



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월23일
(11) 등록번호 10-1770819
(24) 등록일자 2017년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/50 (2006.01) C08F 20/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/50 (2013.01)
C08F 20/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0031450
(22) 출원일자 2016년03월16일
심사청구일자 2016년03월16일
(56) 선행기술조사문헌
US04343919 A*
US20050090620 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
배진우
서울특별시 관악구 남부순환로260길 10 (남현동)
송기국
경기도 성남시 분당구 양현로94번길 28, 307동 1301호 (이매동, 이매촌동신3단지아파트)
정재현
경기도 고양시 덕양구 백양로 64, 1301동 1705호 (화정동, 옥빛마을13단지아파트)
(74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 하승규

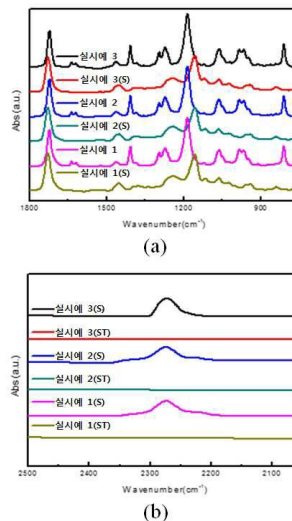
(54) 발명의 명칭 복합 경화성 조성물의 경화방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 준비하는 단계; 상기 복합 경화성 조성물을 광경화하여 측쇄에 이소시아네이트기 및 하이드록실기를 가지는 아크릴레이트 고분자를 생성하는 단계; 및 상기 아크릴레이트 고분자를 열경화하는 단계;를 포함하는 복합 경화성 조성물의 경화방법을 제공한다.

본 발명의 다른 일 실시예는 이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 준비하는 단계; 상기 복합 경화성 조성물을 열경화하여 양 말단에 아크릴기를 가지는 디아크릴레이트를 생성하는 단계; 및 상기 디아크릴레이트를 광경화하는 단계;를 포함하는 복합 경화성 조성물의 경화방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 20/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10053627

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 곡물반경 2mm 이하, 10만회 이상 접을 수 있는 성능을 갖는 디스플레이용 가변형 점접착소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)이그팩스

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 준비하는 단계;

상기 복합 경화성 조성물을 60~100℃에서 열경화하여 양 말단에 아크릴기를 가지는 디아크릴레이트를 생성하는 단계; 및

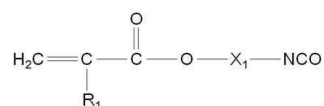
상기 디아크릴레이트를 광경화하여 일 디아크릴레이트의 양 말단에 위치한 아크릴기와 타 아크릴레이트의 양 말단에 위치한 아크릴기를 동시에 상호 가교시키는 단계;를 포함하는 복합 경화성 조성물의 경화방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1 아크릴레이트가 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 복합 경화성 조성물의 경화방법:

<화학식 1>



상기 식에서,

R₁이 수소 또는 메틸기이고,

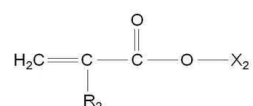
X₁이 C1 내지 C100의 알킬렌기이다.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제2 아크릴레이트가 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 복합 경화성 조성물의 경화방법:

<화학식 2>



상기 식에서,
 R_2 가 수소 또는 메틸기이고,
 X_2 가 수소 또는 $-R_3-OH$ 이고, R_3 이 C1 내지 C100의 알킬렌기이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 아크릴레이트가 아크릴산, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 복합 경화성 조성물의 경화방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 경화성 조성물의 경화방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 낮은 온도에서도 경화 속도가 빠르고, 물, 기포 등의 이물질의 생성을 억제하여 플렉서블 소자용으로 적합한 복합 경화성 조성물의 경화방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전자장치(OED; organic electronic device)는 정공 및 전자를 이용하여 전하의 교류를 발생하는 유기 재료층을 포함하는 장치를 의미하며, 그 예로는, 광전지 장치(photovoltaic device), 정류기(rectifier), 트랜스미터(transmitter) 및 유기발광다이오드(OLED; organic light emitting diode) 등을 들 수 있다.

[0003] 대표적인 유기전자장치인 유기발광다이오드(OLED: Organic Light Emitting Diode)는 기존 광원에 비해, 전력 소모량이 적고, 응답 속도가 빠르며, 표시장치 또는 조명의 박형화에 유리하다. 또한, OLED는 공간 활용성이 우수하여, 각종 휴대용 기기, 모니터, 노트북 및 TV에 걸친 다양한 분야에서 적용될 것으로 기대되고 있다.

[0004] OLED의 상용화 및 용도 확대에 있어서, 가장 주요한 문제점은 내구성 문제이다. OLED에 포함된 유기재료 및 금속 전극 등은 수분 등의 외부적 요인에 의해 매우 쉽게 산화되며, OLED를 포함하는 제품은 환경적 요인에 크게 민감하다. 이에 대해, 외부로부터의 산소 또는 수분의 침투를 차단하기 위해 엣지(edge) 실링, 프릿(frit) 방식 등이 제안되었다.

[0005] 엣지 실링은 충전 형태를 이용하여 기계적 강도가 개선되고 수분 차단 특성이 확보될 수 있으나, 플렉서블 디스플레이(flexible display)로 적용이 어려운 단점이 있으며, 열경화성 전면 충전재는 소자에 손상을 피하기 위해 저온에서의 경화가 필요한데 저온에서 경화되기 위해서는 충전재의 가사시간(pot life)이 짧아 공정성이 불리한 단점이 있고, 가시광선 경화형 충전재는 UV 경화형에 비해 경화 조건이 까다롭고 물질의 선택에 제약이 크다.

[0006] 종래 점접착제로 제안된 일액형 열경화성 에폭시 수지 조성물은 성능이 우수하고, 취급이 용이하여 다방면에 적용되고 있으나, 완전 경화 전에 급격히 수지 점도가 저하되어 위치 어긋남이 빈번히 발생한다. 또한, 에폭시 수지 중 하나인 에폭시 아크릴레이트는 경화 간 이물질인 물(H_2O), 기포 등이 생성되어 플렉서블 소자용 투명 점접착제로 부적합하다.

[0007] 대한민국공개특허 제10-2009-0121271호는 열경화성 수지, 잠재성 경화제, 광중합성 수지, 및 광중합 개시제를 포함하는 점착성 수지 조성물과 이를 이용한 점착방법을 개시하고 있으나, 열경화성 수지와 광중합성 수지를 혼합하고 이들 각각을 상이한 조건에서 열경화 및 광경화하므로 공정이 복잡하고 생산성이 낮은 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

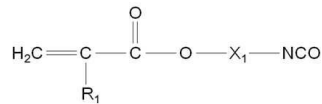
[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 낮은 온도에서도 경화 속도가 빠르고, 물, 기포 등의 이물질의 생성을 억제하여 플렉서블 소자용으로 적합한 복합 경화성 조성물의 경화방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면은 이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 준비하는 단계; 상기 복합 경화성 조성물을 광경화하여 측쇄에 이소시아네이트기 및 하이드록실기를 가지는 아크릴레이트 고분자를 생성하는 단계; 및 상기 아크릴레이트 고분자를 열경화하는 단계;를 포함하는 복합 경화성 조성물의 경화방법을 제공한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 아크릴레이트가 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0011] <화학식 1>

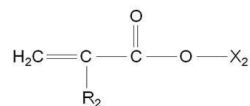


[0012]

[0013] 상기 식에서, R₁이 수소 또는 메틸기이고, X₁이 C1 내지 C100의 알킬렌기이다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 아크릴레이트가 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0015] <화학식 2>



[0016]

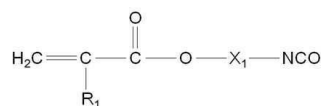
[0017] 상기 식에서, R₂가 수소 또는 메틸기이고, X₂가 수소 또는 -R₃-OH이고, R₃이 C1 내지 C100의 알킬렌기이다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 아크릴레이트가 아크릴산, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 측면은 이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 준비하는 단계; 상기 복합 경화성 조성물을 열경화하여 양 말단에 아크릴기를 가지는 디아크릴레이트를 생성하는 단계; 및 상기 디아크릴레이트를 광경화하는 단계;를 포함하는 복합 경화성 조성물의 경화방법을 제공한다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 아크릴레이트가 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0021] <화학식 1>

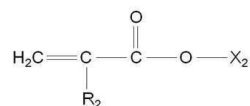


[0022]

[0023] 상기 식에서, R₁이 수소 또는 메틸기이고, X₁이 C1 내지 C100의 알킬렌기이다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 아크릴레이트가 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0025] <화학식 2>



[0026]

[0027] 상기 식에서, R₂가 수소 또는 메틸기이고, X₂가 수소 또는 -R₃-OH이고, R₃이 C1 내지 C100의 알킬렌기이다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 아크릴레이트가 아크릴산, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 일 측면에 따르면, 열경화성 수지와 별도의 광경화성 수지를 혼합하여 사용하지 않고, 광경화성 작용기와 열경화성 작용기를 동시에 가지는 이종의(heterogeneous) 아크릴레이트를 복합 경화하여 반응 시간을 단축 시킴으로써, 공정 효율을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 광경화 후 열경화, 또는 열경화 후 광경화하여 제1 및 제2 아크릴레이트에 포함된 특정 작용기 간의 반응을 유도함으로써 반응 속도를 향상시킬 수 있고, 반응 온도를 낮추어 경화 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

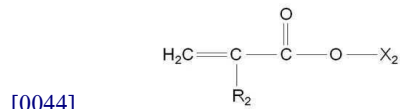
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 경화성 조성물의 경화 단계별 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 경화성 조성물의 경화 단계별 광-시차주사 열량측정 결과를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 복합 경화성 조성물의 경화 단계별 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 복합 경화성 조성물의 경화 단계별 광-시차주사 열량측정 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0034] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0035] 본 발명의 일 측면은 이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 준비하는 단계; 상기 복합 경화성 조성물을 광경화하여 측쇄에 이소시아네이트기 및 하이드록실기를 가지는 아크릴레이트 고분자를 생성하는 단계; 및 상기 아크릴레이트 고분자를 열경화하는 단계;를 포함하는 복합 경화성 조성물의 경화방법을 제공한다.
- [0036] 본 명세서에 사용된 용어 "아크릴레이트" 또는 "아크릴"은 아크릴레이트 또는 아크릴, 및 (메타)크릴레이트 또는 (메타)크릴을 포함하는 개념으로 이해될 수 있다.
- [0037] 상기 제1 아크릴레이트가 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0038] <화학식 1>
- $$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{R}_1}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{X}_1-\text{NCO}$$
- [0039]
- [0040] 상기 식에서, R₁이 수소 또는 메틸기이고, X₁이 C1 내지 C100의 알킬렌기일 수 있다. 상기 C1 내지 C100의 알킬렌기는 주쇄로만 이루어진 C100 이내의 알킬렌기일 수 있고, 측쇄에 치환된 알킬기를 포함한 C100 이내의 알킬렌기일 수도 있다.
- [0041] 또한, 상기 X₁이 알킬렌기로만 이루어진 경우 경화물이 유연성이 저하될 수 있으므로, 에테르 또는 에스테르 작용기를 더 포함하여 이를 보완할 수 있다. 특히, 상기 복합 경화성 조성물에 일정한 유연성이 부여된 경우, 상기 조성물을 플렉서블 소자용 점접착 소재로 적용할 수 있다.

[0042] 상기 제2 아크릴레이트가 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0043] <화학식 2>



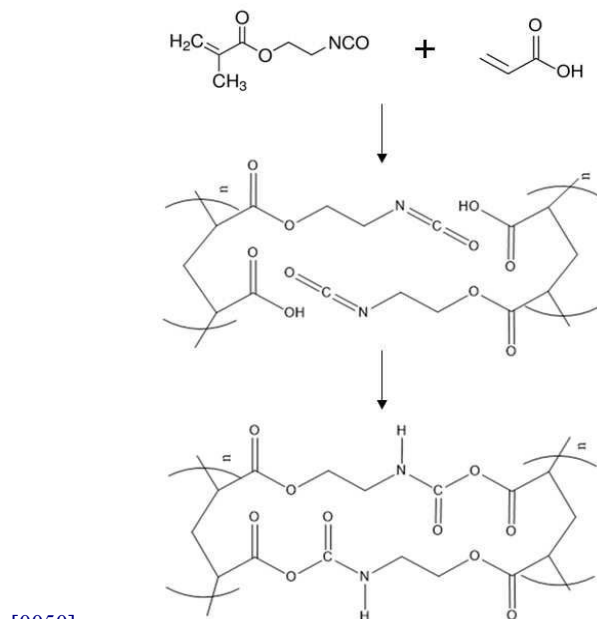
[0045] 상기 식에서, R₂가 수소 또는 메틸기이고, X₂가 수소 또는 -R₃-OH이고, R₃이 C1 내지 C100의 알킬렌기일 수 있다. 상기 C1 내지 C100의 알킬렌기는 주쇄로만 이루어진 C100 이내의 알킬렌기일 수 있고, 측쇄에 치환된 알킬기를 포함한 C100 이내의 알킬렌기일 수도 있다.

[0046] 또한, 상기 R₃이 알킬렌기로만 이루어진 경우 경화물이 유연성이 저하될 수 있으므로, 에테르 또는 에스테르 작용기를 더 포함하여 이를 보완할 수 있다. 특히, 상기 복합 경화성 조성물에 일정한 유연성이 부여된 경우, 상기 조성물을 플렉서블 소자용 점접착 소재로 적용할 수 있다.

[0047] 상기 제2 아크릴레이트로는, 예를 들어, 아크릴산, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 및 이들 중 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있고, 바람직하게는 사슬 길이가 짧은 아크릴산을 사용하여 반응 속도를 단축시키고 반응 온도를 낮추어 더 유리한 반응 효율과 조건을 유도할 수 있다.

[0048] 일 실시예에 따른 이소시아네이트에틸 아크릴레이트와 아크릴산을 포함하는 복합 경화성 조성물의 광경화 후 열경화 메커니즘을 하기 반응식 1에 나타내었다.

[0049] <반응식 1>



[0051] 상기 반응식 1을 참고하면, 이소시아네이트에틸 아크릴레이트와 아크릴산이 광경화되는 경우, 이소시아네이트에틸 아크릴레이트의 일 말단에 위치한 -C=C 작용기와 아크릴산의 일 말단에 위치한 -C=C 작용기의 C=C 결합이 라디칼에 의해 끊어지면서 가교되어 측쇄에 이소시아네이트기와 하이드록실기를 포함하는 아크릴레이트계 단위 고분자가 생성된다.

[0052] 이후, 열경화에 의해 1 쌍의 상기 아크릴레이트계 단위 고분자가 상호 가교되어 최종적인 경화물이 생성될 수 있다. 구체적으로, 1 쌍의 단위 고분자 중 일 단위 고분자의 측쇄에 위치한 -NCO 작용기와 타 고분자의 측쇄에 위치한 -OH 작용기가 반응하여 2개의 우레탄 결합이 생성될 수 있고, 이러한 우레탄 결합에 의해 일 단위 고분자와 타 단위 고분자가 상호 가교될 수 있다.

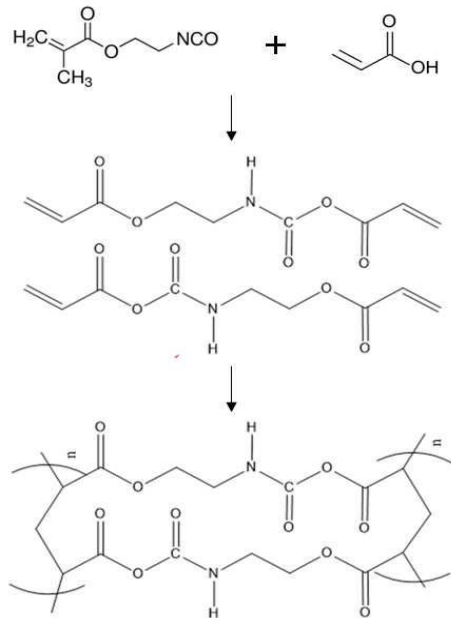
[0053] 본 발명의 다른 일 측면은 이소시아네이트기를 가지는 제1 아크릴레이트, 및 하이드록실기를 가지는 제2 아크릴레이트를 포함하는 복합 경화성 조성물을 준비하는 단계; 상기 복합 경화성 조성물을 열경화하여 양 말단에 아크릴기를 가지는 디아크릴레이트를 생성하는 단계; 및 상기 디아크릴레이트를 광경화하는 단계;를 포함하는 복

합 경화성 조성물의 경화방법을 제공한다.

[0054] 상기 제1 및 제2 아크릴레이트의 구조, 성질, 종류 등에 관해서는 전술한 것과 같다.

[0055] 일 실시예에 따른 이소시아네이트에틸 아크릴레이트와 아크릴산을 포함하는 복합 경화성 조성물의 열경화 후 광경화 메커니즘을 하기 반응식 2에 나타내었다.

[0056] <반응식 2>



[0057]

[0058] 상기 반응식 2를 참고하면, 이소시아네이트에틸 아크릴레이트와 아크릴산이 열경화되는 경우, 이소시아네이트에틸 아크릴레이트의 일 말단에 위치한 -NCO 작용기와 아크릴산의 일 말단에 위치한 -OH 작용기가 반응하여 우레탄 결합이 생성될 수 있고, 그에 따라 양 말단에 아크릴기를 가지는 디아크릴레이트가 생성될 수 있다.

[0059] 이후, 디아크릴레이트가 광경화되면서 일 디아크릴레이트와 타 디아크릴레이트의 양 말단에 위치한 -C=C 작용기가 동시에 상호 가교될 수 있고, 결과적으로 상기 반응식 1과 동일한 최종 경화물, 즉, 2개의 우레탄 결합에 의해 상호 가교된 아크릴레이트계 고분자가 생성될 수 있다.

[0060] 또한, 열경화 후 생성된 디아크릴레이트는 양 말단에 위치한 -C=C 작용기가 동시 다발적으로 가교, 중합될 수 있어 상기 반응식 1의 경화 메커니즘에 비해 반응 속도가 더 빠를 수 있고, 반응 온도는 더 낮아질 수 있다.

[0061] 또한, 상기 반응식 1 및 2의 경화 메커니즘에 따르면, 복합 경화성 조성물, 중간 경화물, 및 최종 경화물에 이르는 반응 간에 물, 기포 등의 이물질이 생성되지 않으므로 플렉서블 소자용 투명 점접착제로 적용될 수 있다.

[0062] 한편, 상기 복합 경화성 조성물은 광개시제, 열개시제, 광안정제, 열안정제, 및 촉매로 이루어진 군에서 선택된 2 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있고, 필요에 따라 용제를 더 포함할 수도 있다.

[0063] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0064] 실시예 1

[0065] 반응기에 부틸 아크릴레이트 100중량부, 이소시아네이트에틸 아크릴레이트(isocyanatoethyl acrylate, 이하, 'ICEA') 15중량부, 아크릴산 15중량부(이하, 'AA'), 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate) 2중량부, 및 1-하이드록시시클로헥실 페닐케톤과 벤조페논의 혼합물 2중량부를 투입한 후 10분 간 초음파를 인가하여 복합 경화성 조성물을 제조하였다.

[0066] 상기 복합 경화성 조성물을 PET 필름에 100 μ m의 두께로 도포하고, 수은램프를 이용하여 UV를 10분 간 조사하여 광경화한 후(S), 100 $^{\circ}$ C에서 30분 간 열경화하였다(ST).

[0067] 실시예 2

[0068] AA 대신 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(이하, 'HPA')를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법

으로 복합 경화성 조성물을 제조하여 경화하였다.

[0069] 실시예 3

[0070] AA 대신 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(이하, 'HEMA')를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 경화성 조성물을 제조하여 경화하였다.

[0071] 실험예 1 : FT-IR 스펙트럼 분석 1

[0072] JASCO 사의 FTIR-6000을 이용하여 4000cm^{-1} 내지 400cm^{-1} 의 범위에서 실시예 1 내지 3의 복합 경화성 조성물의 FT-IR 스펙트럼을 경화 단계 별로 기록하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0073] 도 1(a)를 참고하면, 광경화 시 ICEA와 아크릴레이트계 단량체(AA, HPA, HEMA)의 -C=C 작용기가 상호 가교되어 측쇄에 -NCO 작용기 및 -OH 작용기를 동시에 가지는 복수의 아크릴레이트 고분자가 생성되면서 따라 실시예 1 내지 3 모두 -C=C 작용기의 $1,636\text{cm}^{-1}$, 810cm^{-1} 피크가 감소하였다.

[0074] 또한, 광경화 후 C=O 작용기의 $1,717\text{cm}^{-1}$ 피크가 $1,729\text{cm}^{-1}$ 로 시프트되었는데, 이는 광경화 시 ICEA와 아크릴레이트계 단량체(AA, HPA, HEMA)의 -C=C 작용기 간 가교에 의해 광경화 전 컨쥬게이트된 C=C 과 C=O 의 컨쥬게이션 길이가 짧아진 데 기인한 것으로 분석된다.

[0075] 도 1(b)를 참고하면, 선(先) 광경화된 조성물, 즉, 측쇄에 -NCO 작용기 및 -OH 작용기를 동시에 가지는 아크릴레이트 고분자를 포함한 조성물을 열경화한 결과, 일 고분자의 -NCO 작용기와 타 고분자의 -OH 작용기가 상호 반응하여 우레탄 결합을 생성하면서 실시예 1 내지 3 모두 -NCO 작용기의 $2,273\text{cm}^{-1}$ 피크와 -OH 작용기의 $3,400\sim 3,600\text{cm}^{-1}$ 피크가 감소하였다.

[0076] 실험예 2 : 광-시차주사 열량측정 1

[0077] 실시예 1 내지 3의 복합 경화성 조성물에 대해, TA 인스트루먼트 사의 Q-100을 이용하여 광-시차주사 열량측정(이하, 'photo-DSC')을 경화 단계 별로 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 상기 측정은 각각 7mg의 시료를 로딩하여 수행되었고, 25°C 하에서 이루어졌다.

[0078] 도 2(a)를 참고하면, 아크릴레이트 단량체의 -C=C 작용기의 결합이 라디칼에 의해 끊어지면서 가교되어 광경화가 진행됨을 알 수 있다. 특히, 아크릴레이트 단량체의 종류에 따라 HEMA, HPA, AA 순으로 반응 속도가 빨라짐을 알 수 있다. AA의 경우 단량체의 사슬 길이가 짧기 때문에 반응 속도가 빠르고, HEMA의 경우 아크릴레이트에 메틸기가 존재하여 에너지 측면에서 상대적으로 안정적이므로 반응 속도가 상대적으로 느린 것으로 분석된다.

[0079] 도 2(b)를 참고하면, 선(先) 광경화된 조성물, 즉, 측쇄에 -NCO 작용기 및 -OH 작용기를 동시에 가지는 아크릴레이트 고분자를 포함한 조성물을 열경화한 결과, 각각의 조성물에서 발열 피크가 확인되었고, HEMA, HPA, AA 순으로 발열 온도가 낮아짐을 알 수 있다. 전술한 것과 같이, AA의 경우 단량체의 사슬 길이가 짧기 때문에 반응 온도가 낮고, HEMA의 경우 아크릴레이트에 메틸기가 존재하여 에너지 측면에서 상대적으로 안정적이므로 반응 온도가 상대적으로 높은 것으로 분석된다.

[0080] 실시예 4

[0081] 반응기에 부틸 아크릴레이트 100중량부, 이소시아네이트에틸 아크릴레이트(isocyanatoethyl acrylate) 15중량부, 아크릴산 15중량부, 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate) 2중량부, 및 1-하이드록시시클로헥실 페닐케톤과 벤조페논의 혼합물 2중량부를 투입한 후 10분 간 초음파를 인가하여 복합 경화성 조성물을 제조하였다.

[0082] 상기 복합 경화성 조성물을 PET 필름에 $100\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하고, 100°C 에서 30분 간 열경화한 후(T), 수은램프를 이용하여 UV를 10분 간 조사하여 광경화하였다(TS).

[0083] 실시예 5

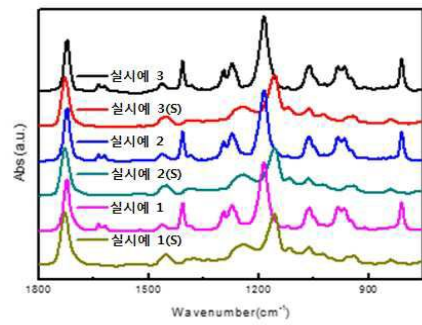
[0084] 아크릴산 대신 2-하이드록시프로필 아크릴레이트를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 복합 경화성 조성물을 제조하여 경화하였다.

[0085] 실시예 6

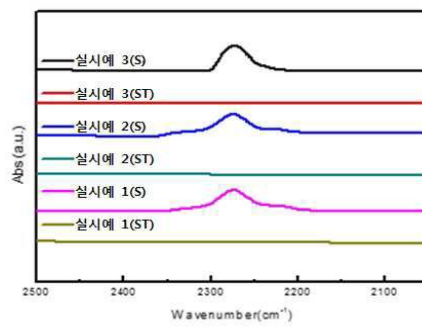
- [0086] 아크릴산 대신 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 복합 경화성 조성물을 제조하여 경화하였다.
- [0087] 실험예 3 : FT-IR 스펙트럼 분석 2
- [0088] JASCO 사의 FTIR-6000을 이용하여 4000cm^{-1} 내지 400cm^{-1} 의 범위에서 실시예 4 내지 6의 복합 경화성 조성물의 FT-IR 스펙트럼을 경화 단계 별로 기록하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0089] 도 3(a)를 참고하면, 열경화 시 ICEA의 -NCO 작용기와 아크릴레이트 단량체(AA, HPA, HEMA)의 -OH 작용기가 상호 반응하여 양 말단에 아크릴기를 가지는 복수의 디아크릴레이트가 생성되면서 실시예 4 내지 6 모두 -NCO 작용기의 $2,273\text{cm}^{-1}$ 피크와 -OH 작용기의 $3,400\sim 3,600\text{cm}^{-1}$ 피크가 감소하였다.
- [0090] 도 3(b)를 참고하면, 광경화 시 일 디아크릴레이트의 양 말단에 위치한 -C=C 작용기와 타 디아크릴레이트의 양 말단에 위치한 -C=C 작용기가 상호 가교됨에 따라 실시예 4 내지 6 모두 -C=C 작용기의 $1,636\text{cm}^{-1}$, 810cm^{-1} 피크가 감소하였다.
- [0091] 또한, 광경화 후 C=O 작용기의 $1,717\text{cm}^{-1}$ 피크가 $1,729\text{cm}^{-1}$ 로 시프트되었는데, 이는 광경화 시 일 디아크릴레이트와 타 디아크릴레이트의 -C=C 작용기 간 가교에 의해 광경화 전 컨쥬게이트된 C=C와 C=O의 컨쥬게이션 길이가 짧아진 데 기인한 것으로 분석된다.
- [0092] 실험예 4 : 광-시차주사 열량측정 2
- [0093] 실시예 4 내지 6의 복합 경화성 조성물에 대해, TA 인스트루먼트 사의 Q-100을 이용하여 광-시차주사 열량측정(이하, 'photo-DSC')을 경화 단계 별로 수행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 상기 측정은 각각 7mg의 시료를 로딩하여 수행되었고, 25°C 하에서 이루어졌다.
- [0094] 도 4(a)를 참고하면, 아크릴레이트 단량체의 종류에 따라 HEMA, HPA, AA 순으로 반응 속도가 빨라짐을 알 수 있다. AA의 경우 단량체의 사슬 길이가 짧기 때문에 반응 속도가 빠르고, HEMA의 경우 아크릴레이트에 메틸기가 존재하여 에너지 측면에서 상대적으로 안정적이므로 반응 속도가 상대적으로 느린 것으로 분석된다. 또한, 선(先) 열경화 시 ICEA의 -NCO 작용기와 아크릴레이트 단량체(AA, HPA, HEMA)의 -OH 작용기가 상호 반응하여 양 말단에 아크릴기를 가지는 복수의 디아크릴레이트가 생성되고, 이들 간의 가교가 양 말단에서 동시에 이루어짐에 따라 실시예 1 내지 3의 후(後) 열경화 시에 비해 반응 속도가 더 빨라짐을 확인하였다.
- [0095] 도 2(b)를 참고하면, 후(後) 열경화 시와는 달리 선(先) 열경화 시 ICEA의 -NCO 작용기와 아크릴레이트 단량체(AA, HPA, HEMA)의 -OH 작용기가 자유도가 높은 용액 상에서 상호 반응하여 우레탄 결합이 고수율로 생성되므로 상대적으로 낮은 온도에서 반응이 이루어지고 피크 강도가 증가한 것으로 분석된다.
- [0096] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

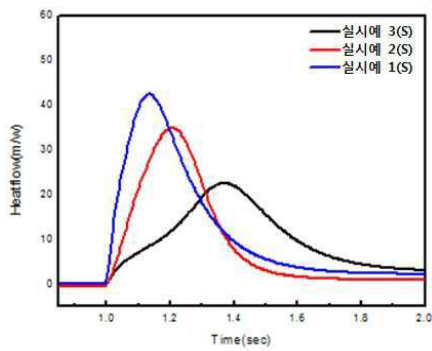


(a)

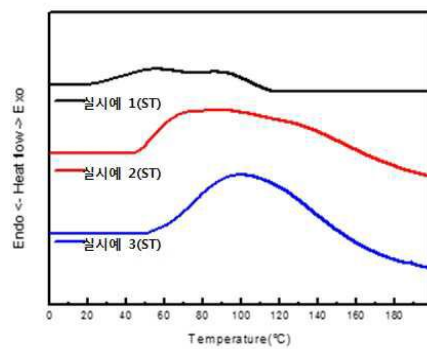


(b)

도면2

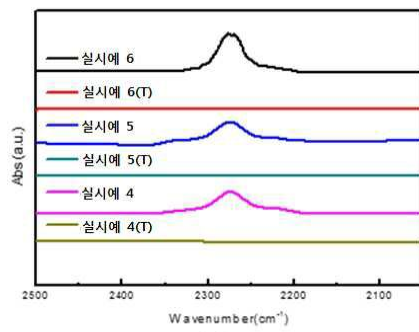


(a)

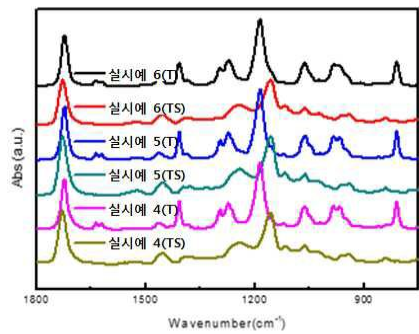


(b)

도면3

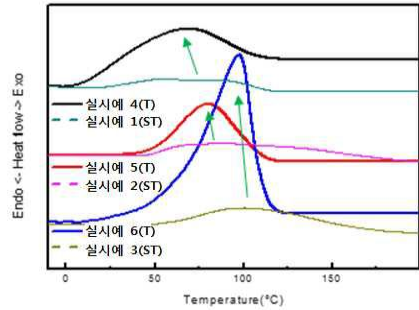


(a)

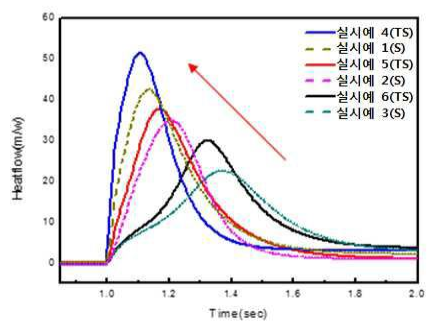


(b)

도면4



(a)



(b)