	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0128672	(43) 공개일자 2015년11월18일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 83/04</i> (2006.01) <i>C08F 2/44</i> (2006.01) <i>C09J 183/06</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C08L 83/04</i> (2013.01) <i>C08F 2/44</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7022469</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년02월17일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년08월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/053648</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/141819 국제공개일자 2014년09월18일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2013-053475 2013년03월15일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 요코하마 고무 가부시키키가이샤 일본국 도쿄도 미나토쿠 심바시 5초메 36반 11고</p> <p>(72) 발명자 이토 츠바사 일본국 254-8601 카나가와켄 히라츠카시 오이와케 2반 1고 요코하마 고무 가부시키키가이샤 히라츠카 세이조우쇼 나이</p> <p>이시카와 카즈노리 일본국 254-8601 카나가와켄 히라츠카시 오이와케 2반 1고 요코하마 고무 가부시키키가이샤 히라츠카 세이조우쇼 나이</p> <p>(74) 대리인 김성호</p>		

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은, 경화물의 내열성에 뛰어난 경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산 (A)와, 특정의 평균 단위식으로 나타내지는 실리콘 레진 (B)를 함유한다.

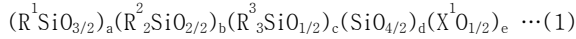
(52) CPC특허분류
C09J 183/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산 (A)와, 하기 평균 단위식 (1)로 나타내지는 실리콘 레진 (B)를 함유하는 경화성 수지 조성물.



(식 (1) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 아릴기, (메타)아크릴로일기 함유기, 알킬기, 시클로알킬기, 비닐기 함유기 및 에폭시기 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기기를 나타낸다. 복수의 R^2 및 R^3 은 각각 동일하여도 달라도 무방하다. R^1 , R^2 및 R^3 이 나타내는 전체 유기기에 대한 아릴기의 비율은 15mol% 이상이다. X^1 은, 수소 원자 및 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타낸다. a, b, c, d 및 e는,

- $0 < a \leq 1$,
- $0 \leq b < 1$,
- $0 \leq c < 1$,
- $0 \leq d < 1$,
- $0 \leq e < 1$,
- $0 \leq b/a \leq 10$,
- $0 \leq c/a \leq 5$,
- $0 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.3$,
- $0 \leq e/(a+b+c+d) \leq 0.4$

의 관계식을 만족시킨다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘 레진 (B)가 (메타)아크릴로일기를 가지는, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리실록산 (A)가 아릴기를 가지는, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리실록산 (A)가 알콕시기를 가지는, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리실록산 (A)가 우레탄 결합을 가지는, 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

한층 더 단관능 (메타)아크릴 모노머 (C) 및 광 중합 개시제를 함유하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

한층 더 에스테르기를 복수로 가지는 (메타)아크릴레이트 모노머 (D)를 함유하는, 경화성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 액정 디스플레이 등의 전자 기기용 접착제로서 호적(好適)하게 이용할 수 있는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 디스플레이 등의 전자 기기에는 여러 부위에 접착제가 사용된다. 이와 같은 접착제로서는, 예를 들어, 아크릴 모노머나 아크릴 올리고머를 함유하는 광 경화성 수지 조성물 등을 들 수 있다.

[0003] 예를 들어, 특허 문헌 1에는, 액정 디스플레이 등의 표시체와 광학 기능 재료를 붙여 맞추는 접착제로서, 폴리우레탄을 골격에 가지는 (메타)아크릴레이트 올리고머(이른바 우레탄 아크릴레이트)를 포함하는 광 경화형 수지 조성물이 개시되어 있다(청구항 5 등).

[0004] 한편, 전자 기기는 고온 환경 하에 노출되는 일이 많이 있기 때문에, 사용되는 접착제에는 내열성이 요구된다.

[0005] 예를 들어, 전자 기기에 사용하는 접착제의 내열성이 불충분하면, 전자 기기가 고온 환경 하에 노출되었을 경우에 접착 강도가 저하되고, 전자 기기의 동작 불량 등의 좋지 않은 상태에 연결된다. 따라서, 전자 기기에 사용하는 접착제에는, 고온 환경 하에 노출되어도 접착 강도가 저하되기 어려운 것이 요구된다.

[0006] 또한, 액정 디스플레이 등의 표시 기기에 사용하는 접착제의 내열성이 불충분하면, 고온 환경 하에 노출되었을 경우에 접착제의 경화물이 열화하여 착색되고, 시인성(視認性) 등의 표시 성능이 저하된다고 하는 문제가 생긴다. 따라서, 액정 디스플레이 등의 표시 기기에 사용하는 접착제에는, 고온 환경 하에 노출되어도 착색이 생기지 않는 것이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : WIPO 국제공개공보 제2010/027041호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들이 특허 문헌 1을 참조하여, 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 경화성 수지 조성물에 관하여 검토하였는데, 경화물을 고온 환경 하에 노출하였을 경우에, 접착 강도의 저하나 착색이 생기는 것이 밝혀졌다. 즉, 경화물의 내열성이 불충분한 것이 밝혀졌다.

[0009] 그래서, 본 발명은, 상기 실정을 감안하여, 경화물의 내열성에 뛰어난 경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는, 상기 과제를 달성할 수 있도록 예의(銳意) 연구한 결과, (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산과 특정의 평균 단위식으로 나타내지는 실리콘 레진을 병용하는 것으로, 경화물의 내열성이 뛰어난 경화성 수지 조성물이 얻어지는 것을 찾아내어, 본 발명에 이르렀다.

- [0011] 즉, 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내었다.
- [0012] (1) 1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산 (A)와, 하기 평균 단위식 (1)로 나타내지는 실리콘 레진 (B)를 함유하는 경화성 수지 조성물.
- [0013] $(R^1SiO_{3/2})_a(R^2SiO_{2/2})_b(R^3SiO_{1/2})_c(SiO_{4/2})_d(X^1O_{1/2})_e \dots (1)$
- [0014] (식 (1) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 아릴기, (메타)아크릴로일기 함유기, 알킬기, 시클로알킬기, 비닐기 함유기 및 에폭시기 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기기를 나타낸다. 복수의 R^2 및 R^3 은 각각 동일하여도 달라도 무방하다. R^1 , R^2 및 R^3 이 나타내는 전체 유기기에 대한 아릴기의 비율은 15mol% 이상이다. X^1 은, 수소 원자 및 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타낸다. a, b, c, d 및 e는,
- [0015] $0 < a \leq 1$,
- [0016] $0 \leq b < 1$,
- [0017] $0 \leq c < 1$,
- [0018] $0 \leq d < 1$,
- [0019] $0 \leq e < 1$,
- [0020] $0 \leq b/a \leq 10$,
- [0021] $0 \leq c/a \leq 5$,
- [0022] $0 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.3$,
- [0023] $0 \leq e/(a+b+c+d) \leq 0.4$
- [0024] 의 관계식을 만족시킨다.)
- [0025] (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 실리콘 레진 (B)가 (메타)아크릴로일기를 가지는, 경화성 수지 조성물.
- [0026] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 폴리실록산 (A)가 아릴기를 가지는, 경화성 수지 조성물.
- [0027] (4) 상기 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리실록산 (A)가 알콕시기를 가지는, 경화성 수지 조성물.
- [0028] (5) 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리실록산 (A)가 우레탄 결합을 가지는, 경화성 수지 조성물.
- [0029] (6) 상기 (1) ~ (5) 중 어느 하나에 있어서, 한층 더 단관능 (메타)아크릴 모노머 (C) 및 광 중합 개시제를 함유하는, 경화성 수지 조성물.
- [0030] (7) 상기 (1) ~ (6) 중 어느 하나에 있어서, 한층 더 에스테르기를 복수로 가지는 (메타)아크릴레이트 모노머 (D)를 함유하는, 경화성 수지 조성물.

발명의 효과

- [0031] 이하에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 경화물의 내열성에 뛰어난 경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

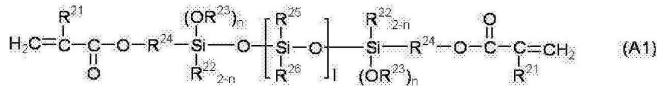
- [0032] 이하, 본 발명의 경화성 수지 조성물(이하, 단지, 본 발명의 조성물이라고도 한다)에 관하여 설명한다. 덧붙여, 본 명세서에 있어서 「~」을 이용하여 나타내지는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0033] 본 발명의 조성물은, 1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산 (A)와, 후술하는 평균 단위식 (1)로 나타내지는 실리콘 레진 (B)를 함유하는 경화성 수지 조성물이다.
- [0034] 본 발명의 조성물은 이와 같은 구성을 취하는 것에 의하여, 경화물이 뛰어난 내열성을 나타내는 것이라고 생각

된다.

- [0035] 이것은, 상세하게는 분명하지 않지만, 대략 이하대로라고 추측된다.
- [0036] 본 발명의 조성물은, 상술대로, 특정의 폴리실록산 (A)와 특정의 실리콘 레진 (B)를 병용한다. 여기서, 후술하는 대로, 본 발명에서 사용하는 실리콘 레진 (B)는 분지(分岐) 구조를 가진다.
- [0037] 본 발명의 조성물은 이와 같은 2개의 성분을 병용하기 때문에, 그 경화물은, (메타)아크릴로일기가 가교한 폴리실록산과 분지 구조를 가지는 특정의 실리콘 레진이 서로 얽힌 실록산 골격의 복합체가 되어, 내라디칼성 등의 화학적 내구성이 향상된다. 이와 같은 화학적 내구성의 향상이 내열성 향상에 기여하는 것이라고 생각된다.
- [0038] 이것은, 후술하는 비교예 1 및 2가 나타내는 바와 같이, 상기 특정의 폴리실록산 (A) 및 상기 특정의 실리콘 레진 (B)를 함유하지 않는 경우에는, 경화물의 내열성이 불충분하게 되는 것으로부터도 추측된다.
- [0039] 특히 본 발명에서는, 실리콘 레진 (B)에 있어서, 후술하는 아릴기율을 15mol% 이상으로 하는 점에 특징이 있다. 이와 같은 실리콘 레진을 이용하는 것에 의하여, 경화 시에 아릴기끼리의 패키징이 진행되어, 고온 환경 하에 노출되어도 구조 변화하기 어려운 경화물이 된다. 즉, 내열성 및 강인성(強靱性)에 뛰어난 경화물이 되는 것이라고 생각된다.
- [0040] 이것은, 후술하는 비교예 3이 나타내는 바와 같이, 가령, 폴리실록산 (A)와 실리콘 레진을 병용하여도, 실리콘 레진의 후술하는 아릴기율이 15mol% 미만인 경우에는, 경화물의 내열성이 불충분하게 되는 것으로부터도 추측된다.
- [0041] 이하에, 폴리실록산 (A) 및 실리콘 레진 (B) 및 소망에 따라 함유하여도 무방한 다른 성분에 관하여 상술한다.
- [0042] <폴리실록산 (A)>
- [0043] 본 발명의 조성물에 사용되는 폴리실록산 (A)는, 1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산이면 특별히 한정되지 않는다. 덧붙여, 본원에 있어서, (메타)아크릴로일기란, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타낸다. 또한, 폴리실록산이란, 주쇄(主鎖)에 실록산 구조(-Si-O-)를 2개 이상 가지는 화합물을 말한다.
- [0044] 상술대로, 폴리실록산 (A)는 경화 시에 폴리실록산 (A)의 (메타)아크릴로일기끼리의 반응에 의하여 가교한다. 또한, 후술하는 실리콘 레진 (B)가 (메타)아크릴로일기를 가지는 경우에는, 폴리실록산 (A)끼리 뿐만이 아니라, 실리콘 레진 (B)와도 가교한다.
- [0045] 폴리실록산 (A)는, 직쇄상(直鎖狀)의 폴리실록산이어도 분지상(分岐狀)의 폴리실록산이어도 상관없다. 그 중에서도, 경화물의 신장이 뛰어난 이유로부터, 직쇄상의 폴리실록산(직쇄상 폴리실록산)인 것이 바람직하다.
- [0046] 폴리실록산 (A)에 있어서, 상기 (메타)아크릴로일기를 가지는 위치는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 폴리실록산 (A)는, 말단에 (메타)아크릴로일기를 가지는 것이어도, 측쇄(側鎖)에 (메타)아크릴로일기를 가지는 것이어도 무방하다. 그 중에서도, 경화물의 신장이 뛰어난 이유로부터, 말단에 (메타)아크릴로일기를 가지는 것이 바람직하다. 폴리실록산 (A)가 직쇄상 폴리실록산인 경우, 양 말단에 (메타)아크릴로일기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0047] 폴리실록산 (A) 중의 규소 원자에 결합하는 기로서는, 예를 들어, 수소 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기, 알콕시기, 히테로 원자를 가지고 있어도 무방한 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0048] 상기 할로겐 원자로서는, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- [0049] 상기 히테로 원자를 가지고 있어도 무방한 탄화수소기의 히테로 원자로서는, 예를 들어, 산소 원자, 질소 원자, 유황 원자, 인 원자 등을 들 수 있다.
- [0050] 상기 히테로 원자를 가지고 있어도 무방한 탄화수소기의 탄화수소기로서는, 예를 들어, 지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 또는 이것들을 조합한 기 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 지방족 탄화수소기는, 직쇄상, 분지쇄상, 환상(環狀) 중 어느 것이어도 무방하다. 상기 지방족 탄화수소기의 구체예로서는, 직쇄상 또는 분지상의 알킬기(특히, 탄소수 1 ~ 10), 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기(탄소수 2 ~ 10), 직쇄상 또는 분지상의 알키닐기(특히, 탄소수 2 ~ 10), 직쇄상 또는 분지상의 시클로알킬기 등을 들 수 있다.

- [0052] 상기 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어, 탄소수 6 ~ 20의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 아릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 상기 아릴기로서는, 예를 들어, 페닐기(이하, 「Ph」로 나타내는 일이 있다), 톨릴기, 크실릴기 등의 탄소수 6 ~ 18의 아릴기 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 페닐기인 것이 바람직하다.
- [0053] 폴리실록산 (A)는, 아릴기를 가지는 것인 것이 바람직하다. 아릴기의 구체예 및 호적인 태양(態樣)은 상술대road이다.
- [0054] 그 중에서도, 폴리실록산 (A)의 규소 원자에 결합하는 기의 5 ~ 50mol%가 아릴기인 것인 것이 바람직하고, 10 ~ 30mol%가 아릴기인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 폴리실록산 (A)는, 피착체와의 접착성에 뛰어난 이유로부터, 알콕시기를 가지는 것인 것이 바람직하다.
- [0056] 폴리실록산 (A)는, 투명성의 관점으로부터, 아릴기 및 알콕시기를 가지는 것인 것이 바람직하다.
- [0057] 폴리실록산 (A)는, 경화물 중에 수소 결합이 형성되어 경화물의 밀착성이 향상되는 이유로부터, 우레탄 결합을 가지는 것인 것이 바람직하다.
- [0058] 폴리실록산 (A)의 호적인 태양으로서는, 예를 들어, 하기 식 (A1)로 나타내지는 화합물 등을 들 수 있다.

화학식 1



- [0059] 상기 식 (A1) 중, R²¹은 수소 원자 또는 메틸기(이하, 「Me」로 나타내는 일이 있다)를 나타낸다. 복수의 R²¹은 동일하여도 달라도 무방하다.
- [0060] 상기 식 (A1) 중, R²²는 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 1 ~ 6)를 나타낸다. 탄화수소기의 구체예는 상술대road이다. 복수의 R²²는 동일하여도 달라도 무방하다.
- [0061] 상기 식 (A1) 중, R²³은 수소 원자 또는 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 1 ~ 18)를 나타낸다. 탄화수소기의 구체예는 상술대road이다. 복수의 R²³은 동일하여도 달라도 무방하다.
- [0062] 상기 식 (A1) 중, R²⁴는 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 예를 들어, 치환 혹은 무치환의 지방족 탄화수소기(예를 들어, 알킬렌기. 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8), 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기(예를 들어, 아릴렌기. 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12), -O-, -S-, -SO₂-, -N(R)-(R: 알킬기), -CO-, -NH-, -COO-, -CONH-, 또는 이것들을 조합한 기(예를 들어, 알킬렌옥시기(-C_mH_{2m}O-: m은 양의 정수), 알킬렌옥시카르보닐기, 알킬렌카르보닐옥시기 등) 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 식 (A1) 중, R²⁵ 및 R²⁶은, 헤테로 원자를 가지고 있어도 무방한 탄화수소기를 나타낸다. 헤테로 원자를 가지고 있어도 무방한 탄화수소기의 구체예는 상술대road이다. R²⁵ 및 R²⁶은 동일하여도 달라도 무방하다.
- [0064] 상기 식 (A1) 중, 1은 양의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 1 ~ 500의 정수인 것이 바람직하고, 3 ~ 300의 정수인 것이 보다 바람직하다.
- [0065] 상기 식 (A1) 중, n은 0 ~ 2의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 피착체와의 접착성이 뛰어난 이유로부터, 1 이상의 정수인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 식 (A1)로 나타내지는 화합물은, 경화물의 내열성 및 강인성이 보다 뛰어난 이유로부터, 규소 원자에 결합하는 기의 5 ~ 50mol%가 아릴기인 것인 것이 바람직하고, 10 ~ 30mol%가 아릴기인 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 폴리실록산 (A)의 중량 평균 분자량(Mw)은 특별히 제한되지 않지만, 경화물의 인성 및 신장이 뛰어난 이유로부터

터, 100 ~ 1,000,000인 것이 바람직하고, 500 ~ 50,000인 것이 보다 바람직하다.

[0069] 덧붙여, 본원에 있어서, 증량 평균 분자량이란, 클로로포름을 용매로 하는 겔·투과·크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정된 폴리스티렌 환산의 증량 평균 분자량으로 한다.

[0070] 또한, 폴리실록산 (A)의 25℃에 있어서의 점도는, 20 ~ 1,000,000mPa·s인 것이 바람직하고, 200 ~ 100,000mPa·s인 것이 보다 바람직하다.

[0071] 덧붙여, 본원에 있어서, 점도란, JIS K7117-1의 4.1(브룩필드(Brookfield)형 회전 점도계)에 준거하여, 25℃에 있어서 측정된 것으로 한다.

[0072] 본 발명의 조성물에 있어서, 폴리실록산 (A)의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 경화물의 인성 및 신장에 뛰어난 것으로부터, 10 ~ 90질량%인 것이 바람직하고, 30 ~ 70질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0073] (폴리실록산 (A)의 합성 방법)

[0074] 폴리실록산 (A)의 합성 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 폴리실록산 (a1)과 (메타)아크릴로일기를 가지는 모노머 (a2)를 반응시켜, 1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산을 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0075] 그 중에서도, 말단(바람직하게는 양 말단)에 실란올기를 가지는 폴리실록산 (a11)과 (메타)아크릴로일기를 가지는 알콕시실란 (a21)을 반응시키는 방법인 것이 바람직하다. (메타)아크릴로일기를 가지는 알콕시실란 (a21)은, 피착체와의 밀착성에 뛰어난 관점으로부터, 알콕시기를 2개 이상 가지는 것인 것이 바람직하다.

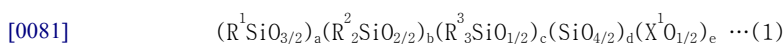
[0076] 폴리실록산 (a1)과 (메타)아크릴로일기를 가지는 모노머 (a2)를 반응시켜 폴리실록산 (A)를 합성하는 방법의 다른 호적한 태양으로서, 예를 들어, 말단(바람직하게는 양 말단)에 하이드록시알킬기(-R-OH: R은 알킬렌기)를 가지는 폴리실록산 (a12)와 (메타)아크릴로일기를 가지는 이소시아네이트 (a22)를 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0077] 또한, 폴리실록산 (a1)과 (메타)아크릴로일기를 가지는 모노머 (a2)를 반응시켜 폴리실록산 (A)를 합성하는 방법의 다른 호적한 태양으로서, 에폭시기를 가지는 폴리실록산 (a13)과 (메타)아크릴산을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0078] 폴리실록산 (A)의 합성에 사용되는 상기 폴리실록산 (a1)은, 경화물의 투명성이 뛰어나고, 또한, 경화물의 내열성이 보다 뛰어난 이유로부터, 아릴기를 가지는 것인 것이 바람직하다. 아릴기의 구체예 및 호적한 태양은 상술대로이다.

[0079] <실리콘 레진 (B)>

[0080] 본 발명의 조성물에 사용되는 실리콘 레진 (B)는, 하기 평균 단위식 (1)로 나타내지는 실리콘 레진이다. 여기서, 하기 평균 단위식 (1)은, 실리콘 레진 (B)를 구성하는 전체 실록산 단위를 1몰로 하였을 경우의 각 실록산 단위의 몰수를 나타낸 것이다.



[0082] 상기 식 (1) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 아릴기, (메타)아크릴로일기 함유기, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 ~ 10), 시클로알킬기, 비닐기 함유기 및 에폭시기 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기기를 나타낸다. 복수의 R^2 및 R^3 은 각각 동일하여도 달라도 무방하다.

[0083] 덧붙여, 실리콘 레진 (B) 중에 단위 ($R^1SiO_{3/2}$)가 복수로 존재하는 경우, 어떤 단위 ($R^1SiO_{3/2}$)와 다른 단위 ($R^1SiO_{3/2}$)는 동일하여도 달라도 무방하다. 즉, 어떤 단위 ($R^1SiO_{3/2}$)의 R^1 과 다른 단위 ($R^1SiO_{3/2}$)의 R^1 은 동일하여도 달라도 무방하다. ($R^2SiO_{2/2}$), ($R^3SiO_{1/2}$), ($X^1O_{1/2}$)에 관해서도 마찬가지이다.

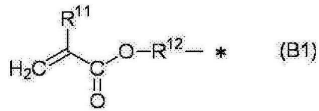
[0084] 상기 아릴기의 구체예 및 호적한 태양은 상술대로이다.

[0085] 상기 (메타)아크릴로일기 함유기는, (메타)아크릴로일기를 함유하는 기이면 특별히 제한되지 않지만, 경화성의 관점으로부터, (메타)아크릴로일옥시기를 치환기로서 가지는 탄화수소기인 것이 바람직하고, (메타)아크릴로일

옥시기를 치환기로서 가지는 알킬기(특히 탄소수 1 ~ 10)인 것이 보다 바람직하다.

[0086] 상기 (메타)아크릴로일기 함유기의 호적한 태양으로서는, 예를 들어, 하기 식 (B1)로 나타내지는 기를 들 수 있다.

화학식 2



[0087]

[0088] 상기 식 (B1) 중, R¹¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0089] 상기 식 (B1) 중, R¹²는 2개의 유기기를 나타낸다. 2개의 유기기의 구체예 및 호적한 태양은, 상술한 식 (A1) 중의 R²⁴와 같다.

[0090] 상기 식 (B1) 중, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0091] 상기 비닐기 함유기는, 비닐기(CH₂=CH-)(이하, 「Vi」로 나타내는 일이 있다)를 함유하는 기이면 특별히 제한되지 않는다. 상기 비닐기 함유기로서는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 비닐기인 것이 바람직하다.

[0092] 상기 식 (1)에 있어서, R¹, R² 및 R³이 나타내는 전체 유기기에 대한(전체 유기기 중의) 아릴기의 비율(이하, 아릴기율이라고도 한다)은 15mol% 이상이다. 그 중에서도, 경화물의 밀착성 및 투명성이 뛰어난 이유로부터, 25mol% 이상인 것이 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 통상, 80mol% 이하이고, 70mol% 이하인 것이 바람직하다.

[0093] 예를 들어, 실리콘 레진 (B) 중에 R¹로 나타내지는 아릴기가 3mol, R²로 나타내지는 (메타)아크릴로일기 함유기가 2mol, R³로 나타내지는 알킬기가 5mol 존재하고, 그 외에 R¹, R² 또는 R³이 나타내는 유기기가 존재하지 않는 경우, R¹, R² 및 R³이 나타내는 전체 유기기는 10mol 존재하고, 그 중 아릴기는 3mol 존재하게 되기 때문에, 아릴기율은 30mol%(=3/10)가 된다.

[0094] 상기 식 (1) 중, X¹은, 수소 원자 및 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 ~ 10)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타낸다. 상기 알킬기는, 직쇄상, 분지쇄상, 환상 중 어느 것이어도 무방하다.

[0095] 상기 식 (1) 중, a, b, c, d 및 e는,

[0096] 0 < a ≤ 1,

[0097] 0 ≤ b < 1,

[0098] 0 ≤ c < 1,

[0099] 0 ≤ d < 1,

[0100] 0 ≤ e < 1,

[0101] 0 ≤ b/a ≤ 10,

[0102] 0 ≤ c/a ≤ 5,

[0103] 0 ≤ d/(a+b+c+d) ≤ 0.3,

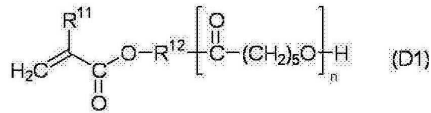
[0104] 0 ≤ e/(a+b+c+d) ≤ 0.4

[0105] 의 관계식을 만족시킨다.

- [0106] b/a 는, 0 ~ 1.0인 것이 바람직하다.
- [0107] c/a 는, 0 ~ 1.0인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 0.7인 것이 보다 바람직하다.
- [0108] $d/(a+b+c+d)$ 는, 0 ~ 1.0인 것이 바람직하다.
- [0109] $e/(a+b+c+d)$ 는, 0 ~ 1.0인 것이 바람직하다.
- [0110] 상술대로, 상기 식 (1) 중, a 는 정수(>0)이다. 즉, 실리콘 레진 (B)는 ($R^1SiO_{3/2}$)로 나타내지는 분지 구조를 가진다.
- [0111] 실리콘 레진 (B)는, 경화물의 밀착성에 뛰어난 이유로부터, 상술한 (메타)아크릴로일기 함유기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0112] 실리콘 레진 (B)의 중량 평균 분자량(M_w)은 특별히 제한되지 않지만, 경화물의 인성 및 강성의 관점으로부터, 1,000 ~ 300,000인 것이 바람직하고, 1,500 ~ 100,000인 것이 보다 바람직하다.
- [0113] 본 발명의 조성물에 있어서, 실리콘 레진 (B)의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 상기 폴리실록산 (A)의 함유량에 대하여, 10 ~ 200질량%인 것이 바람직하고, 50 ~ 150질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0114] (실리콘 레진 (B)의 합성 방법)
- [0115] 실리콘 레진 (B)를 합성하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 아릴기를 가지는 트리알콕시실란을 탈알코올 축합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0116] 실리콘 레진 (B)를 합성하는 방법의 호적한 태양으로서, 아릴기를 가지는 트리알콕시실란 (b1)과 (메타)아크릴로일기 함유기를 가지는 트리알콕시실란 (b2)와 중합성기(바람직하게는 비닐기)를 가지는 디실록산 (b3)을 탈알코올 축합하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 (메타)아크릴로일기 함유기의 정의 및 호적한 태양은 상술대로이다.
- [0117] <단관능 (메타)아크릴 모노머 (C)>
- [0118] 본 발명의 조성물은, 경화물의 유연성에 뛰어난 이유로부터, 한층 더 단관능 (메타)아크릴 모노머 (C)를 함유하는 것이 바람직하다. 덧붙여, (메타)아크릴 모노머란, 아크릴 모노머 또는 메타크릴 모노머를 나타낸다.
- [0119] 상기 단관능 (메타)아크릴 모노머 (C)로서는, 특별히 제한되지 않지만, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 이소스테아릴(메타)아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 등의 지방족 (메타)아크릴레이트, 노닐페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 노닐페녹시에틸테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등의 방향족 (메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 테트라시클로도데카닐(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트 등의 지환식(脂環式) (메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 노르보르닐(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시메틸-2-메틸비시클로헥탄아다만틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0120] 덧붙여, 단관능 (메타)아크릴 모노머 (C)에는, 에스테르기를 복수로 가지는 단관능 (메타)아크릴 모노머는 포함되지 않는다.
- [0121] 본 발명의 조성물에 있어서, 단관능 (메타)아크릴 모노머 (C)의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 경화물의 인성 및 유연성의 관점으로부터, 조성물 전량에 대하여 10 ~ 30질량%인 것이 바람직하다.
- [0122] <에스테르기를 복수로 가지는 (메타)아크릴레이트 모노머 (D)>
- [0123] 본 발명의 조성물은, 경화물의 인성 및 유연성, 및 피착체와의 밀착성의 관점으로부터, 한층 더 에스테르기를 복수로 가지는 (메타)아크릴레이트 모노머 (D)(이하, 단지, 에스테르기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머 (D)라고도 한다)를 함유하고 있어도 무방하다.

[0124] 에스테르기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머 (D)로서는, 특별히 제한되지 않지만, 경화물의 인성 및 유연성, 및, 피착체와의 밀착성의 관점으로부터, 하기 식 (D1)로 나타내지는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 3



[0125]

[0126] 상기 식 (D1) 중, R¹¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0127] 상기 식 (D1) 중, R¹²는 단결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기의 구체에 및 호적한 태양은, 상술한 식 (A1) 중의 R²⁴와 같다.

[0128] 상기 식 (D1) 중, n은 1 ~ 25의 정수를 나타낸다.

[0129] 본 발명의 조성물에 있어서, 에스테르기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머 (D)의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 경화물의 인성 및 유연성, 및, 피착체와의 밀착성의 관점으로부터, 조성물 전량에 대하여, 5 ~ 30질량%인 것이 바람직하다.

[0130] <광 중합 개시제>

[0131] 본 발명의 조성물은, 한층 더 광 중합 개시제를 함유하고 있어도 무방하다.

[0132] 광 중합 개시제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 아세토페논류, 벤조인류, 벤조페논류(1-하이드록시-1,2,3,4,5,6-헥사하이드로벤조페논 등), 포스핀옥사이드류, 케탈류, 안트라퀴논류, 티오크산톤류, 아조 화합물, 과산화물류, 2,3-디알킬디온 화합물류, 디설피드 화합물류, 플루오로아민 화합물류, 방향족 술포늄류, 로핀 다이머류, 오늄 염류, 보레이트 염류, 활성 에스테르류, 활성 할로젠류, 무기 착체, 쿠마린류 등을 들 수 있다.

[0133] 본 발명의 조성물에 있어서, 광개시 중합 개시제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 경화성 및 저장 안정성의 관점으로부터, 1 ~ 5질량%인 것이 바람직하다.

[0134] <그 외의 성분>

[0135] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라서, 그 효과나 목적을 해치지 않는 범위에서 한층 더 첨가제를 함유할 수 있다.

[0136] 첨가제로서는, 예를 들어, 무기 필러, 산화 방지제, 활제, 자외선 흡수제, 열 광 안정제, 분산제, 대전 방지제, 중합 금지제, 소포제, 경화 촉진제, 용제, 무기 형광제, 노화 방지제, 라디칼 금지제, 접착성 개량제, 난연제, 계면 활성제, 보존 안정성 개량제, 오존 노화 방지제, 증점제, 가소제, 방사선 차단제, 핵제, 커플링제, 도전성 부여제, 인계 과산화물 분해제, 안료, 금속 불활성화제, 물성 조정제를 들 수 있다. 각종 첨가제는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 종래 공지된 것을 들 수 있다.

[0137] 본 발명의 조성물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 상술한 필수 성분 및 임의 성분을 혼합하는 것에 의하여 제조하는 방법을 들 수 있다.

[0138] 본 발명의 조성물은, 액정 디스플레이, 기록 매체, 광학 기기, 반도체 집적 회로 등의 전자 기기용의 접착제, 프라이머, 봉지재(封止材) 등에 호적하게 사용할 수 있다.

실시예

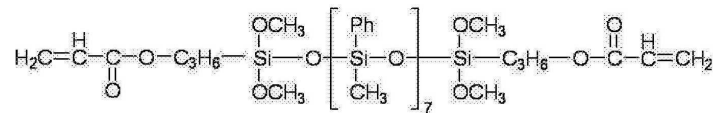
[0140] 이하, 실시예에 의하여, 본 발명에 관하여 한층 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0141] (폴리실록산 A1의 합성)

[0142]

양 말단에 실란올기를 가지는 메틸페닐폴리실록산[HO(PhMeSiO)₇H](100g), KBM5103(3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 신에츠 카가쿠 코교샤(信越化学工業社)제)(68g), 초산(1g)을 혼합하고, 140℃에서 4시간 반응시켜, 양 말단에 아크릴로일기를 가지는 메틸페닐폴리실록산을 합성하였다. 얻어진 메틸페닐폴리실록산을 폴리실록산 A1로 한다. 폴리실록산 A1은 하기 구조이며, 아릴기(페닐기) 및 알콕시기(메톡시기)를 가지고, 한층 더 양 말단에 아크릴로일기를 가진다.

화학식 4



폴리실록산 A1

[0143]

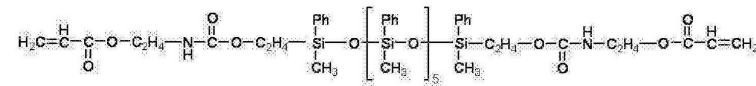
(폴리실록산 A2의 합성)

[0144]

[0145]

양 말단 카르비놀 변성 메틸페닐폴리실록산[HOCH₂CH₂(PhMeSiO)₆PhMeSiCH₂CH₂OH, Mw: 5,000](100g), 2-이소시아네이트에틸아크릴레이트(5g), 네오스탄 U-28(무기 금속 촉매, 닛토 카세이샤(日東化成社)제)(반응 용액에 대한 농도: 20ppm)을 혼합하고, 70℃에서 2시간 반응시켜, 양 말단에 아크릴로일기를 가지는 메틸페닐폴리실록산을 합성하였다. 얻어진 메틸페닐폴리실록산을 폴리실록산 A2로 한다. 폴리실록산 A2는 하기 구조이며, 아릴기(페닐기) 및 우레탄 결합을 가지고, 한층 더 양 말단에 아크릴로일기를 가진다. 덧붙여, 폴리실록산 A2는 알콕시기를 가지지 않는다.

화학식 5



폴리실록산 A2

[0146]

(폴리실록산 A3의 합성)

[0147]

[0148]

페닐기 함유 에폭시 변성 폴리실록산(상품명: X-22-2000, 신에츠 카가쿠 코교샤제)(100g), 아크릴산(20g), 테트라메틸포스포늄브로마이드(1g)를 혼합하고, 100℃에서 5시간 반응시켜, 측쇄에 아크릴로일기를 가지는 페닐기 함유 폴리실록산을 합성하였다. 얻어진 페닐기 함유 폴리실록산을 폴리실록산 A3으로 한다. 폴리실록산 A3은, 아릴기(페닐기)를 가지고, 한층 더 측쇄에 아크릴로일기를 가진다. 덧붙여, 폴리실록산 A3은 알콕시기를 가지지 않는다.

[0149]

(폴리실록산 A4의 합성)

[0150]

양 말단에 실란올기를 가지는 디메틸폴리실록산(상품명: KF9701, 신에츠 카가쿠 코교샤제)(100g), KBM5103(3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 신에츠 카가쿠 코교샤제)(17g), 초산(1g)을 혼합하고, 140℃에서 4시간 반응시켜, 양 말단에 아크릴로일기를 가지는 디메틸폴리실록산을 합성하였다. 얻어진 디메틸폴리실록산을 폴리실록산 A4로 한다. 폴리실록산 A4는, 알콕시기(메톡시기)를 가지고, 한층 더 양 말단에 아크릴로일기를 가진다. 덧붙여, 폴리실록산 A4는 아릴기를 가지지 않는다.

[0151]

(우레탄 아크릴레이트 X1의 합성)

[0152]

교반기를 구비한 반응 용기에, 수평균 분자량 1000의 폴리프로필렌 글리콜 182.67g, 수평균 분자량 4000의 폴리프로필렌 글리콜 16.48g, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸 0.183g, 툴릴렌디이소시아네이트 255.14g, 2-에틸헥실아크릴레이트 94.35g을 넣고, 이것들을 교반하면서, 액 온도가 15℃가 될 때까지 냉각하였다. 디부틸주석 디라우레이트 0.608g을 첨가한 후, 온도가 40℃ 이상이 되지 않게 주의하면서, 1시간 정도 교반하였다. 실온이 될 때까지 교반한 후, 2-하이드록시프로필아크릴레이트 87.56g을, 액 온도가 30℃를 넘지 않게 조절하면서 적하(滴下)하였

다. 적하 종료 후, 액 온도 40℃에서 1시간 교반하였다. 다음으로, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 218.64g을, 액 온도가 60℃를 넘지 않게 조절하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 액 온도 60℃에서 교반하였다. 잔류 이소시아네이트기 농도가 0.1질량% 이하가 되었을 때를 반응 종료로 하여, 우레탄 아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 우레탄 아크릴레이트를 우레탄 아크릴레이트 X1로 한다.

- [0153] (실리콘 레진 B1의 합성)
- [0154] 교반기, 환류 냉각관, 투입구, 온도계가 장착된 4구 플라스크에 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 64.2g, 물 90g, 트리플루오로메탄술폰산 0.14g 및 톨루엔 200g을 투입하여 혼합하고, 교반하면서 KBM103(페닐트리메톡시실란, 신에즈 카가쿠 코교샤제) 189g, KBM5103(3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 신에즈 카가쿠 코교샤제) 38g을 1시간 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 가열 환류하였다. 냉각 후, 하층을 분리하고, 톨루엔 용액층을 3회 수세(水洗)하였다. 수세한 톨루엔 용액층에 5% 탄산수소나트륨 수용액 100g을 가하고, 교반하면서 75℃로 승온(昇溫)하여 1시간 환류하였다. 냉각 후, 하층을 분리하고, 상층의 톨루엔 용액층을 3회 수세하였다. 남은 톨루엔 용액층을 감압 농축하여 액상(液狀)인 실리콘 레진을 얻었다. 얻어진 실리콘 레진을 실리콘 레진 B1로 한다.
- [0155] 실리콘 레진 B1에 관하여 NMR 분석을 행하였는데, 평균 단위식은 이하대로였다.
- [0156] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.53}(\text{AcSiO}_{3/2})_{0.09}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.38}$
- [0157] 여기서, Ac는 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 를 나타낸다.
- [0158] 실리콘 레진 B1은 아크릴로일기를 가진다.
- [0159] 실리콘 레진 B1의 아릴기율은 30mol%이다.
- [0160] (실리콘 레진 B2의 합성)
- [0161] KBM103의 양을 94.5g으로 하고, KBM5103의 양을 76g으로 한 것 이외는, 실리콘 레진 B1의 합성과 마찬가지로의 수순에 따라서, 실리콘 레진을 얻었다. 얻어진 실리콘 레진을 실리콘 레진 B2로 한다.
- [0162] 실리콘 레진 B2에 관하여 NMR 분석을 행하였는데, 평균 단위식은 이하대로였다.
- [0163] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.32}(\text{AcSiO}_{3/2})_{0.22}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.46}$
- [0164] 여기서, Ac는 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 를 나타낸다.
- [0165] 실리콘 레진 B2는 아크릴로일기를 가진다.
- [0166] 실리콘 레진 B2의 아릴기율은 17mol%이다.
- [0167] (실리콘 레진 B3의 합성)
- [0168] KBM5103을 첨가하지 않은 것 이외는, 실리콘 레진 B1의 합성과 마찬가지로의 수순에 따라서, 실리콘 레진을 얻었다. 얻어진 실리콘 레진을 실리콘 레진 B3으로 한다.
- [0169] 실리콘 레진 B3에 관하여 NMR 분석을 행하였는데, 평균 단위식은 이하대로였다.
- [0170] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.58}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.42}$
- [0171] 실리콘 레진 B3은 (메타)아크릴로일기를 가지지 않는다.
- [0172] 실리콘 레진 B3의 아릴기율은 32mol%이다.
- [0173] (실리콘 레진 X1의 합성)
- [0174] 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 양을 68g으로 하고, KBM103의 양을 9.9g으로 하고, KBM5103의 양을 51g으로 한 것 이외는, 실리콘 레진 B1의 합성과 마찬가지로의 수순에 따라서, 실리콘 레진을 얻었다. 얻어진 실리콘 레진을 실리콘 레진 X1로 한다.
- [0175] 실리콘 레진 X1에 관하여 NMR 분석을 행하였는데, 평균 단위식은 이하대로였다.
- [0176] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.05}(\text{AcSiO}_{3/2})_{0.22}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.73}$

- [0177] 여기서, Ac는 $-C_3H_6OC(=O)CH=CH_2$ 를 나타낸다.
- [0178] 실리콘 레진 X1의 아릴기율은 2mol%이다.
- [0179] <실시에 1 ~ 10, 비교예 1 ~ 3>
- [0180] 하기 제1표에 나타내는 성분을 동 표에 나타내는 양(단위: 질량부)으로 이용하여, 이것들을 진공 교반기로 균일하게 혼합하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- [0181] <접착 강도>
- [0182] 얻어진 경화성 수지 조성물을 유리판에 도포하고(도포 면적: $\phi 5mm$, 도포 두께: 0.3mm), 상기 도포한 부분에 다른 유리판을 열십자로 붙여 맞추었다. 그 후, 광 조사 장치(장치명: GS UVSYSYSTEM TYPE S250-01, 광원: 메탈 하이드로 램프, 지에스·유아사 라이팅사(GS Yuasa International Ltd.)제)를 이용하여 광 조사(적산 광량: $3,000mJ/cm^2$)하여, 경화시켰다. 이와 같이 하여 접착 강도를 평가하기 위한 시료를 제작하였다.
- [0183] 제작한 시료에 관하여 인장 시험에 의하여 접착 강도를 평가하였다. 구체적으로는, 인장 시험 장치를 이용하여, 열십자로 붙여 맞춘 유리판의 일방(一方)을 고정하고, 다른 일방의 유리판을 인장 속도 5mm/min의 조건으로 잡아 당겨, 열십자로 붙여 맞춘 유리판이 벗겨졌을 때의 최대 인장 강도를 측정하였다. 이것을 접착 강도로 하였다.
- [0184] 또한, 제작한 시료에 관하여 고온 고습 환경 시험(85℃, RH85%, 1000시간)을 행하고, 그 후, 상술한 방법과 마찬가지로의 방법으로 접착 강도를 평가하였다.
- [0185] 고온 고습 환경 시험 전후의 접착 강도 및 접착 강도 유지율(=시험 후 접착 강도/시험 전 접착 강도)을 제1표에 나타낸다.
- [0186] 실용상, 내열성의 관점으로부터, 접착 강도 유지율은 80% 이상인 것이 바람직하다.
- [0187] <고온 고습 환경 시험 후의 외관>
- [0188] 상기 접착 강도와 마찬가지로의 방법에 의하여, 평가용의 시료를 제작하였다. 제작한 시료에 관하여, 고온 고습 환경 시험(85℃, RH85%, 1000시간)을 행하고, 그 후, 외관을 육안으로 관찰하였다. 고온 고습 환경 시험 후의 외관을 제1표에 나타낸다.
- [0189] <투과율>
- [0190] 상기 접착 강도와 마찬가지로의 방법에 의하여, 평가용의 시료를 제작하였다. JIS K0115: 2004에 준거하여, 자외·가시 흡수 스펙트럼 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼샤(島津製作所社)제)를 이용하여, 파장 400nm에 있어서의 투과율을 측정하였다. 결과를 제1표에 나타낸다.

표 1

제1표	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리실록산 A1	50	50	50	50				50					50
폴리실록산 A2					40								
폴리실록산 A3						40							
폴리실록산 A4							50						
우레탄 아크릴레이트 X1											100	100	
실리콘 레진 B1	50		40	40	40	40	50						
실리콘 레진 B2		50											
실리콘 레진 B3								50					
실리콘 레진 X1													50
단관능 아크릴 모노머 C1	20			20	20	20	20	20	20	20		20	20
단관능 아크릴 모노머 C2		20											
단관능 아크릴 모노머 C3				20									
에스테르기 함유 아크릴레이트 모노머 D1													
에스테르기 함유 아크릴레이트 모노머 D2			10	10	20	20						10	
광중합 개시제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
점착강도 [MPa] (고온 고습 환경 시험 전)	22.0	21.0	20.0	20.0	19.0	15.0	17.5	17.0	17.5	15.0	22.0	21.0	16.0
점착강도 [MPa] (고온 고습 환경 시험 후)	21.0	19.5	18.3	18.3	18.2	14.0	16.5	16.5	16.0	14.0	15.0	14.5	10.5
점착강도 유지율 (시험 후 견착강도/시험 전 견착강도)	95%	93%	92%	92%	96%	93%	94%	97%	91%	93%	68%	69%	66%
고온 고습 환경 시험 후의 외관	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	담황색 투명	담황색 투명	담황색 투명
투과율 (%)	91	89	90	90	82	83	83	90	82	83	85	85	79

[0191]

[0192]

[0193]

[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

상기 제1표에 나타내져 있는 각 성분의 상세는 이하대로이다.

· 폴리실록산 A1: 상술대로 합성한 폴리실록산 A1

· 폴리실록산 A2: 상술대로 합성한 폴리실록산 A2

· 폴리실록산 A3: 상술대로 합성한 폴리실록산 A3

· 폴리실록산 A4: 상술대로 합성한 폴리실록산 A4

· 우레탄 아크릴레이트 X1: 상술대로 합성한 우레탄 아크릴레이트 X1

- [0198] · 실리콘 레진 B1: 상술대로 합성한 폴리실록산 B1
- [0199] · 실리콘 레진 B2: 상술대로 합성한 폴리실록산 B2
- [0200] · 실리콘 레진 B3: 상술대로 합성한 폴리실록산 B3
- [0201] · 실리콘 레진 X1: 상술대로 합성한 폴리실록산 X1
- [0202] · 단관능 아크릴 모노머 C1: 디시클로펜테닐아크릴레이트
- [0203] · 단관능 아크릴 모노머 C2: 이소보르닐아크릴레이트
- [0204] · 단관능 아크릴 모노머 C3: 이소데실아크릴레이트
- [0205] · 에스테르기 함유 아크릴레이트 모노머 D1: 프락셀 FM1(상기 식 (D1)로 나타내지는 화합물, 분자량: 244, 다이셀샤(DAICEL CORPORATION)제)
- [0206] · 에스테르기 함유 아크릴레이트 모노머 D2: 프락셀 FM3(상기 식 (D1)로 나타내지는 화합물, 분자량: 473, 다이셀샤제)
- [0207] · 광 중합 개시제: 이르가큐어 184(바스프사(BASF Corporation)제)
- [0208] 제1표로부터 알 수 있는 바와 같이, 우레탄 아크릴레이트를 사용한 비교예 1 및 2에서는, 고온 고습 환경 시험 후에 접착 강도가 저하되고, 또한, 외관이 무색 투명으로부터 담황색 투명으로 변화하였다.
- [0209] 또한, 1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산 (A)를 함유하지만, 상기 평균 단위식 (1)로 나타내지는 실리콘 레진 (B)를 함유하지 않는(아릴기율이 15mol% 미만인 실리콘 레진을 함유한다) 비교예 3에서도, 고온 고습 환경 시험 후에 접착 강도가 저하되고, 또한, 외관이 무색 투명으로부터 담황색 투명으로 변화하였다.
- [0210] 한편, 1분자 중에 적어도 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리실록산 (A)와, 상기 평균 단위식 (1)로 나타내지는 실리콘 레진 (B)를 함유하는 본원 실시예에서는, 어느 것에 있어서도, 고온 고습 환경 시험에 의한 접착 강도의 저하는 거의 보이지 않고, 또한, 고온 고습 환경 시험에 의한 외관의 변화도 보이지 않았다. 즉, 뛰어난 내열성을 나타내었다.
- [0211] 그 중에서도, 폴리실록산 (A)가 「말단에」 (메타)아크릴로일기를 가지는 실시예 1 ~ 5 및 7 ~ 9는, (고온 고습 환경 시험 전후 어느 것에 있어서도) 접착 강도가 보다 높고, 밀착성에 뛰어났다. 그 중에서도, 실리콘 레진 (B)가 (메타)아크릴로일기를 가지는 실시예 1 ~ 5, 7 및 9는, 고온 고습 환경 시험 전의 접착 강도가 한층 더 높고, 밀착성에 뛰어났다.
- [0212] 실시예 1과 2와의 대비로부터, 실리콘 레진 (B)의 아릴기율이 25mol%에 미치지 않는 실시예 2와 비교하여, 실리콘 레진 (B)의 아릴기율이 25mol% 이상인 실시예 1은 (고온 고습 환경 시험 전후 어느 것에 있어서도) 접착 강도가 보다 높고, 밀착성에 뛰어났다. 또한, 투과율이 높고, 투명성에도 뛰어났다.
- [0213] 실시예 5와 6과의 대비, 및 실시예 9와 10과의 대비로부터, 폴리실록산 (A)가 우레탄 결합을 가지지 않는 실시예 6 및 10과 비교하여, 폴리실록산 (A)가 우레탄 결합을 가지는 실시예 5 및 9는 (고온 고습 환경 시험 전후 어느 것에 있어서도) 접착 강도가 보다 높고, 밀착성에 뛰어났다.
- [0214] 실시예 1 ~ 10의 대비로부터, 폴리실록산 (A)가 아릴기 및 알콕시기를 가지는 실시예 1 ~ 4 및 8은 투과율이 높고, 투명성에 뛰어났다.