.01 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다. 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량이 0.01 중량부 미만이면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물을 충분히 광 경화시킬 수 없는 경우가 있다. 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량이 10 중량부를 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물의 보존 안정성이 저하되는 경우가 있다. 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.
- [0083] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은 충전제를 함유한다. 상기 충전제를 함유함으로써, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은 바람직한 텍스트로피성을 갖는 것으로 되어, 도포 후의 형상을 충분히 유지할 수 있다.
- [0084] 상기 충전제는, 일차 입경의 바람직한 하한이 1 nm, 바람직한 상한이 50 nm 이다. 상기 충전제의 일차 입경이 1 nm 미만이면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 도포성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 충전제의 일차 입경이 50 nm 를 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 도포 후의 형상 유지성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 충전제의 일차 입경의 보다 바람직한 하한은 5 nm, 보다 바람직한 상한은 30 nm, 더욱 바람직한 하한은 10 nm, 더욱 바람직한 상한은 20 nm 이다.
- [0085] 또, 상기 충전제의 일차 입경은, NICOMP 380ZLS (PARTICLE SIZING SYSTEMS 사 제조) 를 사용하여, 상기 충전제를 용매 (물, 유기 용매 등) 에 분산시켜 측정할 수 있다.

- [0086] 또한, 상기 충전제는, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물 중에 있어서 이차 입자 (일차 입자가 복수 모인 것)로서 존재하는 경우가 있고, 이러한 이차 입자의 입경의 바람직한 하한은 5 nm, 바람직한 상한은 500 nm, 보다 바람직한 하한은 10 nm, 보다 바람직한 상한은 100 nm 이다. 상기 충전제의 이차 입자의 입경은, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물 또는 그 경화물을 투과형 전자현미경 (TEM) 을 사용하여 관찰함으로써 측정할 수 있다.
- [0087] 상기 충전제로는 무기 충전제가 바람직하고, 예를 들어, 실리카, 텔크, 산화티탄, 산화아연, 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 UV 광 투과성이 우수한 것으로 되는 점에서 실리카가 바람직하다. 이들 충전제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.
- [0088] 상기 충전제는 소수성 표면 처리가 이루어져 있는 것이 바람직하다. 상기 소수성 표면 처리에 의해, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 도포 후의 형상 유지성이 보다 우수한 것이 된다.
- [0089] 상기 소수성 표면 처리로는, 실릴화 처리, 알킬화 처리, 에폭시화 처리 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 형상 유지성을 향상시키는 효과가 우수한 점에서 실릴화 처리가 바람직하고, 트리메틸실릴화 처리가 보다 바람직하다.
- [0090] 상기 충전제를 소수성 표면 처리하는 방법으로는, 예를 들어, 실란 커플링제 등의 표면 처리제를 사용하여 충전제의 표면을 처리하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0091] 구체적으로는 예를 들어, 상기 트리메틸실릴화 처리 실리카는, 예를 들어, 실리카를 졸-겔법 등의 방법으로 합성하고, 실리카를 유동시킨 상태에서 헥사메틸디실라잔을 분무하는 방법이나, 알코올, 톨루엔 등의 유기 용매 중에 실리카를 첨가하고, 또한 헥사메틸디실라잔과 물을 첨가한 후, 물과 유기 용매를 이배퍼레이터에 의해 증발 건조시키는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0092] 상기 충전제의 함유량은, 상기 라디칼 중합성 화합물과 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직한 하한이 1 중량부, 바람직한 상한이 20 중량부이다. 상기 충전제의 함유량이 1 중량부 미만이면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 도포 후의 형상 유지성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 충전제의 함유량이 20 중량부를 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 도포성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 충전제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 2 중량부, 보다 바람직한 상한은 15 중량부이고, 더욱 바람직한 하한은 3 중량부, 더욱 바람직한 상한은 10 중량부, 특히 바람직한 하한은 4 중량부이다.
- [0093] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보다이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보다이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물은 수분과의 반응성이 높아, 보존시에 있어서의 습기 경화형 우레탄 수지와 수분과의 반응을 방지하는 역할을 갖는다. 또, 우레탄 결합과 이소시아네이트기를 갖는 화합물은, 상기 습기 경화형 우레탄 수지로서 취급한다.
- [0094] 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보다이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물은, 계 중을 이동하여 수분과 신속하게 반응시킬 필요가 있기 때문에 분자량이 작은 것이 바람직하고, 특히, 이소시아네이트기나 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물의 경우, 분자량의 바람직한 상한은 500, 보다 바람직한 상한은 300 이다. 또한, 수분과의 반응 속도를 빠르게 하여 효과적으로 수분을 제거하는 관점에서, 방향족 고리를 갖는 이소시아네이트기나, 방향족 고리를 갖는 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물이 바람직하다. 또, 카르보다이미드기를 갖는 화합물에는 특별히 제한은 없다. 또한, 수분과 반응하지 않는 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보다이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물은, 습기 경화형 우레탄 수지의 경화에 기여하여 가교 밀도가 향상됨으로써, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물의 경화물이 접착성이 우수한 것이 된다.
- [0095] 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보다이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물은, 단관능이어도 되고, 다관능이어도 되며, 수분에 대하여 적절한 반응성을 갖는 점에서 2 관능인 것이 바람직하다.
- [0096] 또, 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보다이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물은 화학적으로 수분을 제거한 것이지만, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물에 사용

하는 각 재료를 배합하기 전에, 미리 필요에 따라서, 각 재료에 물리적인 처리 (제올라이트와 같은 수분 흡착제에 의한 수분의 제거) 를 실시해 두어도 된다.

- [0097] 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보디이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물 중에서도, 가교 밀도를 향상시켜, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물의 경화물을 접착성이 우수한 것으로 하는 효과가 우수한 점에서, 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0098] 상기 이소시아네이트기를 갖는 화합물은, 상기 습기 경화형 우레탄 수지의 원료가 되는 폴리이소시아네이트 화합물과 동일한 화합물이어도 되고, 달라도 된다.
- [0099] 상기 이소시아네이트기를 갖는 화합물로는, 구체적으로는 예를 들어, 이소포론다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트 (MDI), 수소 첨가 MDI, 폴리메릭 MDI, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트 (NDI), 노르보르난다이소시아네이트, 톨리덴다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트 (XDI), 수소 첨가 XDI, 리신다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트, 테트라메틸자일렌다이소시아네이트, 1,6,10-운데칸트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0100] 또한, 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물로는, 구체적으로는 예를 들어 벤질이소티오시아네이트, 페닐이소티오시아네이트, 4-페닐부틸이소티오시아네이트, 3-페닐프로필이소티오시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0101] 또한, 카르보디이미드기를 갖는 화합물로는, 구체적으로는 예를 들어, N,N-디시클로헥실카르보디이미드, N,N-디이소프로필카르보디이미드, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드염산염, 비스(2,6-디이소프로필페닐)카르보디이미드 등을 들 수 있고, 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어 카르보디라이트 LA-1 (닛신보사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0102] 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.
- [0103] 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보디이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물의 함유량은, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물 전체 100 중량부 중에 있어서, 바람직한 하한이 0.05 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다. 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보디이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물의 함유량이 0.05 중량부 미만이면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물이 보존 안정성이나 접착성이 떨어지는 것으로 되는 경우가 있다. 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보디이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물의 함유량이 10 중량부를 초과하면, 습기 경화형 우레탄 수지의 경화시의 가교도가 지나치게 올라가, 딱딱하여 부서지기 쉬워지는 경우가 있다. 상기 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 및 카르보디이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직한 상한은 3.0 중량부, 더욱 바람직한 하한은 0.2 중량부, 더욱 바람직한 상한은 1.5 중량부이다.
- [0104] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은 차광제를 함유해도 된다. 상기 차광제를 함유함으로써, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은 차광성이 우수한 것으로 되어서 표시 소자의 광 누설을 방지할 수 있다.
- [0105] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 「차광제」는 가시광 영역의 광을 잘 투과시키지 않는 능력을 갖는 재료를 의미한다.
- [0106] 상기 차광제로는, 예를 들어, 산화철, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 풀러렌, 카본 블랙, 수지 피복형 카본 블랙 등을 들 수 있다.
- [0107] 또한, 상기 차광제는 흑색을 나타내는 것이 아니어도 되고, 가시광 영역의 광을 잘 투과시키지 않는 능력을 갖는 재료이면, 실리카, 탭크, 티탄 등, 충전제로서 예시한 재료 등도 상기 차광제에 포함된다. 그 중에서도 티탄 블랙이 바람직하다.
- [0108] 상기 티탄 블랙은, 파장 300 ~ 800 nm 의 광에 대한 평균 투과율과 비교하여 자외선 영역 부근, 특히 파장 370 ~ 450 nm 의 광에 대한 투과율이 높아지는 물질이다.
- [0109] 즉, 상기 티탄 블랙은, 가시광 영역의 파장의 광을 충분히 차폐함으로써 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물에 차광성을 부여하는 한편, 자외선 영역 부근의 파장의 광은 투과시키는 성질을 갖는 차광제이다. 따라서, 광 라디칼 중합 개시제로서, 상기 티탄 블랙의 투과율이 높아지는 파장 (370 ~ 450 nm) 의 광에 의해 반응을

개시 가능한 것을 사용함으로써, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물의 광 경화성을 보다 증대시킬 수 있다.

또한 한편, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물에 함유되는 차광제로는 절연성이 높은 물질이 바람직하고, 절연성이 높은 차광제로서도 티탄 블랙이 바람직하다.

[0110] 상기 티탄 블랙은, 광학 농도 (OD 값) 가 3 이상인 것이 바람직하고, 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 티탄 블랙은, 흡색도 (L 값) 가 9 이상인 것이 바람직하고, 11 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 티탄 블랙의 차광성은 높으면 높을수록 좋으며, 상기 티탄 블랙의 OD 값에 바람직한 상한은 특별히 없지만, 통상은 5 이하가 된다.

[0111] 상기 티탄 블랙은 표면 처리되어 있지 않은 것이라도 충분한 효과를 발휘하지만, 표면이 커플링제 등의 유기 성분으로 처리되어 있는 것이나, 산화규소, 산화티탄, 산화게르마늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 등의 무기 성분으로 피복되어 있는 것 등, 표면 처리된 티탄 블랙을 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 유기 성분으로 처리되어 있는 것은 보다 절연성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.

[0112] 또한, 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 제조한 표시 소자는, 광 습기 경화형 수지 조성물이 충분한 차광성을 갖기 때문에, 광이 새어나가지 않고 높은 콘트라스트를 가져, 우수한 화상 표시 품질을 갖는 것이 된다.

[0113] 상기 티탄 블랙 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 12S, 13M, 13M-C, 13R-N (모두 미즈비시 마테리알사 제조), 틸렉 D (아코 카세이사 제조) 등을 들 수 있다.

[0114] 상기 티탄 블랙의 비표면적의 바람직한 하한은 5 m²/g, 바람직한 상한은 40 m²/g 이고, 보다 바람직한 하한은 10 m²/g, 보다 바람직한 상한은 25 m²/g 이다.

[0115] 또한, 상기 티탄 블랙의 시트 저항의 바람직한 하한은, 수지와 혼합된 경우 (70 % 배합) 에 있어서, 10⁹ Ω/□ 이고, 보다 바람직한 하한은 10¹¹ Ω/□ 이다.

[0116] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물에 있어서, 상기 차광제의 일차 입경은 표시 소자의 기관간 거리 이하 등, 용도에 따라서 적절히 선택되지만, 바람직한 하한은 30 nm, 바람직한 상한은 500 nm 이다. 상기 차광제의 일차 입경이 30 nm 미만이면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물의 점도나 텍스트로피가 크게 증대되어, 작업성이 나빠지는 경우가 있다. 상기 차광제의 일차 입경이 500 nm 를 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물 중에 있어서의 차광제의 분산성이 저하되어, 차광성이 저하되는 경우가 있다. 상기 차광제의 일차 입경의 보다 바람직한 하한은 50 nm, 보다 바람직한 상한은 200 nm 이다.

[0117] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물 전체에 있어서의 상기 차광제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 0.05 중량%, 바람직한 상한은 10 중량% 이다. 상기 차광제의 함유량이 0.05 중량% 미만이면, 충분한 차광성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 상기 차광제의 함유량이 10 중량% 을 초과하면, 얻어지는 광 습기 경화형 수지 조성물의 기관 등에 대한 접착성이나 경화 후의 강도가 저하되거나, 묘화성이 저하되거나 하는 경우가 있다. 상기 차광제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.1 중량%, 보다 바람직한 상한은 2 중량%, 더욱 바람직한 상한은 1 중량% 이다.

[0118] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 추가로 필요에 따라서, 착색제, 이온 액체, 용제, 금속 함유 입자, 반응성 희석제 등의 첨가제를 함유해도 된다.

[0119] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물을 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 호모디스퍼, 호모믹서, 만능 믹서, 플래네티리 믹서, 니더, 3분물 등의 혼합기를 사용하여, 라디칼 중합성 화합물과, 습기 경화형 우레탄 수지와, 광 라디칼 중합 개시제와, 충전제와, 필요에 따라서 첨가하는 첨가제를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0120] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 함유하는 수분량이 100 ppm 이하인 것이 바람직하다. 상기 수분량이 100 ppm 을 초과하면, 보존 중에 상기 습기 경화형 우레탄 수지와 수분이 반응하기 쉬워져, 광 습기 경화형 수지 조성물이 보존 안정성이 떨어지는 것으로 된다. 상기 수분량은 80 ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0121] 또, 상기 수분량은 칼썰서 수분 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0122] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물에 있어서의, 콘플레이트형 점도계를 사용하여 25 ℃, 1 rpm 의 조건으로 측정한 점도의 바람직한 하한은 50 Pa·s, 바람직한 상한은 500 Pa·s 이다. 상기 점도가 50 Pa·s 미만이거나, 500 Pa·s 를 초과하거나 하면, 광 습기 경화형 수지 조성물을 전자 부품용 접착제나 표시 소자용 접착제

에 사용하는 경우에 기관 등의 피착체에 도포할 때의 작업성이 나빠지는 경우가 있다. 상기 점도의 보다 바람직한 하한은 $80 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 보다 바람직한 상한은 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 더욱 바람직한 상한은 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이다.

[0123] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물의 텍소트로픽 인덱스의 바람직한 하한은 1.3, 바람직한 상한은 5.0 이다. 상기 텍소트로픽 인덱스가 1.3 미만이거나, 5.0 을 초과하거나 하면, 광 습기 경화형 수지 조성물을 전자 부품용 접착제나 표시 소자용 접착제에 사용하는 경우에 기관 등의 피착체에 도포할 때의 작업성이 나빠지는 경우가 있다. 상기 텍소트로픽 인덱스의 보다 바람직한 하한은 1.5, 보다 바람직한 상한은 4.0 이다.

[0124] 또, 본 명세서에 있어서 상기 텍소트로픽 인덱스란, 콘플레이트형 점도계를 사용하여 25°C , 1 rpm 의 조건으로 측정된 점도를, 콘플레이트형 점도계를 사용하여 25°C , 10 rpm 의 조건으로 측정된 점도로 나눈 값을 의미한다.

[0125] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 경화 후의 1 mm 두께의 경화물의 광학 농도 (OD 값) 가 1 이상인 것이 바람직하다. 상기 OD 값이 1 미만이면, 차광성이 불충분해져서, 표시 소자에 사용한 경우에 광의 누설이 발생하여, 높은 콘트라스트를 얻을 수 없는 경우가 있다. 상기 OD 값은 1.5 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0126] 상기 OD 값은 높을수록 좋지만, 상기 OD 값을 높게 하기 위해서 차광제를 지나치게 많이 배합하면, 증점에 의한 작업성의 저하 등이 발생하는 점에서, 차광제의 배합량과의 밸런스를 맞추기 위해, 상기 경화체의 OD 값의 바람직한 상한은 4 이다.

[0127] 또한, 상기 광 습기 경화형 수지 조성물의 경화 후의 OD 값은, 광학 농도계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0128] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 경화물의 25°C 에 있어서의 인장 탄성률의 바람직한 하한이 0.5 kgf/cm^2 , 바람직한 상한이 6 kgf/cm^2 이다. 상기 인장 탄성률이 0.5 kgf/cm^2 미만이면, 지나치게 유연해서 응집력이 약하여, 접착력이 낮아지는 경우가 있다. 상기 인장 탄성률이 6 kgf/cm^2 를 초과하면, 유연성이 손상되는 경우가 있다. 상기 인장 탄성률의 보다 바람직한 하한은 1 kgf/cm^2 , 보다 바람직한 상한은 4 kgf/cm^2 이다.

[0129] 또, 본 명세서에 있어서 상기 「인장 탄성률」은, 인장 시험기 (예를 들어, 시마즈 제작소사 제조 「EZ-Graph」) 를 사용하여, 경화물을 10 mm/min 의 속도로 잡아 당겨 50 % 신장시켰을 때의 힘으로서 측정되는 값을 의미한다.

[0130] 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물은, 전자 부품용 접착제나 표시 소자용 접착제로서 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 전자 부품용 접착제, 및 본 발명의 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 표시 소자용 접착제도 또한, 각각 본 발명의 하나이다.

발명의 효과

[0131] 본 발명에 의하면, 형상 유지성, 접착성, 속경화성, 및 도포성이 우수한 광 습기 경화형 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 그 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 전자 부품용 접착제 및 표시 소자용 접착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0132] 도 1(a) 는, 접착성 평가용 샘플을 위에서 본 경우를 나타내는 모식도이고, (b) 는, 접착성 평가용 샘플을 옆에서 본 경우를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0133] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 자세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.

[0134] (합성예 1 (우레탄 프레폴리머 A 의 제조))

[0135] 폴리올로서 100 중량부의 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 (미츠비시 화학사 제조, 「PTMG-2000」) 과, 0.01 중량부의 디부틸주석디라우레이트를 500 ml 용량의 셰퍼러블 플라스크에 넣고, 진공하 (20 mmHg 이하), 100°C 에서 30 분간 교반하여, 혼합하였다. 그 후 상압으로 하여, 디이소시아네이트로서 26.5 중량부의 Pure MDI (닛소 쇼지사 제조) 를 넣고, 80°C 에서 3 시간 교반하여 반응시켜, 우레탄 프레폴리머 A (중량 평균 분자량 2700) 를 얻었다.

- [0136] (합성예 2 (우레탄 프레폴리머 B 의 제조))
- [0137] 폴리올로서 100 중량부의 EXCENOL 2020 (아사히 가라스사 제조) 과, 0.01 중량부의 디부틸주석디라우레이트를 500 ml 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 진공하 (20 mmHg 이하), 100 °C 에서 30 분간 교반하여, 혼합하였다.
그 후 상압으로 하여, 디이소시아네이트로서 26.5 중량부의 Pure MDI (닛소 쇼지사 제조) 를 넣고, 80 °C 에서 3 시간 교반하여 반응시켜, 우레탄 프레폴리머 B (중량 평균 분자량 2900) 를 얻었다.
- [0138] (합성예 3 (우레탄 프레폴리머 C 의 제조))
- [0139] 합성예 1 과 동일하게 하여 얻은 우레탄 프레폴리머 A 가 들어 있는 반응 용기에, 하이드록시에틸메타크릴레이트 1.3 중량부와, 중합 금지제로서 N-니트로소페닐하이드록실아민알루미늄염 (와코 준야쿠 공업사 제조, 「Q-1301」) 0.14 중량부를 첨가하고, 질소 기류하, 80 °C 에서 1 시간 교반 혼합하여, 분자 말단에 이소시아네이트기와 메타크릴로일기를 갖는 우레탄 프레폴리머 C (중량 평균 분자량 3100) 를 얻었다.
- [0140] (합성예 4 (우레탄 프레폴리머 D 의 제조))
- [0141] 폴리올로서 100 중량부의 Kuraray Polyol P-5010 (구라레사 제조) 과, 0.01 중량부의 디부틸주석디라우레이트를 500 ml 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 진공하 (20 mmHg 이하), 100 °C 에서 30 분간 교반하여, 혼합하였다.
그 후 상압으로 하여, 디이소시아네이트로서 10.5 중량부의 Pure MDI (닛소 쇼지사 제조) 를 넣고, 80 °C 에서 3 시간 교반하여 반응시켜, 우레탄 프레폴리머 D (중량 평균 분자량 5700) 를 얻었다.
- [0142] (실시에 1 ~ 23, 비교예 1 ~ 4)
- [0143] 표 1 ~ 3 에 기재된 배합비에 따라서, 각 재료를 유성식 교반 장치 (썩키사 제조, 「아와토리 렌타로」) 로 교반한 후, 세라믹 3본롤에 의해 균일하게 혼합하여 실시에 1 ~ 23, 비교예 1 ~ 4 의 광 습기 경화형 수지 조성물을 얻었다.
- [0144] 또, 표에 있어서의 「우레탄 프레폴리머 A」는 합성예 1 에 기재한 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프레폴리머이고, 「우레탄 프레폴리머 B」는 합성예 2 에 기재한 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프레폴리머이고, 「우레탄 프레폴리머 C」는 합성예 3 에 기재한 분자 말단에 이소시아네이트기와 메타크릴로일기를 갖는 우레탄 프레폴리머이고, 「우레탄 프레폴리머 D」는 합성예 4 에 기재한 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프레폴리머이다.
- [0145] <평가>
- [0146] 실시에 및 비교예에서 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물에 대해서 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 ~ 3 에 나타내었다.
- [0147] (도포성 (세공 통과성))
- [0148] 실시에 및 비교예에서 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물 30 g 을, 구경 4 cm 의 여과 장치에 150 메시의 필터를 깔고, 0.2 MPa 의 압력으로 가압 여과를 실시하여, 그 통과 시간을 평가하였다. 통과에 필요한 시간이 20 초 미만이었던 경우를 「◎」, 20 초 이상 30 초 미만이었던 경우를 「○」, 통과에 필요한 시간이 30 초 이상 2 분 미만이었던 경우를 「△」, 통과에 필요한 시간이 2 분 이상 5 분 미만이었던 경우를 「△△」, 통과에 필요한 시간이 5 분 이상이었던 경우를 「×」로 하여, 광 습기 경화형 수지 조성물의 도포성 (세공 통과성) 을 평가하였다.
- [0149] (형상 유지성)
- [0150] 실시에 및 비교예에서 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물을 2 ml 테루모 시린지에 취하여, 슬라이드 유리 상에 직선상으로 칠한 직후에 고압 수은 램프를 이용해서 500 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 광 경화시키고, 선폭 (t₀) 을 측정하였다. 동일하게 하여, 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물을 슬라이드 유리 상에 칠하고, 1 분간 가만히 둔 후에 500 mJ 의 고압 수은 램프를 조사하여 광 경화시키고, 선폭 (t₁) 을 측정하였다. t₁/t₀ ≥ 0.9 이었던 경우를 「◎」, 0.8 ≤ t₁/t₀ < 0.9 였던 경우를 「○」, 0.6 ≤ t₁/t₀ < 0.8 이었던 경우를 「△」, t₁/t₀ < 0.6 이었던 경우를 「×」로 하여, 광 습기 경화형 수지 조성물의 형상 유지성을 평가하였다.
- [0151] (접착성)

- [0152] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물 약 0.2 ml 를, 약수저를 사용하여 슬라이드 유리 상에 0.5 cm 의 원형으로 칠하고, 고압 수은 램프를 이용해서 500 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 광 경화시켰다. 그 후, 슬라이드 유리를 접합 (貼合) 하고, 접합면에 10 g 의 추를 올려놓고 16 시간 가만히 두어, 접착성 평가용 샘플을 얻었다. 도 1 에 접착성 평가용 샘플을 위에서 본 경우를 나타내는 모식도 (도 1(a)), 및 접착성 평가용 샘플을 옆에서 본 경우를 나타내는 모식도 (도 1(b)) 를 나타내었다.
- [0153] 얻어진 접착성 평가용 샘플을 85 ℃, 85 RH% 의 항온 항습 오븐에 넣고, 지면에 대하여 10 g 의 추를 수직으로 매달아, 24 시간 가만히 두었다. 24 시간 가만히 둔 후의 어긋남이 1 mm 이하였던 경우를 「○」, 1 mm 을 초과하고 3 mm 이하였던 경우를 「△」, 3 mm 를 초과한 경우를 「×」로 하여, 광 습기 경화형 수지 조성물의 접착성을 평가하였다.
- [0154] (점도 및 텍스트로픽 인덱스)
- [0155] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물에 대해서, 콘플레이트형 점도계 (토키 산업사 제조, 「VISCOMETER TV-22」) 를 사용하여 25 ℃, 1 rpm 의 조건으로 점도를 측정하였다.
- [0156] 또한, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물에 대해서, 콘플레이트형 점도계를 사용하여 25 ℃, 1 rpm 의 조건으로 측정한 점도를, 콘플레이트형 점도계를 사용하여 25 ℃, 10 rpm 의 조건으로 측정한 점도로 나눔으로써 텍스트로픽 인덱스를 산출하였다.
- [0157] (유연성)
- [0158] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 광 습기 경화형 수지 조성물에 대해서, 고압 수은 램프를 이용해서 500 mJ/cm² 의 자외선을 조사함으로써 광 경화시키고, 그 후, 하룻밤 방치함으로써 습기 경화시켰다. 얻어진 경화물을 덤벨상 (「JIS K 6251」로 규정되는 6 호형)으로 타발 (打拔) 하여 얻어진 시험편에 대해서, 25 ℃ 에 있어서 인장력 시험기(시마즈 제작소사 제조, 「EZ-Graph」)를 사용하여 10 mm/min 의 속도로 잡아당겨, 50 % 신장시켰을 때의 힘을 인장 탄성률로서 구하였다.

표 1

			실시예										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
조성 (종량부)	라디칼 중합성 화합물	우레탄이크릴레이트 (다이셀·올빅스 사 제조, 「KRM7735」, 70 % 가 2 관능) 페녹시아이틸아크릴레이트	10	15	10	5	10	20	10	10	10	10	10
		(교에이)사 화학사 제조, 「라이트아크릴레이트 PO-A」, 단관능) 간우릴아크릴레이트	20	15	20	25	20	25	20	20	20	20	40
		(교에이)사 화학사 제조, 「라이트아크릴레이트 L-A」, 단관능)	20	10	20	25	20	25	20	20	20	20	—
		습기 경화형 우레탄 수지	50	60	50	45	50	30	50	50	50	50	50
	충전제	광 라디칼 중합 개시제	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모놀리노페닐)-부탄논-1 (BASF Japan 사 제조, 「IRGACURE 369」)	8	1	3	20	30	8	—	—	—	—	8
		(닛폰 아에로질사 제조, 「R812」, 일차 입경 7 nm) 트리에틸실릴화 처리 실리카	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
		(닛폰 아에로질사 제조, 「R805」, 일차 입경 12 nm) 옥틸실릴화 처리 실리카	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		(닛폰 아에로질사 제조, 「RY300」, 일차 입경 7 nm) 실리콘 처리 실리카	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
		(닛폰 아에로질사 제조, 「RY50」, 일차 입경 40 nm) 실리콘 처리 실리카	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—
평가			—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—
			(닛테츠 코우교사 제조, 「실리박스」, 일차 입경 100 nm) 중공 나노실리카	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			도포성 (세공 통과성)										
			○ ◎	◎	○	△	△△	◎	○	○	○	△	○
			형상 유지성										
			◎ △	○	◎	◎	○	○	○	○	○	△	◎
			점착성										
			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			175	100	125	430	550	165	155	145	155	135	175
			점도 (Pa·s)										
			2.8	1.5	2.2	3.8	5.2	2.9	2.5	2.3	2.0	1.3	2.8
			텍스트로픽 인덱스										
			3.5	3.8	3.1	2.6	3.7	1.5	3.2	3.5	4.2	3.3	3.7
			유연성 (인장 탄성률 (kgf/cm ²))										

표 2

		실시예																				
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23									
조성 (중량부)	라디칼 중합성 화합물	우레탄아크릴레이트 (다이센-올렉스사 제조, 「KRM735」, 70 % 가 2 관능)	10	10	15	15	4	10	10	10	10	24	2									
		페녹시아테리아크릴레이트 (교에이사 화학사 제조, 「간이트아크릴레이트 PO-A」, 단관능)	20	20	20	20	15	20	20	20	20	20	40	8								
		리우렌아크릴레이트 (교에이사 화학사 제조, 「간이트아크릴레이트 L-A」, 단관능)	20	20	15	15	11	20	20	20	20	20	16	—								
		우레탄 프레스폴리머 A (중량 평균 분자량 2700)	50	50	—	25	—	—	50	50	50	20	—	—								
		우레탄 프레스폴리머 B (중량 평균 분자량 2900)			50	25	35							65								
	습기 경화형 우레탄 수지	우레탄 프레스폴리머 C (중량 평균 분자량 3100) (이소시아네이트기 및 메타크릴로일기 함유)	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	25								
		우레탄 프레스폴리머 D (중량 평균 분자량 5700)	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—								
		광 라디칼 중합 개시제	0.1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1								
		충전제	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	3								
		이소시아네이트기를 갖는 화합물	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—								
평가	이소티오시아네이트기 를 갖는 화합물	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—									
	카르보디이미드기를 갖는 화합물	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—									
	차광제	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—									
	도포성 (세공 통과성)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△									
	형상 유지성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○									
평가	점착성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○									
	점도 (Pa·s)	175	175	135	160	400	200	170	175	170	180	145	350									
	텍스트로피 인덱스	2.8	2.8	2.4	2.2	2.9	3.1	2.7	2.8	2.8	2.7	2.2	2.7									
	유연성 (인장 탄성률 (kgf/cm ²))	4.5	3.4	1.1	2.2	1.6	4.6	3.2	3.3	3.6	3.3	1.0	4.9									

표 3

			비교예			
			1	2	3	4
구성 (중량부)	라디칼 중합성 화합물	우레탄아크릴레이트 (다이셀-올렉스사 제조, 「KRM7735」, 70 % 가 2 관능)	10	—	50	—
		메녹시에틸아크릴레이트 (교에이사 화학사 제조, 「라이트아크릴레이트 P0-A」, 단관능)	20	—	25	—
		라우릴아크릴레이트 (교에이사 화학사 제조, 「라이트아크릴레이트 L-A」, 단관능)	20	—	25	—
	습기 경화형 우레탄 수지	우레탄 프레폴리머 A (중량 평균 분자량 2700)	50	100	—	—
		우레탄 프레폴리머 C (중량 평균 분자량 3100) (이소시아네이트기 및 메탄크릴로일기 함유)	—	—	—	100
	광 라디칼 중합 개시제	2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 (BASF Japan 사 제조, 「IRGACURE 369」)	1	—	1	1
평가	충전제	트리메틸실릴화 처리 실리카 (닛폰 아에로질사 제조, 「R812」, 입자 입경 7 nm)	—	8	8	8
	도포성 (세공 통과성)		○	×	○	×
	형상 유지성		×	△	○	○
	접착성		○	○	×	○
	점도 (Pa·s)		65	350	135	420
	텍스트로픽 인덱스		1.05	2.8	6.5	2.5
	유연성 (인장 탄성률 (kgf/cm ²))		3.3	13.5	0.6	15.1

[0161]

산업상 이용가능성

[0162]

본 발명에 의하면, 형상 유지성, 접착성, 속경화성, 및 도포성이 우수한 광 습기 경화형 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 그 광 습기 경화형 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 전자 부품용 접착제 및 표시 소자용 접착제를 제공할 수 있다.

부호의 설명

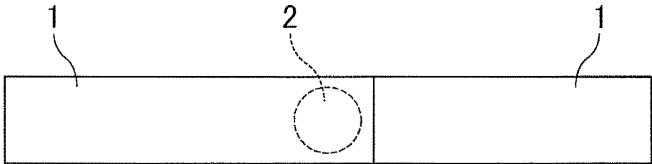
[0163]

- 1 : 슬라이드 유리
- 2 : 광 습기 경화형 수지 조성물

도면

도면1

(a)



(b)

