



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0133563
 (43) 공개일자 2014년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 75/04 (2006.01) C08F 290/04 (2006.01)
 G02F 1/1333 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7025182
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월06일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년09월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/056197
 (87) 국제공개번호 WO 2013/137087
 국제공개일자 2013년09월19일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-054753 2012년03월12일 일본(JP)

(71) 출원인
 히타치가세이가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2
 고
 (72) 발명자
 오카자키 데쓰야
 일본 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간 14반치
 히타치가세이가부시끼가이샤내
 기무라 요이치
 일본 이바라키켄 히타치시 히가시쵸 4초메 13반
 1고 히타치가세이가부시끼가이샤내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

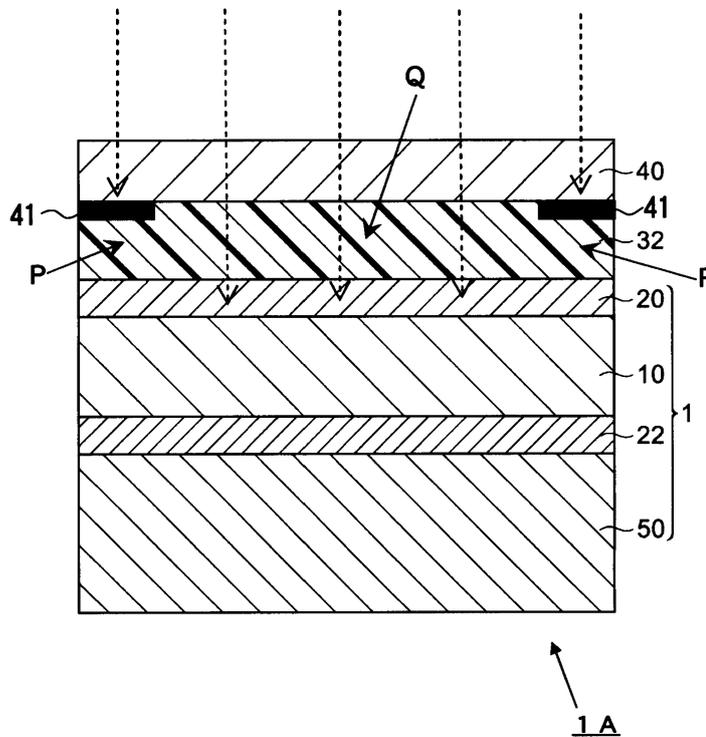
(54) 발명의 명칭 **광경화성 수지 조성물, 화상 표시용 장치, 및 화상 표시용 장치의 제조 방법**

(57) 요약

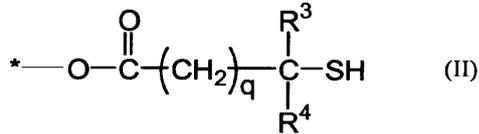
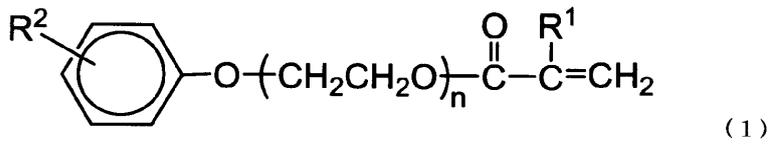
(A) 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물, (B) 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물, (C) 하기 일반식(II)으로 표시되는 기를 가지는 티올 화합물, 및 (D) 광중합 개시제를 함유하고,

(A) 성분으로서, (A1) (메타)아크릴로일기를 가지고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물
 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



을 포함하는, 광경화성 수지 조성물은, 경화성이 우수하고, 적절한 점도를 가지고, 또한 상용성이 양호하며, 화상 표시용 장치의 구성 재료의 하나로서 사용할 수 있다.



(일반식(1) 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고, n은 1~7의 수를 나타낸다.)

(일반식(II) 중의 R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, q는 0~3의 정수를 나타낸다. *는 결합 부분을 나타낸다.)

(72) 발명자

류 순린

일본 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간 14반치
히타치가세이가부시끼가이샤내

와다 마사유키

일본 이바라키켄 히타치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1
고 히타치가세이가부시끼가이샤내

하마다 게이시

일본 이바라키켄 히타치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1
고 히타치가세이가부시끼가이샤내

스즈키 에이지

일본 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간 14반치
히타치가세이가부시끼가이샤내

특허청구의 범위

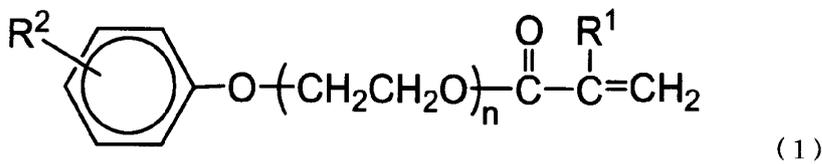
청구항 1

- (A) 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물;
- (B) 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물;
- (C) 하기 일반식(II)으로 표시되는 기를 가지는 티올 화합물; 및
- (D) 광중합 개시제

를 함유하고,

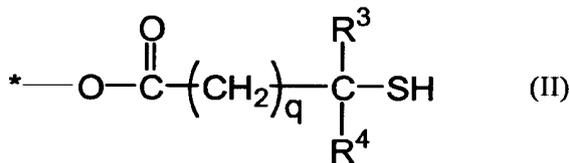
상기 (A) 성분으로서, (A1) (메타)아크릴로일기를 가지고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물을 포함하는, 광경화성 수지 조성물:

[화학식 1]



(상기 일반식(1) 중에서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고, n은 1~7의 수를 나타냄)

[화학식 2]



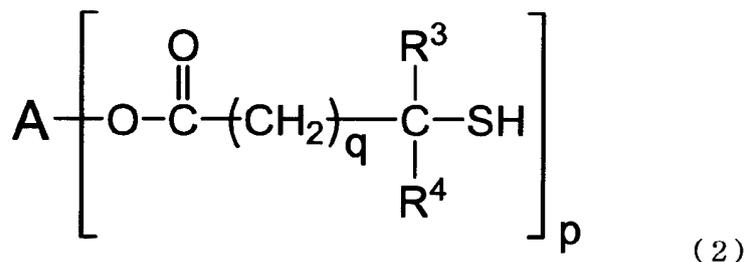
(상기 일반식(II) 중의 R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, q는 0~3의 정수를 나타내고, *는 결합 부분을 나타냄).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (C) 성분이, 하기 일반식(2)으로 표시되는 티올 화합물인, 광경화성 수지 조성물:

[화학식 3]



(상기 일반식(2) 중의 R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, p는 1~6의 정수를 나타내고, q는 0~3의 정수를 나타내고, A는 p 개의 유기기를 나타냄).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 일반식(1) 중에서, R^2 가 탄소수 4~12의 알킬기인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

실질적으로 유기용매를 함유하지 않고, 25℃에서의 점도가 500~5000 mPa·s인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C) 성분의 함유량이, (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 3~30 질량%인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A1)의 함유량이, 상기 (A) 성분의 총량에 대하여, 25~100 질량%인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 성분으로서, 또한 (A2) (메타)아크릴로일기를 가지지 않고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물을 포함하는, 광경화성 수지 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

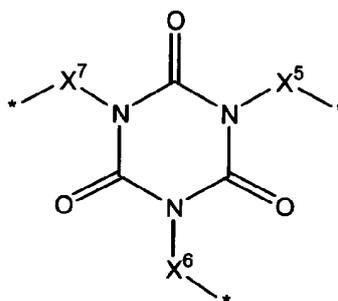
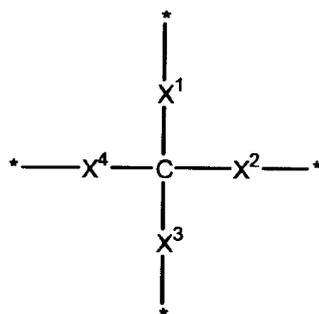
상기 (A1) 성분과 상기 (A2) 성분의 질량비[(A1)/(A2)]가 25/75~95/5인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 9

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(2) 중의 A가, 하기 식(C-1) 또는 하기 식(C-2)으로 표시되는 기, 혹은 탄소수 1~12의 알킬렌기인, 광경화성 수지 조성물:

[화학식 4]



(상기 식(C-1) 또는 상기 식(C-2) 중에서, *는 결합 부분을 나타내고, $X^1 \sim X^7$ 은, 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~12의 알킬렌기를 나타냄).

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 (B) 성분의 함유량이, (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 1~40 질량%인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 (A) 성분의 함유량이, (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 50~98 질량%인, 광경화성 수지 조성물.

청구항 12

화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛;
외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널; 및
상기 화상 표시 유닛과 상기 보호 패널의 사이에 존재하는 수지층
을 포함하는 적층 구조를 가지는 화상 표시용 장치로서,
상기 수지층은, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물의 경화물인, 화상 표시용 장치.

청구항 13

화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛;
터치 패널;
외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널; 및
상기 터치 패널과 상기 보호 패널의 사이에 존재하는 수지층
을 포함하는 적층 구조를 가지는 화상 표시용 장치로서,
상기 수지층은, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물의 경화물인, 화상 표시용 장치.

청구항 14

화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛 또는 터치 패널과, 외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널을 대향 배치하고, 이들의 간극(間隙)에 광경화성 수지 조성물을 개재(介在)시켜 상기 광경화성 수지 조성물을 경화시키는 화상 표시용 장치의 제조 방법으로서,
상기 간극에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물을 개재시키고, 적어도 상기 보호 패널 측으로부터 광조사를 행하여 경화시키는, 화상 표시용 장치의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 화상 표시용 장치의 균열 방지, 응력 및 충격의 완화에 유용하며 투명성이 우수한 광경화성 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 사용한 화상 표시용 장치, 및 이 화상 표시용 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화상 표시용 패널을 탑재한 대표적인 화상 표시용 장치로서, 액정 표시용 장치가 예시된다. 액정 표시용 장치는, 액정 셀과, 이 액정 셀의 양면에 부착되는 편광판 등의 광학 필름 등을 포함하는 액정 표시용 패널을

가진다. 이 액정 셀은, 투명 전극, 화소 패턴 등이 표면에 형성된 두께 약 1 mm 정도의 2개의 유리 기판을 수 마이크론 정도의 간극(間隙)을 두고 배치하고, 이 간극 내에 액정을 충전하고, 실링하여 이루어진다.

- [0003] 상기 액정 표시용 패널은 얇아서 손상되기 쉽기 때문에, 특히, 휴대 전화기, 게임기, 디지털 카메라, 차량탑재 용도 등에서는, 상기 액정 표시용 패널의 전면(前面)에 일정한 공간을 두고 투명한 전면판(보호 패널)을 설치한 구조를 가지는 액정 표시용 장치가 일반적으로 사용되고 있다.
- [0004] 또한, 최근, 휴대 전화기, 게임기, 디지털 카메라, 차량탑재 부품, 노트북, 데스크탑 PC, PC용 모니터 등의 화상 표시용 장치에, 터치 패널이 탑재되고 있다. 이와 같은 터치 패널을 탑재한 화상 표시용 장치는, 보호 패널, 터치 패널, 화상 표시 유닛의 적층 구조로 되어 있고, 보호 패널과 화상 표시 유닛의 사이, 보호 패널과 터치 패널의 사이, 및 터치 패널과 화상 표시 유닛의 사이에 공기가 개재(介在)한다.
- [0005] 이들 공간 내의 공기의 존재가, 광의 산란의 원인이 되며, 콘트라스트, 휘도, 및 광투과율의 저하, 및 화상의 겹침에 의한 화질의 저하의 요인이 되고 있다.
- [0006] 이와 같은 폐해를 방지하기 위하여, 상기 공간 부분에, 공기 대신에 수지 등의 충전물로 충전하는 것을 제안하고 있다(예를 들면, 특허 문헌 1~4 참조). 그러나, 특허 문헌 1~4에서 제안된 충전물을 공간 부분에 충전하는 것은, 하기와 같은 문제가 있다.
- [0007] 즉, 특허 문헌 1에서 사용되는 오일은, 누출을 방지하기 위한 실링이 곤란하여, 액정 패널에 사용되고 있는 재료를 침범할 가능성이 있다. 또한, 전면판에 균열이 생긴 경우에 오일이 누출되는 등의 문제가 있다.
- [0008] 특허 문헌 2에서 사용되는 불포화 폴리에스테르는, 황색으로 착색하기 쉬워 액정 표시용 장치로의 적용은 바람직하지 않다.
- [0009] 특허 문헌 3에서 사용되는 실리콘은, 밀착력이 작아 고정을 위해 별도로 점착제가 필요하므로, 프로세스가 번잡하게 되고, 또한 점착제와의 접착력도 그다지 크지 않아서 충격이 가해질 때 박리되어 기포가 들어가는 문제가 있다.
- [0010] 특허 문헌 4에서 사용되는 아크릴 모노머의 중합물은, 접착력이 작고, 소형 기기라면 별도로 점착제를 필요로 하지 않지만, 대형 액정 표시용 장치의 전면판을 지지하기 위해서는 별도로 점착제가 필요하므로, 프로세스가 번거롭게 된다. 또한 원료가 모노머만으로 이루어지므로, 점도가 낮고, 경화 수축이 크기 때문에 대면적의 필름을 균일하게 제작하기 곤란한 문제도 발생한다.
- [0011] 또한, 화상 표시용 장치의 전술한 공간(예를 들면, 보호 패널과 화상 표시 유닛과 사이, 보호 패널과 터치 패널의 사이, 및 터치 패널과 화상 표시 유닛의 사이의 공간)을 충전하기 위한 수지 조성물로서, 열경화성 수지 조성물을 사용할 경우, 화상 표시용 장치의 구성 부재로서의 내열 온도의 제약을 받는다.
- [0012] 이 때문에, 화상 표시용 장치의 상기 공간을 충전하기 위한 수지 조성물로서, 광경화성 수지 조성물을 사용하는 것에 대하여 검토하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본공개특허 평05-011239호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 평03-204616호 공보
- (특허문헌 0003) 일본공개특허 평06-059253호 공보
- (특허문헌 0004) 일본공개특허 제2004-125868호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 그런데, 화상 표시용 장치에 있어서는, 표시 화상의 콘트라스트의 향상 등을 목적으로, 보호 패널의 외주 에지를 따라 소정 폭으로 프레임형의 차광부를 설치하는 것이 일반적으로 행해지고 있다(예를 들면, 도 1 및 2에는,

차광부(41)가 설치된 보호 패널(40)을 구비하는, 화상 표시용 장치의 하나인 액정 표시용 장치(1A, 1B)를 나타내고 있다). 이 차광부는, 화상 표시용 패널 주변부의 불필요한 광을 차단하고, 광의 누출에 의한 표시 품질의 저하를 방지하는 기능을 가진다.

[0015] 그러나, 보호 패널에 차광부를 설치한 화상 표시용 장치에 있어서, 상기 공간 내에 광경화성 수지 조성물을 충전시키는 경우, 이 차광부의 이면측(裏面側) 부분과 같은 음영부(陰影部)(도 1 및 2의 P에 해당하는 부분, 이하 「음영부」라고도 함)의 공간 내에 충전된 광경화성 수지 조성물에 충분한 광이 도달하지 않아, 경화의 방해가 되는 문제가 생긴다.

[0016] 예를 들면, 프레임체에 액정 표시용 패널이 내장된 화상 표시 유닛 상에 보호 패널을 배치하고, 이들 사이에 광경화성 수지 조성물을 충전하고, 보호 패널 측으로부터 광조사하면, 보호 패널의 프레임체(차광부)보다 내측 부분(도 1 및 2의 Q에 해당하는 부분, 이하 「광투과부」라고도 함)은 투과하지만, 프레임체(차광부)의 이면측 부분에 충전된 광경화성 수지 조성물은, 충분히 광이 조사되지 않아, 경화가 충분히 진행하지 않게 될 가능성이 있다.

[0017] 수지 조성물의 경화가 불충분하면, 화상 표시용 장치의 품질을 크게 손상시키게 되어, 신뢰성 저하의 커다란 요인이 된다.

[0018] 본 발명은, 광투과부에 대한 노광만으로도, 차광부의 이면측 부분과 같은 음영부에 있어서도 경화를 충분히 진행시킬 수 있는 우수한 경화성(이하, 「차광부에서의 경화성」이라고도 함)을 가지는 동시에, 적절한 점도를 가지고, 상용성(相溶性)이 양호한 광경화성 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 사용한 화상 표시용 장치, 및 그 화상 표시용 장치의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명자들은, 특정한 성분을 함유하는 광경화성 수지 조성물이, 전술한 문제점을 해결하는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은, 하기의 [1]~[7]을 제공한다.

[0020] [1] (A) 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물,

[0021] (B) 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물,

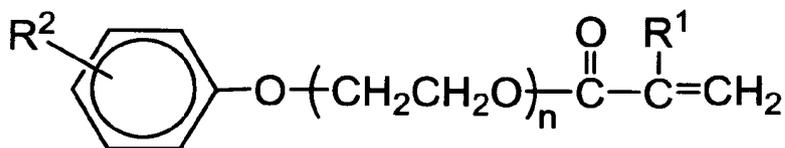
[0022] (C) 하기 일반식(II)으로 표시되는 기를 가지는 티올 화합물, 및

[0023] (D) 광중합 개시제

[0024] 를 함유하고,

[0025] (A) 성분으로서, (A1) (메타)아크릴로일기를 가지고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물을 포함하는, 광경화성 수지 조성물.

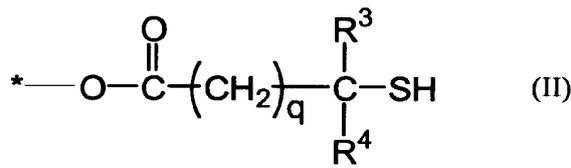
[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] (일반식(1) 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²은 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고, n은 1~7의 수를 나타낸다.)

[0029] [화학식 2]

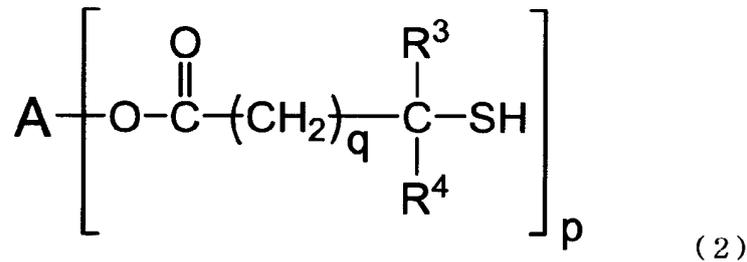


[0030]

[0031] (일반식(II) 중의 R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, q는 0~3의 정수를 나타낸다. *는 결합 부분을 나타낸다.)

[0032] [2] (C) 성분이, 하기 일반식(2)으로 표시되는 티올 화합물인, 제1항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0033] [화학식 3]



[0034]

[0035] (일반식(2) 중, R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, p는 1~6의 정수를 나타내고, q는 0~3의 정수를 나타내고, A는 p 개의 유기기를 나타낸다.)

[0036] [3] 상기 일반식(1) 중의 R²가 탄소수 4~12의 알킬기인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0037] [4] 실질적으로 유기용매를 함유하지 않고, 25℃에서의 점도가 500~5000 mPa·s인, 상기 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0038] [5] (C) 성분의 함유량이, (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 3~30 질량%인, 상기 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

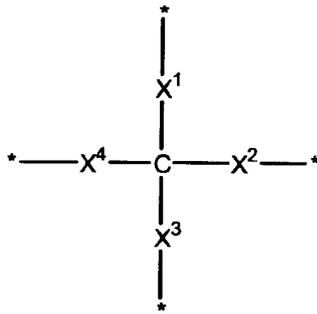
[0039] [6] (A1)의 함유량이, (A) 성분의 총량에 대하여, 25~100 질량%인, 상기 [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0040] [7] (A) 성분으로서, 또한 (A2) (메타)아크릴로일기를 가지지 않고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물을 포함하는, 상기 [1]~[6] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

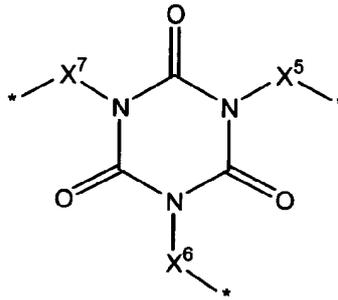
[0041] [8] (A1) 성분과 (A2) 성분의 질량비[(A1)/(A2)]가 25/75~95/5인, 상기 [7]에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0042] [9] 상기 일반식(2) 중의 A가, 하기 식(C-1) 또는 식(C-2)으로 표시되는 기, 또는 탄소수 1~12의 알킬렌기인, 상기 [2]~[8] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0043] [화학식 4]



(C-1)



(C-2)

[0044]

[0045] (식(C-1) 또는 식(C-2) 중, *는 결합 부분을 나타내고, X¹~X⁷은, 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0046] [10] (B) 성분의 함유량이, (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 1~40 질량%인, 상기 [1]~[9] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0047] [11] (A) 성분의 함유량이, (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 50~98 질량%인, 상기 [1]~[10] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물.

[0048] [12] 화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛과,

[0049] 외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널과,

[0050] 상기 화상 표시 유닛과 상기 보호 패널의 사이에 존재하는 수지층

[0051] 을 포함하는 적층 구조를 가지는 화상 표시용 장치로서,

[0052] 상기 수지층은, 상기 [1]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물의 경화물인, 화상 표시용 장치.

[0053] [13] 화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛과,

[0054] 터치 패널과,

[0055] 외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널과,

[0056] 상기 터치 패널과 상기 보호 패널의 사이에 존재하는 수지층

[0057] 을 포함하는 적층 구조를 가지는 화상 표시용 장치로서,

[0058] 상기 수지층은, 상기 [1]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물의 경화물인, 화상 표시용 장치.

[0059] [14] 화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛 또는 터치 패널과, 외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널을 대향 배치하고, 이들 간극(間隙)에 광경화성 수지 조성물을 개재시켜 상기 광경화성 수지 조성물을 경화시키는 화상 표시용 장치의 제조 방법으로서,

[0060] 상기 간극에 상기 [1]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물을 개재시키고, 적어도 상기 보호 패널 측으로부터 광조사를 행하여 경화시키는, 화상 표시용 장치의 제조 방법.

발명의 효과

[0061] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 차광부에서의 경화성이 우수하고, 적절한 점도를 가지고, 상용성이 양호하다. 또한, 광경화성 수지 조성물의 경화물은, 투명성 및 굴절율이 우수하고, 적절한 유전율(誘電率)을 가진다.

[0062] 그리고, 본 발명의 화상 표시 장치의 제조 방법에 의하면, 차광부에서의 경화성이 우수한 광경화성 수지 조성물을 사용하므로, 외주 에지를 따라 차광부를 구비하는 보호 패널을 사용한 경우라도, 상기 보호 패널 측으로부터 광조사해도 차광부의 이면측 부분도 충분히 경화시킬 수 있어, 품질이 우수한 화상 표시 장치를 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.

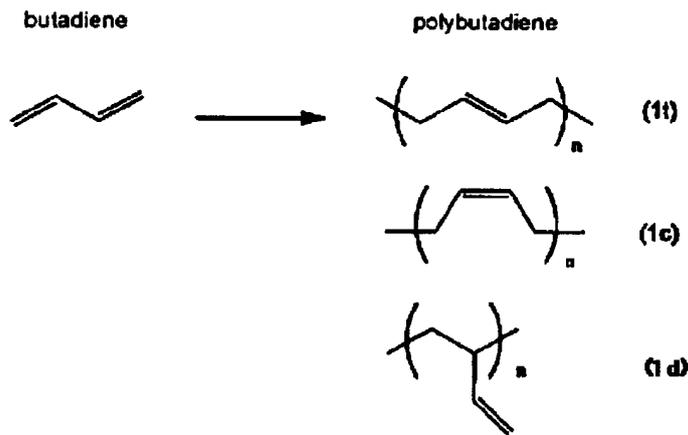
도면의 간단한 설명

- [0063] 도 1은 본 발명의 화상 표시용 장치의 일레인 액정 표시용 장치의 일 실시형태를 모식적으로 나타낸 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 화상 표시용 장치의 일레인 액정 표시용 장치의 일 실시형태인, 터치 패널을 탑재한 액정 표시용 장치를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 이하, 본 발명의 광경화성 수지 조성물, 이것을 사용한 화상 표시용 장치의 제조 방법, 및 화상 표시용 장치를, 실시형태에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 그리고, 이 실시형태에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 본 명세서에서의 「(메타)아크릴레이트」란, 「아크릴레이트」 및 그에 대응하는 「메타크릴레이트」를 의미한다. 마찬가지로 「(메타)아크릴」이란, 「아크릴」 및 그에 대응하는 「메타크릴」을 의미하고, 「(메타)아크릴로일」이란 「아크릴로일」 및 그에 대응하는 「메타크릴로일」을 의미한다.
- [0066] [광경화성 수지 조성물]
- [0067] 본 발명에 의한 광경화성 수지 조성물(이하, 단지 「수지 조성물」이라고도 함)은, (A) 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물, (B) 일반식(1)으로 표시되는 화합물, (C) 일반식(II)으로 표시되는 기를 가지는 티올 화합물, 및 (D) 광중합 개시제를 함유하고, (A) 성분으로서, (A1) (메타)아크릴로일기를 가지고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물을 포함한다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서, 상기 (A)~(D) 성분 이외의 그 외의 첨가제를 함유할 수도 있다. 이하에서, 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0068] <(A) 성분: 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물>
- [0069] 본 발명의 수지 조성물은, (A) 성분으로서, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물을 함유한다.
- [0070] (A) 성분은, (A1) (메타)아크릴로일기를 가지고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물(이하, 「폴리부타디엔(메타)아크릴레이트」라고도 함)과, (A2) (메타)아크릴로일기를 가지지 않고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물로 나눌 수 있고, 본 발명의 수지 조성물은, (A1) 성분인 폴리부타디엔(메타)아크릴레이트를 포함한다.
- [0071] 얻어지는 수지 조성물의 차광부에서의 경화성을 향상시키는 관점에서, (A1) 성분의 함유량은, (A) 성분의 총량에 대하여, 바람직하게는 25 질량% 이상, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이상, 가장 바람직하게는 52 질량% 이상이다.
- [0072] ((A1) 성분: (메타)아크릴로일기를 가지고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물)
- [0073] (A1) 성분의 (메타)아크릴로일기를 가지고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물로서는, 예를 들면, 폴리부타디엔디올과 (메타)아크릴로일기를 가지는 모노 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0074] 상기 폴리부타디엔에는, 「1,4-구조 단위」 또는 「1,2-구조 단위」를 가지는 것이 있다. 여기서, 폴리부타디엔에서의, 「1,4-구조 단위」란, 하기 화학식(1t) 또는 화학식(1c)으로 표시되는 구조 단위이며, 「1,2-구조 단위」란, 하기 화학식(1d)으로 표시되는 반복 단위이다.

[0075] [화학식 5]

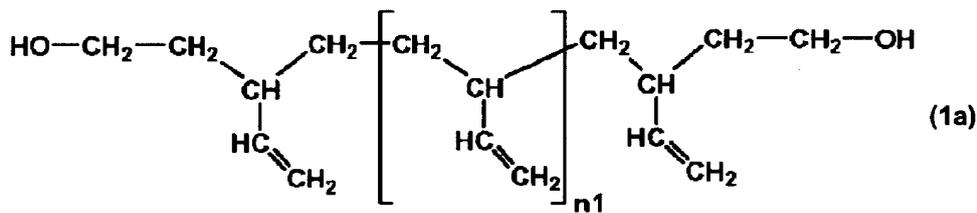


[0076]

[0077] 주로 1,4-구조 단위를 가지는 폴리부타디엔디올로서는, 예를 들면, Poly bd R-45HT, Poly bd R-15HT(1,4-구조 단위의 함유 비율: 80%, 이데미쓰홍산사 제조, 상품명)를 들 수 있다.

[0078] 주로 1,2-구조 단위를 가지는 폴리부타디엔디올로서는, 하기 일반식(1a)으로 표시되는 화합물이 예시되며, 구체적으로는, G-1000(1,2-구조 단위의 함유 비율: 85%), G-2000(1,2-구조 단위의 함유 비율: 85%), G-3000(1,2-구조 단위의 함유 비율: 90%)(이상, 상품명, 일본소다(주) 제조)을 예로 들 수 있다.

[0079] [화학식 6]



[0080]

[0081] (식(1a) 중, n1은 1~60의 정수를 나타낸다.)

[0082] (A1) 성분에 있어서, 1,2-구조 단위와 1,4-구조 단위의 함유 비율[1,2-구조 단위/1,4-구조 단위]은, 바람직하게는 10/90~98/2, 보다 바람직하게는 60/40~98/2, 더욱 바람직하게는 70/30~97/3, 가장 바람직하게는 80/20~95/5이다.

[0083] 상기 (메타)아크릴로일기를 가지는 모노 이소시아네이트 화합물로서는, 2-이소시아네이트에틸(메타)아크릴레이트, 2-이소시아네이트프로필(메타)아크릴레이트, 3-이소시아네이트프로필(메타)아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다.

[0084] 그리고, 폴리부타디엔디올과 (메타)아크릴로일기를 가지는 모노 이소시아네이트 화합물과의 반응은, 예를 들면, p-메톡시페놀 등의 중합 금지제 및 디부틸주석디라우레이트 등의 촉매의 존재 하에서 행할 수 있다.

[0085] 본 발명에 있어서, (A1) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 경화성, 가요성, 및 작업성의 관점에서, 바람직하게는 1,000~30,000, 보다 바람직하게는 2,000~20,000, 더욱 바람직하게는 3,000~10,000이다.

[0086] 그리고, 본 명세서에 있어서 (A) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 환산한 값으로 한다. 또한, 수평균 분자량, 중량 평균 분자량 및 분산도는, (A) 성분 중에 분자량 Mi의 분자가 Ni 개 존재하면, 하기와 같이 정의된다.

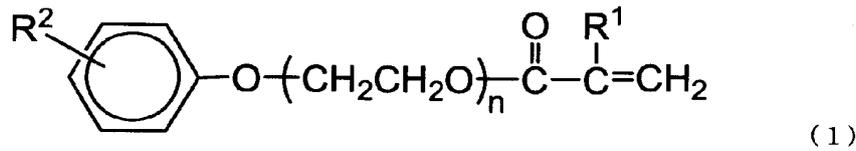
[0087] (a) 수평균 분자량(Mn)

[0088] $M_n = \frac{\sum(N_i M_i)}{\sum N_i} = \sum X_i M_i$

[0089] (X_i =분자량 M_i 의 분자의 몰분율= $N_i/\sum N_i$)

- [0090] (b) 중량 평균 분자량(Mw)
- [0091] $M_w = \frac{\sum (N_i M_i^2)}{\sum N_i M_i} = \sum W_i M_i$
- [0092] (W_i =분자량 M_i 의 분자의 중량분율= $N_i M_i / \sum N_i M_i$)
- [0093] (c) 분자량 분포(분산도)
- [0094] 분산도 = M_w/M_n
- [0095] (A1) 성분의 함유량은, 차광부에서의 경화성의 향상의 관점에서, (A) 성분의 총량에 대하여, 바람직하게는 25~100 질량%, 보다 바람직하게는 30~100질량%, 더욱 바람직하게는 40~100 질량%, 가장 바람직하게는 45~100 질량%이다.
- [0096] ((A2) 성분: (메타)아크릴로일기를 가지지 않고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물)
- [0097] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (A) 성분으로서 (A1) 성분만을 포함하는 것이라도 되지만, 경화성, 경화 수축율 및 작업성의 관점, 및 적절한 점도를 가지는 수지 조성물을 얻는 관점에서, (A) 성분으로서, (A1) 성분과 함께, (A2) (메타)아크릴로일기를 가지지 않고, 폴리부타디엔으로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 화합물(이하, 「(A2) 성분」 이라고도 함)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0098] (A2) 성분의 화합물로서는, 예를 들면, 폴리부타디엔디올, 폴리부타디엔디카르본산, 말레인화 폴리부타디엔, 부타디엔 호모폴리머, 부타디엔과 공중합 가능한 코폴리머, 폴리부타디엔디올과 이소시아네이트기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물, 폴리부타디엔디올과 카르복실기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻어진 화합물, 폴리부타디엔디카르본산과 수산기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물, 폴리부타디엔디카르본산과 에폭시기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0099] 1,2-구조 단위를 주로 가지는 폴리부타디엔 디카르본산로서는, 예를 들면, C-1000(1,2-구조 단위의 함유 비율: 85% 이상, 일본소다(주) 제조, 상품명)을 들 수 있다.
- [0100] 1,2-구조 단위를 주로 가지는 부타디엔 호모폴리머로서는, B-1000(1,2-구조 단위의 함유 비율: 85%), B-2000(1,2-구조 단위의 함유 비율: 85%), B-3000(1,2-구조 단위의 함유 비율: 90%)(이상, 상품명, 일본소다(주) 제조)을 예로 들 수 있다.
- [0101] 상기 폴리부타디엔디올과 이소시아네이트기를 가지는 화합물을 반응 시켜 얻어진 화합물로서는, 예를 들면, TEA-1000, TE-2000(일본소다(주) 제조, 상품명)을 들 수 있다.
- [0102] 상기 폴리부타디엔 디카르본산과 에폭시기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물로서는, 예를 들면, EPB13(일본소다(주) 제조, 상품명)을 들 수 있다.
- [0103] (A1) 성분과 (A2) 성분의 질량비[(A1)/(A2)]는, 차광부에서의 경화성의 향상의 관점, 및 적절한 점도를 가지는 수지 조성물을 얻는 관점에서, 바람직하게는 25/75~95/5, 보다 바람직하게는 30/70~90/10, 더욱 바람직하게는 40/60~80/20, 가장 바람직하게는 45/55~70/30이다. 상기 질량비가 25/75 이상이면, 얻어지는 수지 조성물의 차광부에서의 경화성을 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 질량비가 95/5 이하이면, 적절한 점도를 가지는 수지 조성물로 만들 수 있다.
- [0104] 본 발명의 수지 조성물에서의 (A) 성분의 함유량은, 수지 조성물 중의 (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 바람직하게는 50~98 질량%, 보다 바람직하게는 60~94 질량%, 더욱 바람직하게는 68~92 질량%, 가장 바람직하게는 80~92 질량%이다.
- [0105] (A) 성분의 함유량이 50 질량% 이상이면, 얻어지는 수지 조성물의 차광부에서의 경화성을 향상시킬 수 있고, 또한 유전율을 저감할 수 있다. 한편, 98 질량% 이하이면, (B) 성분 및 (C) 성분의 함유량을 확보할 수 있으므로, 적절한 점도를 가지는 수지 조성물로 만들 수 있을 뿐만 아니라, 수지 조성물의 경화물의 투명성 도 향상시킬 수 있다.
- [0106] <(B) 성분: 일반식(1)으로 표시되는 화합물>
- [0107] 본 발명의 수지 조성물은, (B) 성분으로서, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물을 함유한다.

[0108] [화학식 7]



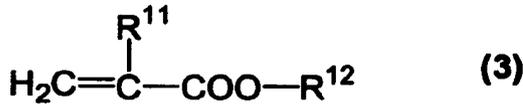
- [0109]
- [0110] 상기 일반식(1) 중의 R¹은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 또한, 상기 일반식(1) 중의 R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기의 탄소수가 12를 초과하면, (A) 성분과의 상용성이 악화되어, 경화물의 투명성이 저하되므로, 바람직하지 않다.
- [0111] 따라서, R²로서는, (A) 성분과의 상용성을 양호하게 할 수 있고, 또한 얻어지는 수지 조성물의 차광부에서의 경화성을 양호하게 하는 관점에서, 탄소수 4~12의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 5~11의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 6~10의 알킬기가 더욱 바람직하다.
- [0112] 탄소수 1~12의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기 등을 들 수 있다. 그리고, 상기 알킬기는, 직쇄 및 분지쇄 중 어느 것이라도 된다.
- [0113] 또한, 이들 알킬기의 수소 원자 중 적어도 일부가, 예를 들면, 수산기, 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 카르보닐기, 포르밀기, 에스테르기, 아미드기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 실릴기, 실릴옥시기 등에 의해 치환되어 있어도 된다.
- [0114] 상기 일반식(1) 중의 n은, 1~7의 수를 나타내지만, (A) 성분 및 (C) 성분과의 상용성의 관점에서, 바람직하게는 1~6, 보다 바람직하게는 1~5, 더욱 바람직하게는 3~5이다.
- [0115] n이 7을 초과하면 (A) 성분 및 (C) 성분과의 상용성이 저하되고, 경화물의 투명성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 얻어지는 수지 조성물의 차광물에서의 경화성이 저하되므로, 바람직하지 않다.
- [0116] 그리고, 본 발명에 있어서, n은 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 에틸렌옥시드쇄의 수의 평균값을 의미하는 것으로 한다.
- [0117] 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 부틸페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 펜틸페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 헥실페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 헵틸페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 옥틸페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 데실페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0118] 이들 화합물은, 단독으로 또는 2 종류 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0119] 그리고, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 바람직한 시판품으로서, FA-310A(히타치 화성(주) 제조, 상품명, 식(1) 중의 R¹: 수소 원자, R²: 수소 원자, n의 평균값: 4인 화합물), FA-314A(히타치 화성(주) 제조, 상품명, 식(1) 중의 R¹: 수소 원자, R²: 노닐기, n의 평균값: 4인 화합물)를 예로 들 수 있다.
- [0120] (B) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)으로서, 바람직하게는 3000 이하, 보다 바람직하게는 100~2800, 더욱 바람직하게는 150~2000, 가장 바람직하게는 200~1500이다.
- [0121] 본 발명의 수지 조성물에서의(B) 성분의 함유량은, 수지 조성물 중의 (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 바람직하게는 1~40 질량%, 보다 바람직하게는 3~30 질량%, 더욱 바람직하게는 4~27 질량%이다.
- [0122] (B) 성분의 함유량이 1 질량% 이상이면, 적절한 점도를 가지는 수지 조성물 로 만들 수 있어, 도포시의 작업성을 양호하게 할 수 있을 뿐만 아니라, 경화 수축율을 낮게 할 수 있다. 또한, 얻어지는 수지 조성물의 차광부에서의 경화성을 양호하게 할 수 있을 뿐만 아니라, 경화물의 투명성을 향상시킬 수 있다. 또한, 40 질량% 이하이면, 경화 수축율이 높아지는 것을 억제할 수 있다.
- [0123] <(B2) 성분: 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물 이외의 분자 내에 1개의 에틸렌성 불포화기를 가지는 저분자

량 단량체>

[0124] 그리고, 본 발명의 수지 조성물에는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물 이외의 분자 내에 1개의 에틸렌성 불포화기를 가지는 저분자량 단량체(B2)를 포함할 수도 있다.

[0125] 이와 같은 저분자량 단량체(B2)로서는, 예를 들면, 하기 일반식(3)으로 표시되는 알킬(메타)아크릴레이트, 및 분자 내에 (메타)아크릴기 및 수산기 또는 에테르 결합을 가지는 화합물 등을 들 수 있다.

[0126] [화학식 8]



[0127]

[0128] 상기 일반식(3) 중, R¹¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R¹²는 탄소수 4~20의 알킬기를 나타낸다. R¹²는, 유연성을 보다 부여시키는 관점에서, 탄소수 6~18의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 8~16의 알킬기가 더욱 바람직하다.

[0129] 상기 일반식(3)으로 표시되는 알킬(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, n-부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, n-펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0130] 분자 내에 (메타)아크릴기 및 수산기 또는 에테르 결합을 가지는 화합물로서는, 예를 들면, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 1-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 1-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 1-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메타)아크릴레이트; 하이드록시에틸(메타)아크릴아미드 등의 수산기 함유 (메타)아크릴아미드; 디에틸렌글리콜이나 트리에틸렌글리콜 등의 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트; 디프로필렌글리콜이나 트리프로필렌글리콜 등의 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트; 디부틸렌글리콜이나 트리부틸렌글리콜 등의 폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트; 아크릴로일모르폴린 등의 모르폴린기 함유 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0131] 이들 중에서도, 내습열(耐濕熱) 신뢰성 및 코팅 시의 작업성의 관점에서, 수산기 함유 (메타)아크릴레이트, 모르폴린기 함유 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 4-하이드록시부틸아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린이 더욱 바람직하다.

[0132] 이들 저분자량 단량체(B2)는, 단독으로 사용할 수도 있고 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

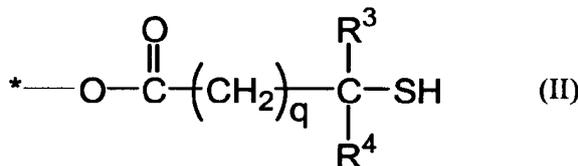
[0133] 이들 저분자량 단량체(B2)의 중량 평균 분자량(Mw)으로서는, 바람직하게는 3000 이하, 보다 바람직하게는 100~2800, 더욱 바람직하게는 150~2000이다.

[0134] 또한, 저분자량 단량체(B2)의 함유량은, (B) 성분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0~30 질량부, 더욱 바람직하게는 0~15 질량부이다.

[0135] <(C) 성분: 일반식(II)으로 표시되는 기를 가지는 티올 화합물>

[0136] 본 발명의 수지 조성물은, (C) 성분으로서, 하기 일반식(II)으로 표시되는 기를 가지는 티올 화합물을 함유한다. 그리고, 상기 화합물은, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

[0137] [화학식 9]

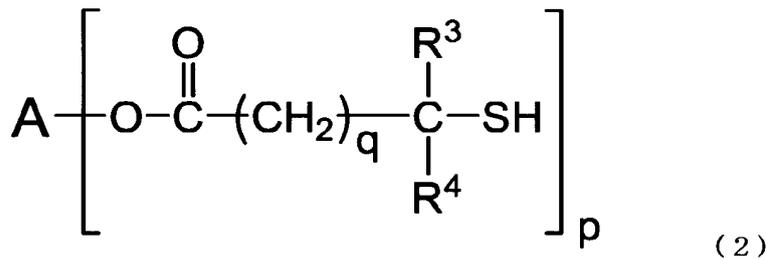


[0138]

[0139] 상기 일반식(II) 중의 R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, q는 0~3의 정수를 나타낸다. *는 결합 부분을 나타낸다. R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내지만, 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 더욱 바람직하다. 그리고, 상기 알킬기는, 직쇄 및 분지쇄 중 어느 것이라도 된다. 탄소수 1~5의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기 등을 들 수 있다. 일반식(II) 중의 q는, 0~3의 정수를 나타내지만, 1~2의 정수가 바람직하고, 1이 더욱 바람직하다.

[0140] 또한, 상기 일반식(II)으로 표시되는 기를 가지는 티올 화합물 중에서도, 얻어지는 수지 조성물의 안정성의 관점에서, 하기 일반식(2)으로 표시되는 티올 화합물이 바람직하다.

[0141] [화학식 10]



[0142]

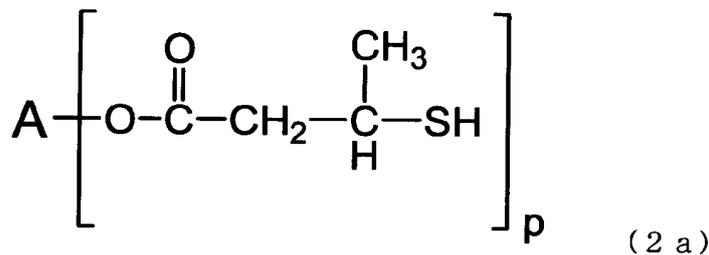
[0143] 상기 일반식(2) 중의 R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내지만, 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 더욱 바람직하다. 그리고, 상기 알킬기는, 직쇄 및 분지쇄 중 어느 것이라도 된다.

[0144] 일반식(2) 중의 p는, 1~6의 정수를 나타내지만, 1~4의 정수가 바람직하고, 2~4의 정수가 더욱 바람직하다.

[0145] 일반식(2) 중의 q는, 0~3의 정수를 나타내지만, 1~2의 정수가 바람직하고, 1이 더욱 바람직하다.

[0146] 상기 일반식(2)으로 표시되는 화합물 중에서도, 얻어지는 수지 조성물의 안정성의 관점에서, q=1이며, R^3 가 메틸기이며, R^4 가 수소 원자인, 하기 일반식(2a)으로 표시되는 2급 티올 화합물이 바람직하다.

[0147] [화학식 11]



[0148]

[0149] (상기 식(2a) 중, p는 1~6의 정수를 나타내고, A는 p개의 유기기를 나타낸다.)

[0150] 일반식(2) 및 (2a) 중의 A는, p개의 유기기를 나타내고, 구체적으로는 1~6개의 유기기를 나타낸다.

[0151] 1개의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 탄소수 6~24의 아릴기, 탄소수 6~24의 아랄킬기, 카르보닐기(-CO-R를 의미한다. 단 R은 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기)이다), 에스테르기(-CO-O-R 또는 -O-CO-R을 의미한다. 단 R은 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기)이다), 카르바모일기 등을 들 수 있다.

[0152] 탄소수 1~12의 알킬기로서는, 상기 일반식(1) 중의 R^2 로서 예시한 기를 들 수 있다. 탄소수 3~12의 시클로알

킬기로서는, 예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노르보르닐기, 2-노르보르닐기 등을 들 수 있다.

[0153] 탄소수 6~24의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 비페닐틸기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0154] 탄소수 6~24의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 페네틸기, 페닐프로필기 등을 들 수 있다.

[0155] 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~12의 알킬렌기, 탄소수 3~12의시클로알킬렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기 등의 탄소수 6~24의 알킬렌기, 폴리에테르 기, 폴리실록산기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기 등을 들 수 있다.

[0156] 탄소수 1~12의 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 2-에틸헥실렌기, 노니렌기, 데실렌기, 운데실렌기, 도데실렌기 등을 들 수 있다.

[0157] 탄소수 3~12의 시클로알킬렌기로서는, 예를 들면, 시클로프로필렌기, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 시클로옥틸렌기, 시클로데실렌기, 1,3-아다만틸기 등을 들 수 있다.

[0158] 아릴렌기로서는, 예를 들면, 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-페닐렌기 등의 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0159] 폴리에테르기로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌옥시드기, 폴리프로필렌옥시드기 등을 들 수 있다.

[0160] 폴리실록산기로서는, 예를 들면, 폴리디메틸실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리디페닐실록산, 폴리메틸페닐실록산 등을 들 수 있다.

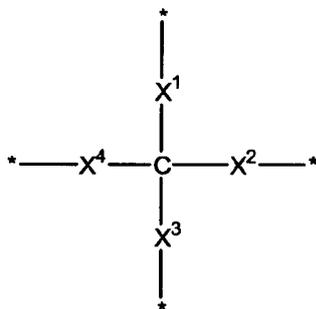
[0161] 3~6 개의 유기기로서는, 예를 들면, 지방족쇄를 가지는 3~6 개의 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 지환 구조를 가지는 3~6 개의 탄소수 3~12의 지환식 탄화수소기, 방향환 구조를 가지는 3~6개의 탄소수 6~24의 방향족 탄화수소기, 및 산소 원자, 질소 원자, 유황 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 복소환 구조를 가지는 3~6 개의 복소환 기 등을 들 수 있다.

[0162] 그리고, 이들 유기기 A는, 또한 치환기를 가지고 있어도 된다.

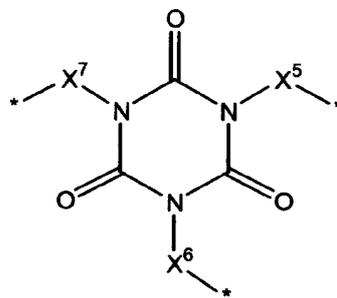
[0163] 유기기 A가 가져도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 수산기, 할로겐 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 카르보닐기, 포르밀기, 에스테르기, 아미드기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 실릴기, 실릴옥시기 등을 들 수 있다.

[0164] 이들 A로 표시되는 p개의 유기기 중에서도, 하기 식(C-1) 또는 식(C-2)으로 표시되는 기, 또는 탄소수 1~12의 알킬렌기가 바람직하다.

[0165] [화학식 12]



(C-1)



(C-2)

[0166]

[0167] 상기 (C-1) 또는 (C-2) 중, *는 결합 부분을 표시하고, X¹~X⁷은, 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다. 상기 치환기로서는, 전술한 유기기 A가 가져도 되는 치환기와 같은 것을 예로 들 수 있다. X¹~X⁷로서는, 단일 결합, 또는 탄소수 1~8의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 더욱 바람직하다.

- [0168] 탄소수 1~12의 알킬렌기로서는, 탄소수 1~8의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 탄소수 2~4의 알킬렌기가 더욱 바람직하다.
- [0169] (C) 성분의 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 1,4-비스(3-머캅토부틸옥시)부탄, 1,3,5-트리스(3-머캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H, 3H, 5H)-트리온, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부틸레이트) 등을 들 수 있다.
- [0170] 이들 화합물은, 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0171] 그리고, 이들 화합물은, 카렌즈 MT 시리즈(「카렌즈 MT BD1」, 「카렌즈 MT NR1」, 「카렌즈 MT PE1」 등)로서, 쇼와전공(주)로부터 입수 가능하다.
- [0172] 본 발명의 수지 조성물에서의 (C) 성분의 함유량은, 얻어지는 수지 조성물의 차광부에서의 경화성 및 내습열 신뢰성의 관점에서, 수지 조성물 중의 (A)~(C) 성분의 총량에 대하여, 바람직하게는 1~30 질량%, 보다 바람직하게는 2~20 질량%, 더욱 바람직하게는 3~12 질량%이다.
- [0173] <(D) 성분: 광중합 개시제>
- [0174] 본 발명에서 사용하는 광중합 개시제(D)로서는, 예를 들면, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논(미힐러케톤), N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, α-하이드록시이소부틸페논, 2-에틸안트라퀴논, tert-부틸안트라퀴논, 1,4-디메틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2,3-디클로로안트라퀴논, 3-크롤-2-메틸안트라퀴논, 1,2-벤조안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트라퀴논, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 등의 방향족 케톤 화합물; 벤조인, 메틸벤조인, 에틸벤조인 등의 벤조인 화합물; 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인페닐에테르 등의 벤조인에테르 화합물; 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 등의 α-하이드록시알킬페논계 화합물; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드 등의 아실포스핀옥사이드계 화합물; 올리고(2-하이드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판논); β-(아크리딘-9-일)아크릴산의 에스테르 화합물; 9-페닐아크리딘, 9-피리딜아크리딘, 1,7-디아크리딘노헵탄 등의 아크리딘 화합물; 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐)이미다졸 2량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(p-메틸머캅토페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체 등의 2,4,5-트리아릴이미다졸 2량체; 벤질, 2,2-디에톡시아세트페논, 벤질디메틸케탈, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-포르폴리노-1-프로판 등을 들 수 있다.
- [0175] 이들 광 개시 중합제(D)는, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0176] 이들 중에서도, 수지 조성물로의 착색을 억제하는 관점에서, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 등의 α-하이드록시알킬페논계 화합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드 등의 아실포스핀옥사이드계 화합물, 올리고(2-하이드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판논) 및 이들을 조합한 것이 바람직하다.
- [0177] 또한, 두꺼운 막, 즉 후막(厚膜) 시트의 제작에 적합한 수지 조성물을 얻는 관점에서, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드 등의 아실포스핀옥사이드계 화합물이 바람직하다.
- [0178] 본 발명에서 사용하는 (D) 광중합 개시제의 함유량은, 경화성의 관점에서, (A)~(C) 성분의 총량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05~10 질량부, 보다 바람직하게는 0.08~7 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1~4 질량부, 가장 바람직하게는 0.2~2 질량부이다.
- [0179] <그 외의 첨가제>
- [0180] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 그 외의 첨가제를 추가로

배합할 수 있다. 그 외의 첨가제로서는, 예를 들면, 안정제, 가소제 등을 들 수 있다.

- [0181] 안정제는, 광경화성 수지 조성물의 안정성을 향상시킬 목적으로 첨가하는 것이며, 예를 들면, 아인산 트리페닐 등을 들 수 있다.
- [0182] 가소제는, 광경화성 수지 조성물의 점도를 조정할 목적으로 첨가하는 것이며, 예를 들면, 2염기산과 다가 알코올과의 폴리에스테르계 가소제; 분자쇄가 아크릴산 알킬에스테르 단량체 단위 및/또는 메타크릴산 알킬에스테르 단량체 단위로 이루어지는 액상(液狀)의 아크릴 수지계 가소제; 폴리프로필렌글리콜이나 그의 유도체 등의 폴리에테르계 가소제; 우레탄계 가소제; 폴리- α -메틸스티렌, 폴리스티렌 등의 폴리스티렌계 가소제 등을 들 수 있다.
- [0183] 또한, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 내습열 신뢰성, 및 경화물 중의 기포 발생을 억제하는 관점에서, 실질적으로 유기용매(용제)를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0184] 그리고, 「실질적으로 유기용매를 함유하지 않은」이란, 의도적으로 유기용매를 첨가하지 않는다는 의미이며, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 광경화 후의 특성을 현저하게 저하시키지 않을 정도이면, 미량의 유기용매가 존재하고 있어도 된다.
- [0185] 구체적으로는, 유기용매의 함유량이, 수지 조성물 총량에 대하여 1000 ppm 이하이면 되고, 바람직하게는 500 ppm 이하, 보다 바람직하게는 100 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하, 가장 바람직하게는 유기용매를 전혀 함유하지 않는다(0 ppm).
- [0186] 여기서 말하는 「유기용매」란, 분자 내에 에틸렌성 불포화기를 가지지 않고, 25℃에 있어서 액상이며, 또한 대기압에서의 비점(沸点)이 250℃ 이하인 유기 화합물을 의미한다.
- [0187] [광경화성 수지 조성물의 물성]
- [0188] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 25℃에서의 점도는, 블리드아웃(bleed out)의 억제 및 작업성의 관점에서, 바람직하게는 500~5000 mPa·s, 보다 바람직하게는 1,000~5,000 mPa·s, 더욱 바람직하게는 2,000~4,000 mPa·s, 가장 바람직하게는 2,500~3,800 mPa·s이다.
- [0189] 그리고, 25℃에서의 점도는, E형 점도계를 사용하여, 3° 콘 로터(cone rotor)에 의해, 0.5 min⁻¹에서 측정된 값이며, 구체적으로는 실시예에 기재된 측정 방법에 의한 값이다.
- [0190] [광경화성 수지 조성물의 경화물의 물성]
- [0191] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 경화물의 막 두께 175 nm에서의 파장 440 nm에서의 광투과율은, 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이다.
- [0192] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 경화물의 굴절율은, 바람직하게는 1.45~1.55, 더욱 바람직하게는 1.47~1.53이다.
- [0193] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 경화물의 주파수 1 MHz일 때의 유전율은, 바람직하게는 2.5~3.0, 더욱 바람직하게는 2.7~2.9이다. 상기 유전율이 2.5 이상이면, 본 발명의 수지 조성물을 터치 패널용도에 적용한 경우, 터치 패널의 응답 성능이 향상된다. 한편, 상기 유전율이 3.0 이하이면, 터치 패널용도에 적용한 경우, 응답이 지나치게 높아지는 것에 의한 오작동의 발생을 억제할 수 있다.
- [0194] 그리고, 이들 물성값은, 실시예에 기재된 측정 방법에 의한 값이다.
- [0195] [화상 표시용 장치]
- [0196] 본 발명의 화상 표시용 장치는, 화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛과, 외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널과, 상기 화상 표시 유닛과 상기 보호 패널의 사이에 존재하는 수지층을 포함하는 적층 구조를 가지는 화상 표시용 장치로서, 상기 수지층이, 상기 액상 광경화성 수지 조성물의 경화물이다.
- [0197] 또한, 본 발명의 화상 표시용 장치는, 화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛과, 터치 패널과, 외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널과, 상기 터치 패널과 상기 보호 패널의 사이에 존재하는 수지층을 포함하는 적층 구조를 가지는 화상 표시용 장치로서,
- [0198] 상기 수지층이, 상기 액상 광경화성 수지 조성물의 경화물이다.

- [0199] 다음으로, 화상 표시용 장치의 일레인 액정 표시용 장치에 대하여 설명한다.
- [0200] 이하에서, 본 실시형태의 광경화성 수지 조성물을 사용함으로써 제조할 수 있는 화상 표시용 장치의 일레인 액정 표시용 장치에 대하여 설명한다.
- [0201] <액정 표시용 장치>
- [0202] 도 1은, 본 발명의 화상 표시용 장치의 일레인 액정 표시용 장치의 일 실시 형태를 모식적으로 나타낸 단면도이다.
- [0203] 도 1에 나타낸 액정 표시용 장치(1A)는, 백라이트 시스템(50), 편광판(22), 액정 표시 셀(10) 및 편광판(20)이 이 순서로 적층되어 이루어지는 화상 표시 유닛(1)과, 액정 표시용 장치의 시인측(視認側)이 되는 편광판(20)의 상면에 설치된 수지층(32)과, 그 표면에 설치된 보호 패널(40)로 구성된다. 수지층(32)은, 본 실시형태의 광경화성 수지 조성물의 경화물로 구성된다. 또한, 보호 패널(40)은, 상기 보호 패널의 외주 에지를 따르는 차광부(41)를 가진다.
- [0204] 또한, 도 2는, 본 발명의 화상 표시용 장치의 일레인 액정 표시용 장치의 일 실시형태인, 터치 패널을 탑재한 액정 표시용 장치를 모식적으로 나타낸 단면도이다. 도 2에 나타낸 액정 표시용 장치(1B)는, 백라이트 시스템(50), 편광판(22), 액정 표시 셀(10) 및 편광판(20)이 이 순서로 적층되어 이루어지는 화상 표시 유닛(1)과, 액정 표시용 장치의 시인측이 되는 편광판(20)의 상면에 설치된 수지층(32)과, 수지층(32)의 상면에 설치된 터치 패널(30)과, 터치 패널(30)의 상면에 설치된 수지층(31)과, 그 표면에 설치된 보호 패널(40)로 구성된다. 또한, 보호 패널(40)은, 상기 보호 패널의 외주 에지를 따르는 차광부(41)를 가진다.
- [0205] 그리고, 도 2의 액정 표시용 장치에 있어서는, 화상 표시 유닛(1)과 터치 패널(30)의 사이, 및 터치 패널(30)과 보호 패널(40)의 사이의 양쪽에 수지층이 개재되어 있지만, 수지층은 이들 중 적어도 한쪽에 개재하고 있으면 된다. 또한, 터치 패널이 온 셀이 되는 경우에는, 터치 패널과 액정 표시 셀이 일체화된다. 그 구체에로서는, 도 1의 액정 표시용 장치의 액정 표시 셀(10)이, 온 셀로 치환된 것을 들 수 있다.
- [0206] 도 1 및 2에 나타낸 액정 표시용 장치에 의하면, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 경화물을 수지층(31 또는 32)으로서 구비함으로써, 내충격성을 가지고, 화상의 겹침이 없고 선명하며 콘트라스트가 높은 화상을 얻을 수 있다.
- [0207] 액정 표시 셀(10)은, 당기술 분야에서 주지의 액정 재료로 구성되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 액정 재료의 제어 방법에 의하여, TN(Twisted Nematic) 방식, STN(Super-twisted nematic) 방식, VA(Virtical Alignment) 방식, IPS(In-Place-Switching) 방식 등으로 분류되지만, 본 발명에서는, 어느 제어 방법을 사용한 액정 표시 셀이라도 된다.
- [0208] 편광판(20 및 22)으로서, 당기술 분야에서 일반적인 편광판을 사용할 수 있다. 이들 편광판의 표면은, 반사 방지, 오염 방지, 하드 코트 등의 처리가 행해져 있어도 된다. 이와 같은 표면 처리는, 편광판의 한쪽 면에 대하여, 또는 그 양면에 대하여 실시되어 있어도 된다.
- [0209] 터치 패널(30)로서는, 당기술 분야에서 일반적으로 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0210] 수지층(31 또는 32)은, 예를 들면, 0.02 mm~3 mm의 두께로 형성할 수 있다. 특히, 본 실시형태의 광경화성 수지 조성물은, 후막 형성에 대하여 유효하고, 0.1 mm 이상의 수지층(31 또는 32)을 형성하는 경우에 바람직하다.
- [0211] 보호 패널(40)로서는, 일반적인 광학용 투명 기판을 사용할 수 있다.
- [0212] 그 광학용 투명 기판으로서, 예를 들면, 유리판, 석영판 등의 무기물의 기판, 아크릴판, 폴리카보네이트 판 등의 수지 기판, 두꺼운 폴리에스테르 시트 등의 수지 시트를 들 수 있다. 높은 표면 경도가 필요한 경우에는 유리, 아크릴 등의 판이 바람직하고, 유리판이 더욱 바람직하다.
- [0213] 그리고, 이들 광학용 투명 기판의 표면에는, 반사 방지, 오염 방지, 하드 코트 등의 처리가 행해져 있어도 된다. 이와 같은 표면 처리는, 상기 기판의 한쪽 면에 대하여, 또는 양면에 대하여 실시되어 있어도 된다. 또한, 상기 기판은, 복수 장을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0214] 또한, 표시 화상의 콘트라스트 향상 등을 목적으로, 이들 기판으로 이루어지는 보호 패널(40)에는, 상기 보호 패널의 외주 에지를 따라 소정의 폭으로 프레임형의 차광부(41)가 설치되어 있다. 이 차광부(41)는, 화상 표시용 패널 주변부의 불필요한 광을 차단하고, 광의 누출에 의한 표시 품위의 저하를 방지하는 기능을 가진다.

- [0215] 백라이트 시스템(50)은, 그 구성에 제한은 없지만, 일반적으로는 반사판 등의 반사 수단과 램프 등의 조명 수단으로 구성된다. 이들 반사 수단 및 조명 수단은, 통상의 화상 표시용 장치에 사용되는 공지의 수단을 적용할 수 있다.
- [0216] [화상 표시용 장치의 제조 방법]
- [0217] 본 발명의 화상 표시용 장치의 제조 방법은, 화상 표시부를 가지는 화상 표시 유닛 또는 터치 패널과, 외주 에지를 따른 차광부를 가지는 보호 패널을 대향 배치하고, 이들 사이의 간극에 액상 광경화성 수지 조성물을 개재시켜 상기 액상 광경화성 수지 조성물을 경화시키는 화상 표시용 장치의 제조 방법으로서, 본 발명의 액상 광경화성 수지 조성물을 개재시키고, 적어도 상기 보호 패널 측으로부터 광조사를 행하여 경화시키는 것이다.
- [0218] 예를 들면, 도 1의 액정 표시용 장치(1A)는, 화상 표시 유닛(1)과, 외주 에지를 따른 차광부(41)를 가지는 보호 패널(40)을 대향 배치하고, 이들 사이의 간극에, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 개재시키고, 적어도 상기 보호 패널 측으로부터 광조사하여, 상기 광경화성 수지 조성물을 경화시켜, 수지층(32)을 형성하여 제조할 수 있다.
- [0219] 또한, 도 2의 터치 패널을 탑재한 액정 표시용 장치(1B)는, 화상 표시 유닛(1), 터치 패널(30), 및 외주 에지를 따른 차광부(41)를 가지는 보호 패널(40)을 대향 배치하고, 적어도 터치 패널(30)과 보호 패널의 사이에, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 개재시키고, 적어도 상기 보호 패널 측으로부터 광조사하여, 상기 광경화성 수지 조성물을 경화시켜, 수지층(31)을 형성하여 제조할 수 있다. 그리고, 화상 표시 유닛(1)과 터치 패널(30)의 사이에, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 개재시켜, 전술한 바와 동일한 방법으로 상기 수지 조성물을 경화시켜, 수지층(32)을 형성할 수도 있다.
- [0220] 여기서, 종래의 광경화성 수지 조성물을 사용하여 액정 표시용 장치를 제조할 경우, 예를 들면, 도 1 및 2의 P의 부분에 해당하는 차광부(41)의 이면측 부분의 공간 내에 충전된 광경화성 수지 조성물에는 충분한 광이 도달하지 않고, 경화의 방해가 되어, 차광부 주변의 광경화성 수지 조성물의 경화가 충분히 진행하지 않게 되어, 화상 표시용 장치의 품질을 크게 저하시켜 신뢰성 저하를 초래한다.
- [0221] 그런데, 본 발명의 화상 표시용 장치의 제조 방법에서는, 우수한 경화성을 가지는 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 사용하고 있으므로, 자외선을 조사했을 때, 도 1 및 2의 Q의 부분에 해당하는 광투과부뿐만 아니라, 그 광투과부(Q의 부분) 근방의, 직접 자외선이 닿지 않는 차광부(41)의 이면측 부분(P의 부분)도 경화시키는 것이 가능하다. 이에 따라, 본 발명의 화상 표시용 장치의 제조 방법에 의하면, 품질이 우수한 화상 표시용 장치를 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.
- [0222] 그리고, 광경화성 수지 조성물을 개재시키는 방법으로서, 예를 들면, 디스펜서를 사용하여, 화상 표시 유닛, 터치 패널, 또는 보호 패널 상에 광경화성 수지 조성물을 도포한 후에 진공(감압) 또는 대기압에서 접합하는 방법이나, 일정한 간격을 두고 배치된 공간 부분에 광경화성 수지 조성물을 주형에 주입하는 방법을 들 수 있다. 그리고, 광경화성 수지 조성물을 주형할 때는, 화상 표시 유닛 및 보호 패널의 주위에 댐을 형성할 수도 있다.
- [0223] 광조사는, 예를 들면, 자외선 조사 장치를 사용하여, 충전한 광경화성 수지 조성물에 대하여 대략 수직으로 되도록, 보호 패널면 측으로부터 자외선을 조사한다.
- [0224] 이 때의 노광량으로서, 바람직하게는 $500 \text{ mJ/cm}^2 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ 이다. 그리고, 노광량이란, 자외선 조도계(제품명 「UV-M02」(수광기: UV-36), 오크사 제조) 등으로 측정할 수 있는 조도에, 조사 시간(초)을 곱한 값을 말한다. 자외선 조사용 광원으로서, 예를 들면, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, LED 램프 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 고압 수은등, 메탈 할라이드 램프가 바람직하다.
- [0225] 그리고, 광조사 시에는, 보호 패널 면 측으로부터의 조사와 동시에, 측면으로부터의 조사를 병용할 수도 있다. 또한, 광조사와 동시에 광경화성 수지 조성물을 포함하는 적층체를 가열하는 등의 방법에 의해, 경화를 촉진시킬 수도 있다.
- [0226] 이상과 같이, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 사용함으로써 제조할 수 있는 화상 표시용 장치의 하나인 액정 표시용 장치에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 사용함으로써 제조 가능한 화상 표시용 장치는, 액정 표시용 장치로 한정되지 않는다. 예를 들면, 플라즈마 디스플레이(PDP), 음극선관(CRT), 전계 방출 디스플레이(FED), 유기 EL 디스플레이, 3D 디스플레이, 전자 페이퍼 등에 적용할 수 있다.
- [0227] [실시예]

- [0228] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0229] 먼저, 본 발명을 적용한 화상 표시용 장치에 사용할 수 있는 광경화성 수지 조성물의 합성예에 대하여, 이하에서 설명한다.
- [0230] 그리고, 이하의 합성예에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 이하의 방법에 기초하여 측정된 값이다.
- [0231] [중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn)]
- [0232] 테트라하이드로퓨란(THF)을 용매로 한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 행하고, 폴리스티렌을 표준 물질로 해서 결정했다. 이하에서 GPC 조건을 나타낸다.
- [0233] · 측정 기기: HLC-8320GPC(제품명, 도소(주) 제조)
- [0234] · 분석 컬럼: TSKgel SuperMultipore HZ-H(3개 연결)(제품명, 도소(주))
- [0235] · 가드 컬럼: TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H(제품명, 도소(주))
- [0236] · 용리액: THF
- [0237] · 측정 온도: 25℃
- [0238] [합성예 1]
- [0239] (폴리부타디엔메타크릴레이트의 합성)
- [0240] 냉각관, 온도계, 교반 장치, 적하 깔때기 및 공기 주입관을 구비한 반응 용기 내에, α , ω -폴리부타디엔글리콜(일본소다(주) 제조, 상품명 「폴리부타디엔글리콜 G-3000」, [1,2-구조 단위/1,4-구조 단위]의 함유 비율 = 90/10, 수산기가 = 27 mgKOH/g)을 978.2 질량부, 중합 금지제로서, p-메톡시페놀을 0.5 질량부, 및 촉매로서, 디부틸주석디라우레이트(도쿄파인케미컬(주) 제조, 상품명 「L101」)를 0.05 질량부 첨가하였다. 그리고, 반응 용기 내에 공기를 흐르게 하면서 70℃로 승온(昇溫)한 후, 70~75℃에서 교반하면서, 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(쇼와전공(주) 제조, 상품명 「카렌즈 MOI」) 20.3 질량부를 1시간에 걸쳐 균일하게 적하하여, 반응을 행하였다.
- [0241] 적하 종료 후, 5시간 반응시켰을 때, IR(적외 흡수 분석) 측정을 행한 결과, 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하고, 말단에 메타크릴로일기를 가지는 폴리부타디엔 메타크릴레이트(중량 평균 분자량 7,700)를 얻었다. 이 폴리부타디엔메타크릴레이트의 1분자당의 메타크릴로일기의 평균값(평균 관능기 수)은 0.5(투입량으로부터의 계산값)였다.
- [0242] [비교 합성예 1]
- [0243] (수첨 폴리부타디엔메타크릴레이트의 합성)
- [0244] 냉각관, 온도계, 교반 장치, 적하 깔때기 및 공기 주입관을 구비한 반응 용기 내에, 수첨 폴리부타디엔글리콜(일본소다(주) 제조, 상품명 「폴리부타디엔글리콜 GI-3000」, 수산기가 = 29 mgKOH/g)을 1045.7 질량부, 중합 금지제로서, p-메톡시페놀을 0.5 질량부, 및 촉매로서, 디부틸주석디라우레이트(도쿄파인케미컬(주) 제조, 상품명 「L101」)를 0.05 질량부 첨가하였다. 그리고, 반응 용기 내에 공기를 흐르게 하면서 70℃로 승온한 후, 70~75℃에서 교반하면서, 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(쇼와전공(주) 제조, 상품명 「카렌즈 MOI」) 20.3 질량부를 1시간에 걸쳐 균일하게 적하하여, 반응을 행하였다.
- [0245] 적하 종료 후, 5시간 반응시켰을 때, IR(적외 흡수 분석) 측정을 행한 결과, 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하고, 말단에 메타크릴로일기를 가지는 수첨 폴리부타디엔메타크릴레이트(중량 평균 분자량 7,700)를 얻었다. 이 수첨 폴리부타디엔메타크릴레이트의 1분자당의 메타크릴로일기의 평균값(평균 관능기 수)은 0.5(투입량으로부터의 계산값)였다.
- [0246] [비교 합성예 2]
- [0247] (수첨 이소프렌메타크릴레이트의 합성)
- [0248] 냉각관, 온도계, 교반 장치, 적하 깔때기 및 공기 주입관을 구비한 반응 용기 내에, 수산기 말단 수첨 이소프렌

(이데미쓰홍산(주) 제조, 상품명 「에폴」, 수산기가 = 51 mgKOH/g)을 843.3 질량부, 중합 금지제로서, p-메톡시페놀을 0.5 질량부, 및 촉매로서, 디부틸주석디라우레이트(도교과인케미컬(주) 제조, 상품명 「L101」)을 0.05 질량부 첨가하였다. 그리고, 반응 용기 내에 공기를 흐르게 하면서 70℃로 승온한 후, 70~75 ℃에서 교반하면서, 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(쇼와전공(주) 제조, 상품명 「카렌즈 MOI」) 20.3 질량부를 1시간에 걸쳐 균일하게 적하하여, 반응을 행하였다.

[0249] 적하 종료 후, 5시간 반응시켰을 때, IR(적외 흡수 분석) 측정을 행한 결과, 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하고, 말단에 메타크릴로일기를 가지는 수첨 이소프렌메타크릴레이트(중량 평균 분자량 7,700)를 얻었다. 이 수첨 이소프렌메타크릴레이트의 1분자당의 메타크릴로일기의 평균값(평균 관능기 수)은 0.5(투입량으로부터의 계산값)였다.

[0250] [비교 합성에 3]

[0251] (프로필렌글리콜아크릴레이트[PPGUA]의 합성)

[0252] 냉각관, 온도계, 교반 장치, 적하 깔때기 및 공기 주입관을 구비한 반응 용기 내에, 폴리프로필렌글리콜(분자량 2,000)을 155 질량부, 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 17.9 질량부, 중합 금지제로서, p-메톡시페놀을 0.5 질량부, 및 촉매로서, 디부틸주석디라우레이트를 0.05 질량부 첨가하였다. 그리고, 반응 용기 내에 공기를 흐르게 하면서 70℃로 승온한 후, 70~75 ℃에서 교반하면서, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 32.4 질량부를 2시간에 걸쳐 균일하게 적하하여, 반응을 행하였다.

[0253] 적하 종료 후, 5시간 반응시켰을 때, IR(적외 흡수 분석) 측정을 행한 결과, 이소시아네이트가 소실한 것을 확인하여 반응을 종료하고, 폴리프로필렌글리콜과 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트를 반복 단위로서 가지고, 양 말단에 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 프로필렌글리콜아크릴레이트[PPGUA](중량 평균 분자량 7,000)를 얻었다. 이 프로필렌글리콜아크릴레이트의 1분자당의 에틸렌성 불포화 결합수의 평균값은 2.0(투입량으로부터의 계산값)이었다.

[0254] [실시에 1~8, 비교예 1~9]

[0255] 표 1 및 표 2에 나타난 배합비로, (A)~(D) 성분을 배합하고, 교반 혼합하여, 실시에 1~8 및 비교예 1~9의 광경화성 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 표 1 및 2 중, (A)~(D) 성분에 대한 수치의 단위는 질량부(고형분비)이다.

[0256] 그리고, 표 1 및 2 중의 각각의 성분으로서 사용하고 있는 화합물은 하기와 같다.

[0257] (A1) 성분

[0258] · 「합성에 1」: 합성에 1에서 얻은 폴리부타디엔메타크릴레이트.

[0259] (A1) 성분의 대체 화합물.

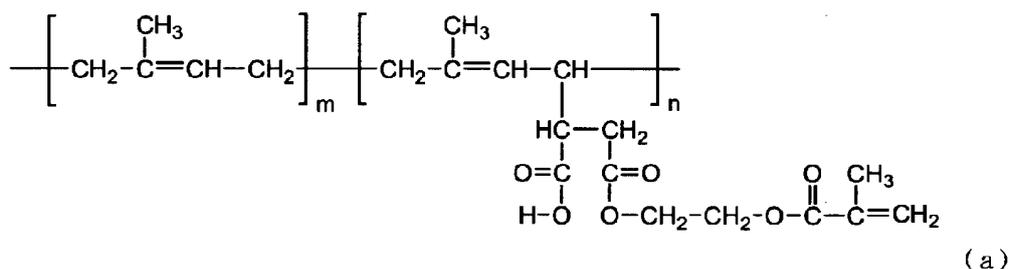
[0260] · 「비교 합성에 1」: 비교 합성에 1에서 얻은 수첨 폴리부타디엔메타크릴레이트.

[0261] · 「UC-102」: 크라레(주) 제조, 상품명. 하기 일반식(a)으로 표시되는, 메타크릴로일기를 가지고, 폴리이소프렌 유래의 구성 단위를 가지는 화합물(하기 일반식(a) 중의 n=2, 수평균 분자량 17,000).

[0262] · 「비교 합성에 2」: 비교 합성에 2에서 얻은 수첨 이소프렌메타크릴레이트.

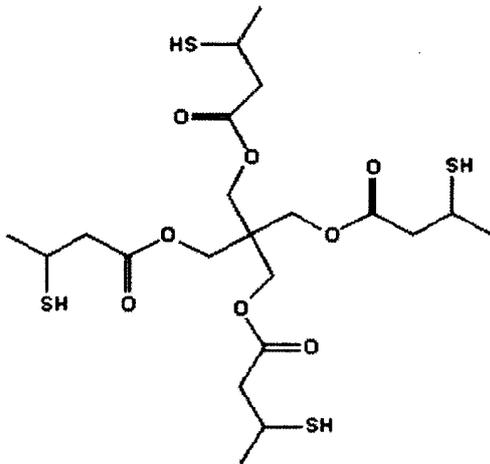
[0263] · 「비교 합성에 3」: 비교 합성에 3에서 얻은 프로필렌글리콜아크릴레이트.

[0264] [화학식 13]



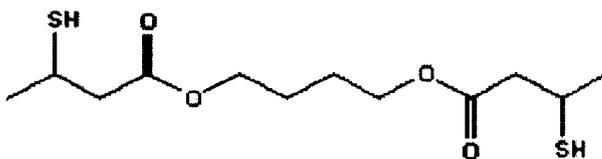
[0265]

- [0266] (A2) 성분
- [0267] · 「RICON156」: CRAY VALLEY사 제조, 상품명. 폴리부타디엔 호모폴리머(수평균 분자량 1400).
- [0268] (B) 성분
- [0269] · 「FA-314 A」: 히타치 화성(주) 제조, 상품명. 상기 일반식(1)에 있어서, R¹이 수소 원자이며, R²가 노닐기이며, n의 평균값이 4인 화합물(Mw: 452).
- [0270] (B) 성분의 대체 화합물
- [0271] · 「FA-512 AS」: 히타치 화성(주) 제조, 상품명. 디시클로펜테닐옥시에틸아크릴레이트.
- [0272] · 「FA-318 A」: 히타치 화성(주) 제조, 상품명. 상기 일반식(1)에 있어서, R¹이 수소 원자이며, R²가 노닐기이며, n의 평균값이 8인 화합물.
- [0273] · 「ACMO」: 아크릴로일모르폴린.
- [0274] · 「EHA」: 2-에틸헥실아크릴레이트.
- [0275] · 「LA」: 라우릴아크릴레이트.
- [0276] (C) 성분
- [0277] · 「PE1」: 쇼와전공(주) 제조, 상품명. 하기 식(c1)으로 표시되는, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부틸레이트).
- [0278] [화학식 14]



(c 1)

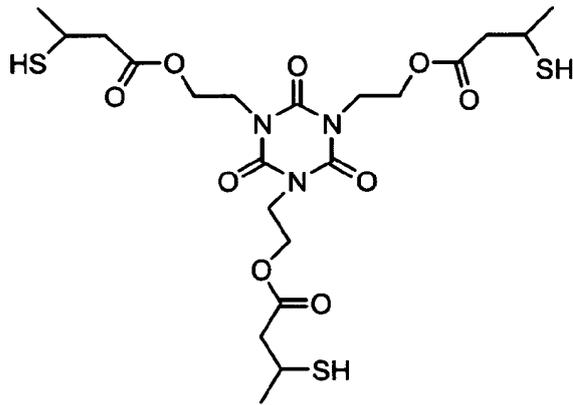
- [0279]
- [0280] · 「BD1」: 쇼와전공(주) 제조, 상품명. 하기 식(c2)으로 표시되는, 1,4-비스(3-머캅토부티릴옥시)부탄.
- [0281] [화학식 15]



(c 2)

- [0282]
- [0283] · 「NR1」: 쇼와전공(주) 제조, 상품명. 하기 식(c3)으로 표시되는, 1,3,5-트리스(3-머캅토부티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H, 3H, 5H)-트리온.

[0284] [화학식 16]



(c 3)

[0285]

[0286] (D) 성분

[0287] · 「TPO」: BASF사에서 제조한 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드(극대 흡수 파장 380 nm).

[0288] 각각의 실시예 및 각각의 비교예에서 얻어진 수지 조성물 및 그것을 경화한 투명 시트에 대하여, 이하에 나타내는 시험을 행하였다. 그 결과를 표 1 및 2에 나타내었다.

[0289] (점도)

[0290] E형 점도계(도키 산업(주) 제조, 제품명 「RE-80L」), 3° cone rotor를 사용하여, 0.5 min⁻¹에서, 각각의 실시예 및 각각의 비교예에서 얻어진 수지 조성물의 25℃에서의 점도(mPa·s)를 측정하였다.

[0291] (상용성)

[0292] 각각의 실시예 및 각각의 비교예에서 얻어진 수지 조성물을 유리 병에 충전하고, 육안에 의해 상용성을 확인하고, 이하의 기준에 의해 평가했다.

[0293] A: 수지 조성물이 투명하며, 상용성이 양호함.

[0294] F: 수지 조성물이 백탁(白濁)하고 있고, 상용성이 좋지 못함.

[0295] (파장 440 nm에서의 광투과율)

[0296] PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름(도요 방직(주) 제조, 제품명 「A4100」, 86 mm×56 mm×100 μ m) 상에, 각각의 실시예 및 각각의 비교예에서 얻어진 수지 조성물을 적하하여, 상기 수지 조성물의 경화 후의 막 두께가 175 μ m로 되도록 175 μ m의 스페이서를 개재하여 다른 1장의 동일한 PET 필름을 접합시켰다. 그리고, 한쪽 PET 필름 측으로부터 자외선 조사 장치(오크사 제조, 제품명 「ELM-3000B-6N」)를 사용하여, 자외선을 2,000 mJ/cm² 조사하여, 수지 조성물을 경화시켜, 투명 시트(경화물)를 제작하였다.

[0297] PET 2층체를 투과율의 베이스 라인으로 하고, 얻어진 3층 적층체(PET 필름/경화물/PET 필름)로부터 PET 필름을 박리하고, 잔존한 경화물의 파장 440 nm에서의 광투과율을, 분광 광도계((주) 시마즈 제작소 제조, 제품명 「UV-2400PC」)를 사용하여 측정하였다.

[0298] 또한, 측정된 400 nm에서의 광투과율의 값에 대하여, 이하의 기준에 의해 평가했다.

[0299] A: 파장 440 nm에서의 광투과율이 98% 이상이며, 광투과율이 양호함.

[0300] F: 파장 440 nm에서의 광투과율이 98% 미만이며, 투과율이 뒤떨어짐.

[0301] (굴절율)

[0302] PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름(도요 방직(주) 제조, 제품명 「A4100」, 86 mm×56 mm×100 μ m) 상에, 각각의 실시예 및 각각의 비교예에서 얻어진 수지 조성물을 적하하여, 상기 수지 조성물의 경화 후의 막 두께가 350 μ m로 되도록 350 μ m의 스페이서를 개재하여 다른 1장의 동일한 PET 필름을 접합시켰다. 그리고, 한쪽 PET 필름 측으로부터 자외선 조사 장치(오크사 제조, 제품명 「ELM-3000B-6N」)를 사용하여, 자외선을 2,000 mJ/cm² 조사

하여, 수지 조성물을 경화시켜, 투명 시트(경화물)를 제작하였다.

[0303] 얻어진 3층 적층체(PET 필름/경화물/PET 필름)로부터 PET 필름을 박리하고, 잔존한 경화물의 25℃, 파장 589 nm에서의 굴절율을, ABBE 굴절율계((주)아타고 제조, 제품명 「DR-M2」)를 사용하여 측정하였다.

[0304] (주파수 1 MHz일 때의 유전율)

[0305] 이형(離形) PET 필름 상에, 직경 50 mm, 막 두께 2 mm의 실리콘 고무의 원형 프레임을 탑재하고, 그 중에, 각각의 실시예 및 각각의 비교예에서 얻어진 수지 조성물을 충전하고, 그 위에 PET 필름을 씌우고, 자외선 조사 장치(오크사 제조, 제품명 「ELM-3000B-6N」)를 사용하여, 자외선을 1 J/cm² 조사하고, 수지 조성물을 경화시켜, 투명막(경화막)을 제작하였다. 이 투명막의 주파수 1 MHz일 때의 유전율을, 유전체 측정용 전용 전극 「HP16451B」 및 「HP4275A」(제품명, HEWLETT PACKARD사에서 제조한 프레전 LCR 미터)을 사용하여 측정하였다.

[0306] (차광부 경화 폭)

[0307] 각각의 실시예 및 각각의 비교예에서 얻어진 수지 조성물을, 가로 16cm×세로 16cm의 유리 기판 상에 적하하고, 막 두께 175μm로 되도록 175μm의 스페이서를 개재하여 다른 1장의 가로 16cm×세로 16cm의 유리 기판을 접합했다. 그리고, 한쪽 유리 기판측으로부터, 자외선 조사 장치(오크사 제조, 제품명 「ELM-3000B-6N」)를 사용하여, 자외선을 2,000 mJ/cm² 조사하고, 수지 조성물을 경화시켜, 시험편(경화물)을 제작하였다. 그리고, 이 때, 자외선 조사 측의 유리 기판의 한쪽에, 파장 200~800 nm의 광투과율이 0%인 흑색 세라믹으로, 8 cm×16 cm의 차광부를 형성하고, 수지 조성물 측의 면에 설치하였다.

[0308] 그 후, 시험편의 한쪽 유리를 박리하고 차광부 부분의 수지 조성물이 완전히 막이 되어 있는 폭을 노기스에 의해 측정하고, 이 수치를 차광부 경화 폭으로 하였다. 상기 수치가 클수록, 차광부에서의 경화성이 우수한 것을 나타낸다.

[0309] [표 1]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
(A1) 성분	합성예1	40.0	40.0	40.0	30.0	50.0	40.0	41.2	90.0
	비교합성예1	-	-	-	-	-	-	-	-
(A1) 성분의 대체 화합물	UC-102	-	-	-	-	-	-	-	-
	비교합성예2	-	-	-	-	-	-	-	-
	비교합성예3	-	-	-	-	-	-	-	-
(A2) 성분	RICON156	50.0	50.0	50.0	60.0	40.0	30.0	51.5	-
(B) 성분	FA-314A	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	25.0	5.2	5.0
(B) 성분의 대체 화합물	FA-512AS	-	-	-	-	-	-	-	-
	FA-318A	-	-	-	-	-	-	-	-
	ACMO	-	-	-	-	-	-	-	-
	EHA	-	-	-	-	-	-	-	-
	LA	-	-	-	-	-	-	-	-
(C) 성분	PE1	5.0	-	-	5.0	5.0	5.0	2.1	5.0
	BD1	-	5.0	-	-	-	-	-	-
	NR1	-	-	5.0	-	-	-	-	-
(D) 성분	TPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.515	0.5
점도 (mPa·s)		3500	3500	3500	2900	3900	3600	3500	4600
상용성		A	A	A	A	A	A	A	A
파장 440nm에 있 어서의 광투과율	(%)	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2	99.4	99.1
	평가	A	A	A	A	A	A	A	A
굴절율(-)		1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.50	1.51	1.51
주파수 1MHz일 때의 유전율(-)		2.8	2.8	2.8	2.9	2.7	2.9	2.8	2.7
차광부 경화 폭(mm)		45	43	47	41	50	42	40	49

[0310]

[0311] [표 2]

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9
(A1) 성분	합성예1	-	-	-	-	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
(A1) 성분의 대체 화합물	비교합성예1	40.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	UC-102	-	40.0	-	-	-	-	-	-	-
	비교합성예2	-	-	40.0	-	-	-	-	-	-
	비교합성예3	-	-	-	40.0	-	-	-	-	-
(A2) 성분	RIGON156	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
(B) 성분	FA-314A	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-	-	-
(B) 성분의 대체 화합물	FA-512AS	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
	FA-318A	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-
	ACMO	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
	EHA	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-
	LA	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0
(C) 성분	PE1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	BD1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D) 성분	TPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
점도 (mPa·s)		3500	2900	3500	2900	3900	3600	3200	2800	3500
상용성		A	A	A	A	F	F	F	F	F
파장 440nm에 있 어서의 광투과율	(%)	99.2	99.2	99.2	99.2	93.6	97.6	94.3	89.6	97.2
	평가	A	A	A	A	F	F	F	F	F
굴절율(-)		1.51	1.51	1.51	1.51	1.52	1.50	1.51	1.49	1.50
주파수 1MHz일 때의 유전율(-)		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9	3.1	2.8
차광부 경화 폭(mm)		0	0	0	0	50	22	20	6	28

[0312]

[0313]

표 1로부터, 실시예 1~8의 광경화성 수지 조성물은, 적절한 점도를 가지고 있고, 상용성도 양호하며, 차광부 경화 폭도 40 mm 이상이며, 차광부에서의 경화성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 상기 수지 조성물의 경화물에 대해서도, 광투과율, 굴절율, 및 유전율 모두 양호했다.

[0314]

한편, 표 2로부터, 비교예 1~4, 6~9의 광경화성 수지 조성물은, 차광부에서의 경화를 충분히 진행시킬 수 없었다. 또한, 비교예 5~9의 광경화성 수지 조성물은, 상용성이 좋지 못하고, 상기 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 광투과율도 뒤떨어지는 결과가 되었다.

[0315]

[산업상 이용가능성]

[0316]

본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 차광부에서의 경화성이 우수하고, 적절한 점도를 가지고, 상용성이 양호하다. 이에 따라, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 화상 표시용 장치에 있어서, 외주 에지를 따라 차광부를 구비하는 보호 패널과 화상 표시 유닛 등과의 사이의 공간 부분에 충전하기 위한 재료로서, 바람직하게 적용할 수 있다.

부호의 설명

[0317]

1A, 1B: 액정 표시용 장치

1: 화상 표시 유닛

10: 액정 표시 셀

20, 22: 편광판

30: 터치 패널

31, 32: 수지층

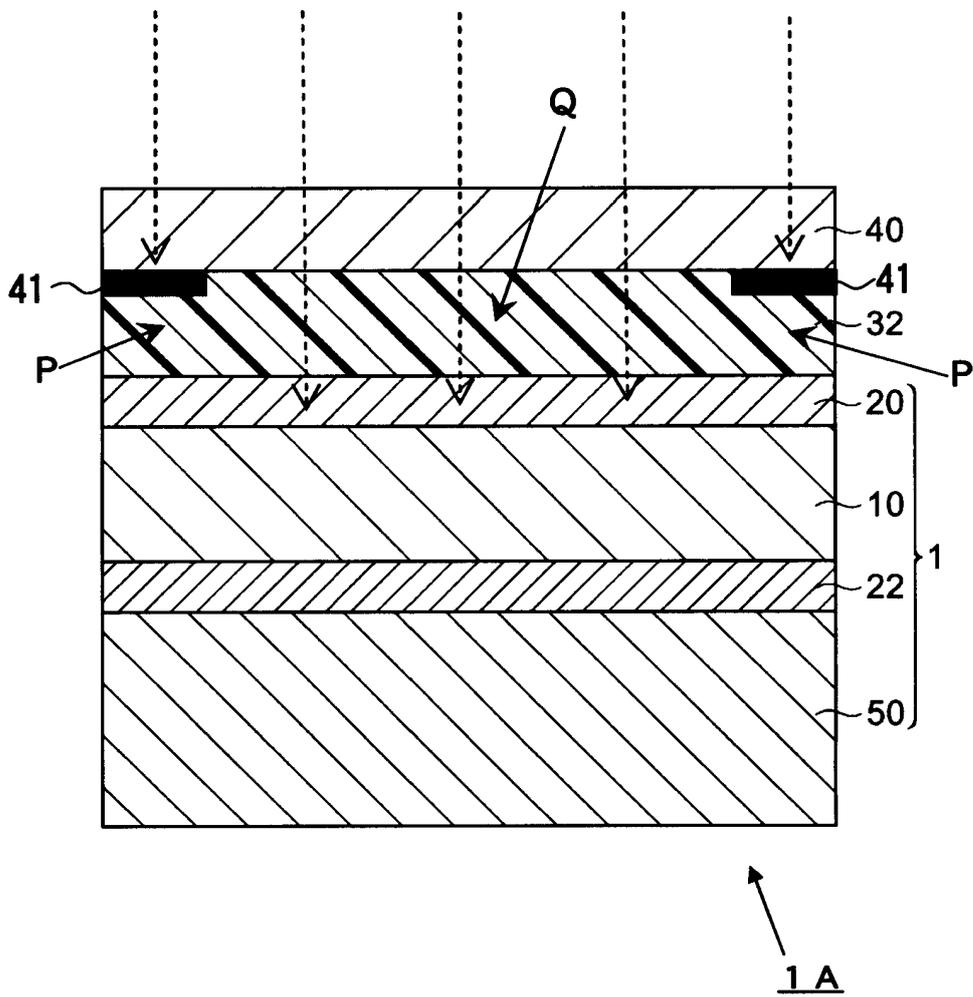
40: 보호 패널

41: 차광부

50: 백라이트 시스템

도면

도면1



도면2

