	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0110313 (43) 공개일자 2014년09월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 20/00 (2006.01) C08L 33/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0024429 (22) 출원일자 2013년03월07일 심사청구일자 2013년03월07일		(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동) (72) 발명자 한학수 서울 송파구 올림픽로4길 42, 7동 209호 (잠실동, 우성아파트) 남기호 경기 수원시 영통구 태장로71번길 19, 201동 1003호 (망포동, 동수원엘지빌리지2차) (74) 대리인 특허법인충현

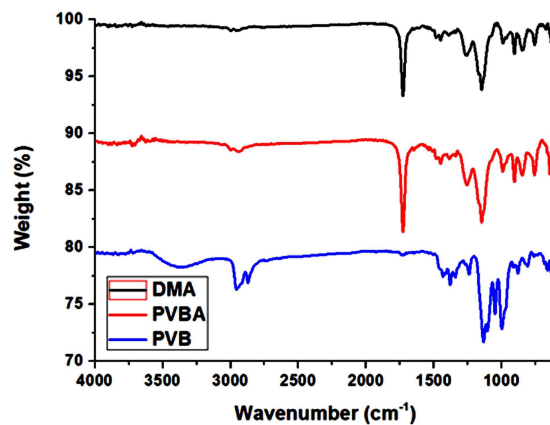
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 광경화형 폴리비닐계 아크릴레이트 수지 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 접착성, 광 투과성, 열 안정성 및 광 경화특성이 우수한 반응성 수산기를 포함하는 폴리비닐계 유도체 화합물과 아크릴레이트 유도체 화합물을 화학적으로 결합시킨 신규한 광경화형 폴리비닐계 아크릴레이트 수지 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 본 발명에 따른 광경화형 폴리비닐계 아크릴레이트 조성물을 포함하는 경화 필름은 중합조절이 용이할 뿐만 아니라, 우수한 접착성, 광투과성, 열안정성 및 광경화 특성으로 인하여 전자재료 소재용 봉지재에 적합하며, 광 투과성이 요구되는 적층 안전 유리용 접착제 응용에 적합하고, 그 이외에 각종 코팅제로서도 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

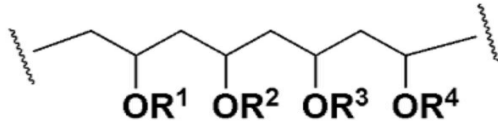
과제고유번호	2009-0092926
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	고온 나노복합소재 기반 저/고온 성능증폭형 연료전지 및 수전해 복합 시스템 개발
기 여 율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2015.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0016750
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기초연구사업-중견연구자지원사업-핵심연구지원사업
연구과제명	반도체 나노패턴용 초고내열성 및 저온경화용 Polyimide계 신소재 개발
기 여 율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_1 - C_4 직쇄 또는 측쇄 알킬기, 아세테이트기 및 하이드록시프로필 메타아크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고,

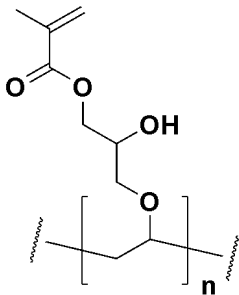
상기 R^1 내지 R^4 는 인접한 치환기와 서로 결합하여 N, O 및 S 중에서 선택되는 1종 이상의 원자를 포함하는 C_4 - C_7 의 헤테로고리이다.

청구항 2

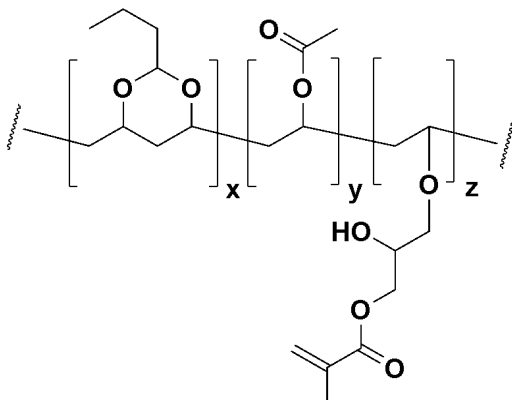
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유도체는 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물 또는 1b로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 광경화형 수지용 폴리비닐 아크릴레이트 유도체:

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

$x + y + z = 100$ 이며, x 는 78 내지 80, y 는 1 내지 2, z 는 18 내지 21의 정수이고, n 은 50 내지 100의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 1,000,000의 고분자인 것을 특징으로 하는 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체.

청구항 4

광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체의 제조방법으로써,

아크릴레이트 유도체 화합물과 폴리비닐계 유도체 화합물을 아크릴레이트 유도체 화합물에 대하여 25-50 중량%로 혼합한 후, 질소분위기 하에서 교반하여 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 얻는 단계를 포함하는 광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아크릴레이트 유도체는 디글라이시딜 아크릴레이트, 디글라이시딜 메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(에틸렌-코-메틸 아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(펜타브로모페닐 아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(*tert*-부틸 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(펜타브로모벤질 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(2,4,6-트리브로모페닐 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(펜타플루오로스티렌-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(2,6-디클로로스티렌-코-글라이시딜 메타아크릴레이트) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 폴리비닐계 유도체 화합물은 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 알코올-코-비닐-아세테이트) 및 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알코올-코-비닐-아세테이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계는 50-200 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항의 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 포함하는 광경화 필름.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 광경화 필름은 3차원 망상구조의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 광경화 필름.

청구항 10

(a) 폴리비닐계 아크릴레이트 조성물 20-50 중량%에 광개시 경화제를 2-5 중량% 첨가한 후, 질소분위기 하에서 교반하여 혼합용액을 얻는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 얻은 혼합용액을 테프론으로 제조한 판에 코팅하고, 자외선(UV) 경화기를 이용하여 UV를 조사하여 광경화를 시켜 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 포함하는 광경화 필름을 얻는 단계;를 포함하는 제8항의 광경화 필름 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 단계 (a)의 광경화 개시제는 하드록시 사이클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐, 아세토페톤, 벤조페논 및 페닐-2-히드록시 2-프로필케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 단계 (b)의 UV는 $1200-1600 \text{ mJ/cm}^2$ 의 용량 및 10-20 cm의 조사거리의 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 단계 (b)의 광경화 필름 두께는 10-200 μm 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 단계 (a)의 혼합용액은 라우릴 메타크릴레이트 (Lauryl methacrylate), 폴리(에틸렌 글리콜) 디 아크릴레이트 (Poly(ethylene glycol) diacrylate), 트리메티롤 프로판 트리아크릴레이트(Trimethylol propane triacrylate), 디펜타에리트리톨 헥사 아크릴레이트 (Dipentaerithritol hexaacrylate), 메타크릴레이트 (Methacrylate), 비스페놀 에이 글리세롤레이트(1 글리세롤/페놀) 다이아크릴레이트(Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate), 비스페놀 에이 에폭시레이트 다이아크릴레이트(Bisphenol A epoxyate diacrylate), 글리세롤 1,3-다이글리세롤레이트 다이아크릴레이트 (Glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate), 트리(프로필렌 글리세롤) 글리세롤레이트 다이아크릴레이트 (Tri(propylene glycol) glycerolate diacrylate), 3-하이드록시-2,2-다이메틸프로필 3-하이드록시-2,2-다이메틸 프로피오네이트 다이아크릴레이트 (3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimethyl propionate diacrylate) 및 비스페놀 에이 프로폭실레이트 그리세

몰레이트 다이아크릴레이트 (Bisphenol A propoxylate glycerolate diacrylate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물의 아크릴레이트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제1항의 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체에 무기물 충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자재료 소재용 봉지재.

청구항 16

제1항의 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체에 무기물 충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 적층 안전 유리용 접착제.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 접착성, 광 투과성, 열 안정성 및 광 경화특성이 우수한 반응성 수산기를 포함하는 신규한 폴리비닐계 유도체 화합물과 아크릴레이트 유도체 화합물을 화학적으로 결합시킨 신규한 광경화형 폴리비닐계 아크릴레이트 수지 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래의 전자 및 반도체 소자 밀봉용 절연성 에폭시계 수지는 성형성이 좋은 반면, 전기적, 열적, 화학적으로 성질이 저하될 뿐 아니라 접착성 또한 충분히 만족시키지 못하고 있다. 또한 상기 회로 기판을 통해서 습기가 침투됨으로써 전자소자 및 패키지의 절연성 저하에 따라 치명적인 소자의 오작동 발생과 크랙이 발생하게 되는 문제점과 내부 밀봉물 간의 열 팽창을 차에 의한 변형이 생기며, 내열성도 떨어진다는 결점을 가지고 있다. 특히 패키지 두께가 얇아지는 추세에서 몰딩 성형 공정상 압력에 영향을 받아 소자의 신뢰성을 떨어뜨리는 한계를 나타내고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 에폭시 크레솔 노볼락과 같은 다관능성 에폭시 수지를 사용하는 방법이 시도되어 왔으나, 이 같은 수지의 사용은 점착력, 접착력 등의 감소를 유발한다. 옥사졸리돈 고리를 에폭시 수지의 골격에 삽입하여 열 안정성을 향상시킬 수도 있으나, 경화반응속도가 지연되는 문제점이 있고, 또한 이미드 주쇄 구조 내에 에폭시를 결합시켜 우수한 열적, 화학적 안정성 등을 부여하는 방법이 시도되었으나, 이 같은 방법은 합성물의 광 투과성이 감소되는 문제점이 있다.

[0003] 한편, 자외선 경화 코팅은 경화 속도가 기존의 열경화 방식에 비해 훨씬 빠르며, 코팅 박막이 기존 코팅보다 광택성과 내약품성이 뛰어나 다양한 분야에 응용이 가능하다. 또한 빛을 이용하므로 열에 쉽게 영향을 받는 피착제에도 적용이 가능하며 반응 시간이 발라 생산성이 향상되고, 열처리 공정이 필요하지 않아 생산 공정을 줄일 수 있으며, 유기용매를 사용하지 않으므로 환경에 미치는 영향을 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있다. 광반응에 의한 라디칼 개시중합으로 아크릴레이트(아크릴레이트) 계열의 수지는 경화 속도가 빠르고 올리고머의 종류 및 반응기 수에 따라 물성을 다양하게 조절할 수 있어 용도가 광범위한 종류 및 반응기 수에 따라 물성을 다양하게 조절할 수 있어 용도가 광범위한 장점이 있으나, 라디칼 경화반응 중 공기 중 산소의 영향을 받아 완전 경화가 어려워 전환율이 낮아지는 단점이 있다.

[0004] 상기 문제점을 보완하기 위한 물질로써, 폴리비닐 부티랄(PVB)이 적층 안전 유리(laminated safety glass, LSG)를 위한 필름제조에 사용되는 것은 이미 공지되어있으며, 또한 적절한 가소제를 첨가하여 폴리비닐 부티랄의 높은 유리전이온도를 낮추어야 할 필요가 있다는 것도 공지된 사실이다. 상기 폴리비닐 부티랄 필름제조에 사용되는 가소제는 폴리비닐 부티랄과의 양호한 상용성, 높은 투명성, 높은 비점, 낮은 습윤 함량 및 높은 수준의

소수성 등이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-09903209호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2010-0070110호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허 제2007-145884호

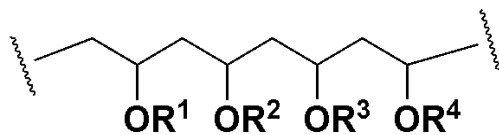
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 제공하는 것이다:

- [0007] [화학식 1]

[0008]



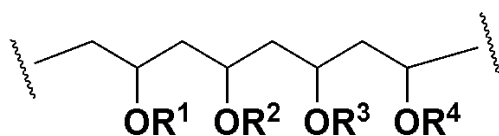
- [0009] (상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4 는 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

- [0010] 본 발명의 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 화학식 1로 표시되는 광경화형 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.

- [0011] 본 발명의 해결하고자 하는 또 다른 과제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광경화 필름을 제공하는 것이다:

- [0012] [화학식 1]

[0013]



- [0014] (상기 R^1 내지 R^4 는 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

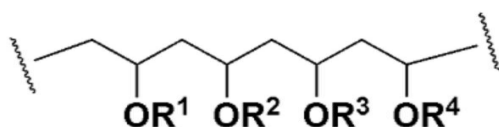
- [0015] 본 발명의 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 광경화 필름 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 제공한다:

- [0017] [화학식 1]

[0018]

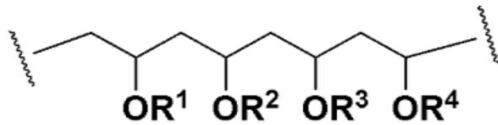


[0019] (상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4 는 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0020] 또한, 본 발명은 아크릴레이트 유도체 화합물과 폴리비닐계 유도체 화합물을 아크릴레이트 유도체에 대하여 25-50 중량%로 혼합한 후, 질소분위기 하에서 교반하여 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체 제조방법을 제공한다.

[0021] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광경화 필름을 제공한다:

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] (상기 R^1 내지 R^4 는 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0025] 또한, 본 발명은 (a) 투명한 액상 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 조성물 20-50 중량%에 광개시 경화제를 2-5 중량% 첨가한 후, 질소분위기 하에서 교반하여 혼합용액을 얻는 단계;

[0026] (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 혼합용액을 테프론으로 제조한 판에 두께가 균일하게 코팅하고, 자외선(UV) 경화기를 이용하여 UV를 조사하여 광경화를 시켜 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광경화 필름을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 광경화 필름 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 본 발명의 광경화형 폴리비닐계 아크릴레이트 조성물을 포함하는 경화 필름은 중합조절이 용이할 뿐만 아니라, 우수한 접착성, 광투과성, 열안정성 및 광경화 특성으로 인하여 전자재료 소재용 봉지재에 적합하며, 광 투과성이 요구되는 적층 안전 유리용 접착제 응용에 적합하고, 그 이외에 각종 코팅제로서도 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트의 적외선 분광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트의 자외선-가시광선 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

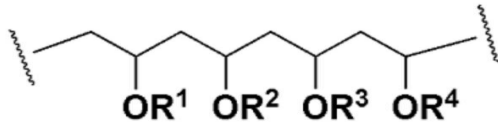
도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 일실시예에 따른 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트의 열중량분석 측정 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 제공한다:

[0031] [화학식 1]



[0032]

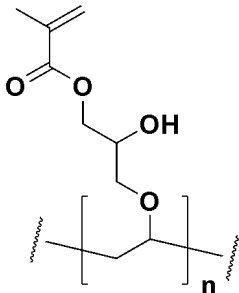
[0033] 상기 화학식 1에서,

[0034] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_1 - C_4 직쇄 또는 측쇄 알킬기, 아세테이트기 및 하이드록시프로필 메타아크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고,

[0035] 상기 R^1 내지 R^4 는 인접한 치환기와 서로 결합하여 N, O 및 S 중에서 선택되는 1종 이상의 원자를 포함하는 C_4 - C_7 의 헤테로고리이다.

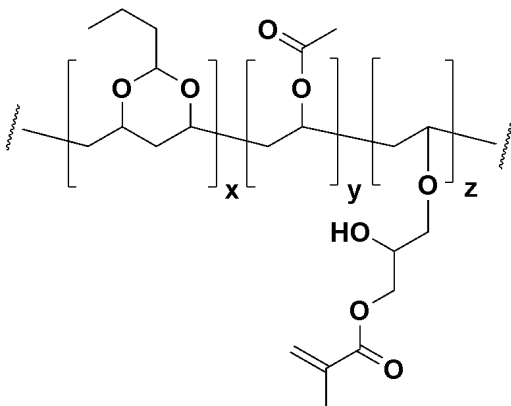
[0036] 더욱 바람직하게, 상기 화학식 1로 표시되는 유도체는 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물 또는 1b로 표시되는 화합물이다:

[0037] [화학식 1a]



[0038]

[0039] [화학식 1b]



[0040]

[0041] 상기 화학식 1a 및 1b에서,

[0042] $x + y + z = 100$ 이며, x 는 78 내지 80, y 는 1 내지 2, z 는 18 내지 21의 정수이고, n 은 50 내지 100의 정수이다.

[0043] 이때, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체는 반복단위를 가짐에 따라, 중량 평균 분자량이 1,000 내지 1,000,000의 고분자이다.

[0044] 또한, 본 발명은 아크릴레이트 유도체 화합물과 폴리비닐계 유도체 화합물을 아크릴레이트 유도체 1 중량%에 대하여 25-50 중량%로 혼합한 후, 질소분위기 하에서 교반하여 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 얻는 단계;를 포함하는 광경화형 수지용 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체 제조방법을 제공한다.

[0045] 본 발명에 따른 제조방법에서, 폴리비닐 유도체 화합물의 첨가량에 따라 가교도가 결정되고, 이에 따라 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체의 물성에 큰 영향을 미치므로 합성 시, 폴리비닐계 유도체 화합물의 첨가량이 매우 중요하다.

[0046] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 폴리비닐계 유도체 화합물이 아크릴레이트 유도체에 대하여 25 중량% 미만으로 첨가되는 경우, 상대적으로 아크릴레이트 유도체의 양이 증가하여 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체의 열적 안정성 등의 물성이 저하될 수 있는 문제점이 있고, 50 중량%를 초과하여 첨가되는 경우, 액상 화합물이 겔(gel)화 될 수 있어 사용이 용이하지 않는 문제점이 있다.

[0047] 이때, 사용 가능한 아크릴레이트 유도체는 디글라이시딜 아크릴레이트, 디글라이시딜 메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(에틸렌-코-메틸 아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(펜타브로모페닐 아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(tert-부틸 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(펜타브로모벤질 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(2,4,6-트리브로모페닐 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(헵타플루오로스티렌-코-글라이시딜 메타아크릴레이트), 폴리(2,6-디클로로스티렌-코-글라이시딜 메타아크릴레이트) 및 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타아크릴레이트-코-글라이시딜 메타아크릴레이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있으며, 디글라이시딜 메타아크릴레이트 또는 디글라이시딜 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

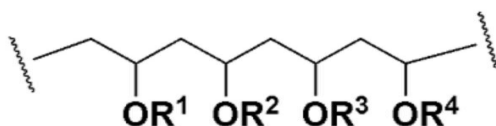
[0048] 또한, 사용 가능한 폴리비닐계 유도체 화합물은 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 알코올-코-비닐-아세테이트) 및 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알코올-코-비닐-아세테이트)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이다.

[0049] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계는 50-200 °C의 온도에서 수행된다.

[0050] 상기 온도를 벗어나는 경우, 특히, 50 °C 미만의 온도에서 수행하는 경우, 아크릴레이트 유도체 화합물과 폴리비닐계 유도체 화합물의 화학적 결합 반응속도의 저하 혹은 형성되지 않을 수 있는 문제점이 있고, 200 °C을 초과하여 수행하는 경우, 아크릴레이트 유도체 화합물의 구조 자체가 파괴되는 문제점이 있다.

[0051] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 포함하는 광경화 필름을 제공한다:

[0052] [화학식 1]



[0053]

[0054] (상기 R¹ 내지 R⁴는 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0055] 상기 광경화 필름은 광경화 시, 자유 라디칼 반응으로 아크릴레이트의 탄소이중결합(C=C)이 열리며 아크릴레이트 간 결합이 형성되므로 접착력을 향상시키는 효과가 있다. 또한 광 경화시 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 간

결합으로 가교결합이 유도되어 결과적으로 3차원 망상고분자를 형성함으로써, 우수한 접착성, 광 투과성, 열 안정성 및 단 시간 광 경화특성이 있는 것으로 확인되므로 인하여 전자재료 소재용 봉지재에 적합하며, 광 투과성이 요구되는 적층 안전 유리용 접착제 응용에 적합하고, 그 이외에 각종 코팅제로서도 유용하게 사용될 수 있다 (실험예 1 참조).

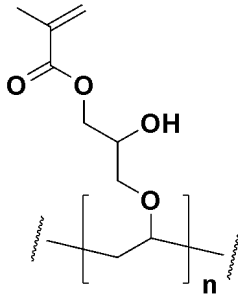
- [0056] 또한, 본 발명은 (a) 투명한 액상 폴리비닐계 아크릴레이트 조성물 20-50 중량%에 광개시 경화제를 2-5 중량% 첨가한 후, 질소분위기 하에서 교반하여 혼합용액을 얻는 단계;
- [0057] (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 혼합용액을 테프론으로 제조한 판에 두께가 균일하게 코팅하고, 자외선(UV) 경화기를 이용하여 UV를 조사하여 광경화를 시켜 폴리비닐계 아크릴레이트 유도체를 포함하는 광경화 필름을 얻는 단계;를 포함하는 상기 광경화 필름 제조방법을 제공한다.
- [0058] 본 발명에 따른 광경화 필름 제조방법에 있어서, 상기 단계 (a)에서 사용가능한 광경화 개시제는 하이드록시 사이클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐, 아세토페톤, 벤조페논 및 페닐-2-히드록시 2-프로필케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 단계 (a)에서 투명한 액상 폴리비닐계 아크릴레이트 조성물 20-50 중량%에 첨가되는 광개시 경화제는 2-5 중량%로 첨가되는데, 광개시 경화제는 자외선을 흡수하여 중합반응을 개시시키는 역할을 하는 것으로써, 2 중량% 미만으로 첨가되는 경우, 개시효율이 저하되거나 경화 속도가 감소되는 문제점이 있고, 5 중량%를 초과하여 첨가되는 경우, 경화 수지의 색을 변화시킬 수 있고 합성물의 물성에 영향을 미치거나 제조비용이 상승할 수 있는 문제점이 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 광경화 필름 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)의 UV는 $1200-1600 \text{ mJ/cm}^2$ 의 용량 및 10-20 cm의 조사거리의 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0061] 특히, UV 조사량 및 조사거리 조건이 중요한데, UV 조사량이 1200 mJ/cm^2 미만의 용량으로 조사되는 경우, 합성물이 미 경화되어 끈적 끈적하거나 접착력이 저하될 수 있고, 모너머가 용출되어 표면이 스틱키해지는 문제점이 있고, 1600 mJ/cm^2 을 초과하는 용량으로 조사되는 경우, 합성물이 과 경화되어 타거나, 열을 많이 받아 열 변형을 동반하는 문제점이 있다.
- [0062] 또한, UV 조사거리가 10 cm 미만인 경우, 합성물이 과 경화되어 타거나, 열을 많이 받아 열 변형을 동반하는 문제점이 있고, 20 cm를 초과하는 경우, 합성물이 미 경화되어 끈적 끈적하거나 접착력이 저하될 수 있고, 모너머가 용출되어 표면이 스틱키해지는 문제점이 있다.
- [0063] 이때, 본 발명에 따라 제조된 상기 단계 (b)의 광경화 필름 두께는 10-200 μm 이다.
- [0064] 한편, 상기 단계 (a)의 혼합용액은 광 경화시 상기 합성된 아크릴레이트 유도체와 결합이 가능한 이유에 따라, 라우릴 메타크릴레이트(Lauryl methacrylate), 폴리(에틸렌 글리콜) 디 아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트(Trimethylol propane triacrylate), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(Dipentaerithritol hexaacrylate), 메타크릴레이트(Methacrylate), 비스페놀 에이 글리세롤레이트(1 글리세롤/페놀) 다이아크릴레이트(Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate), 비스페놀 에이 에폭시레이트 다이아크릴레이트(Bisphenol A epoxyate diacrylate), 글리세롤 1,3-다이글리세롤레이트 다이아크릴레이트(Glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate), 트리(프로필렌 글리세롤) 글리세롤레이트 다이아크릴레이트(Tri(propylene glycol) glycerolate diacrylate), 3-하이드록시-2,2-다이메틸프로필 3-하이드록시-2,2-다이메틸 프로피오네이트 다이아크릴레이트(3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimethyl propionate diacrylate) 및 비스페놀 에이 프로폭실레이트 그리세롤레이트 다이아크릴레이트(Bisphenol A

propoxylate glycerolate diacrylate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물의 아크릴레이트를 더 포함할 수 있다.

[0065] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의해 본 발명을 상세히 설명한다.

[0066] 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 하기 실시예 및 실험예에 의해 본 발명이 한정되지는 않는다.

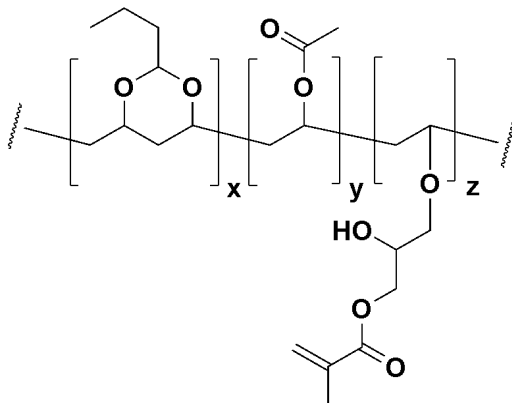
[0067] <실시예 1> 액상 폴리비닐 알코올 아크릴레이트의 제조



[0068] (상기 화학식에서, n은 50 내지 100의 정수이다.)

[0070] 100 mL 코니칼 플라스크에 2.5 중량%의 옥탄-1,3,5,7-테트라올을 넣은 후, 1.64 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트(글라이시딜 메타아크릴레이트)를 첨가하고, 질소분위기 하의 60-80 °C의 온도에서 4시간 동안 교반하였다.

[0071] <실시예 2> 액상 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트의 제조



[0072] (상기 화학식에서 $x + y + z = 100$ 이며, x는 78 내지 80, y는 1 내지 2, z는 18 내지 21의 정수다.)

[0074] 상기 실시예 1에서 옥탄-1,3,5,7-테트라올을 사용하는 대신 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알코올-코-비닐 아세테이트)를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 아크릴레이트 경화 필름을 얻었다.

[0075] <실시예 3> 폴리비닐 알코올 아크릴레이트 경화 필름 제조

[0076] 상기 실시예 1에서 얻은 투명한 액상 폴리비닐 알코올 아크릴레이트 조성물 31.5 중량%에 광개시 경화제로서, 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤을 3.28 중량% 첨가한 후, 25 °C의 질소분위기 하에서 1시간 동안 교반한 후, 광경화제가 첨가된 액상 폴리비닐 알코올 아크릴레이트를 테프론으로 제조한 판에 닥터블레이드를 사용하여 두께가 균일하게 코팅하고, 자외선 경화기로 UV의 용량 1400 mJ/cm² 및 조사거리 15 cm의 조건에서 300 초 동안 UV에 조사하여 광 경화를 시킨다.

[0077] <실시예 4> 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 경화 필름 제조

[0078] 상기 실시예 3에서 실시예 1로부터 얻은 폴리비닐 알코올 아크릴레이트 조성물을 사용하는 대신 실시예 2로부터 얻은 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 아크릴레이트 경화 필름을 얻었다.

[0079] <실험예 1> 물성평가 실험

[0080] (1) 적외선 분광 스펙트럼 측정

[0081] 본 발명에 따른 상기 실시예 2 및 4에서 얻은 폴리비닐계 아크릴레이트 조성물 및 폴리비닐계 아크릴레이트 광경화 필름을 적외선 분광기를 이용하여 물성을 평가하였다. 그 결과를 나타낸 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

[0082] 결과

[0083] 도 1에 나타낸 바와 같이, 적외선 분광기 측정 결과, 본 발명에 따른 실시예 2의 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 조성물은 종래 글리시딜 메타크릴레이트와 1000-2000 cm^{-1} 의 파수(wave number)에서 적외선 스펙트럼이 확인되었다. 한편, 본 발명에 따른 실시예 4의 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 광경화형 필름은 빛에 의해 경화가 일어난 것으로 확인되었다.

[0084] (2) 자외선-가시광선 분광광도계 스펙트럼 측정

[0085] 본 발명에 따른 실시예 2 및 4에서 얻은 폴리비닐계 아크릴레이트 조성물 및 폴리비닐계 아크릴레이트 광경화 필름을 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 광투과성을 측정하였다. 이때, 380-700 nm의 가시광선 영역을 고려하여 보다 넓은 파장범위인 200-800 nm에서 분당 400 nm 속도로 수행하였고, 본 발명에 따른 필름의 광투과성은 슬라이드 글라스 위에서 비교를 통해 적층 안전 유리에 적용 가능성을 알아보았으며, 슬라이드 글라스 위에 200 μm 이상 두께로 코팅한 후 광 경화시켜 준비하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0086] 결과

[0087] 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리비닐계 아크릴레이트 광경화 필름의 자외선-가시광선 스펙트럼 측정 결과, 본 발명인 신규 폴리비닐계 아크릴레이트 필름은 가시광 영역에서 매우 높은 광투과성을 나타내는 것으로 확인되었고, 이를 통해 본 발명인 신규 폴리비닐계 아크릴레이트는 반도체 봉지재, 박막형 패키지뿐만 아니라 특히 광 투과성이 요구되는 적층 안전 유리용 접착제 재료 응용에 적합하며, 그 이외에 각종 코팅제로서도 유용하게 사용될 수 있다.

[0088] (3) 열안정성 측정

[0089] 본 발명에 따른 실시예 4의 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 광경화 필름의 열안정성을 확인하기 위하여 열중량 분석기를 이용하여 측정하였다. 이때, 질소분위기 하에서 분당 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 승온 속도로 35-600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 수행하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

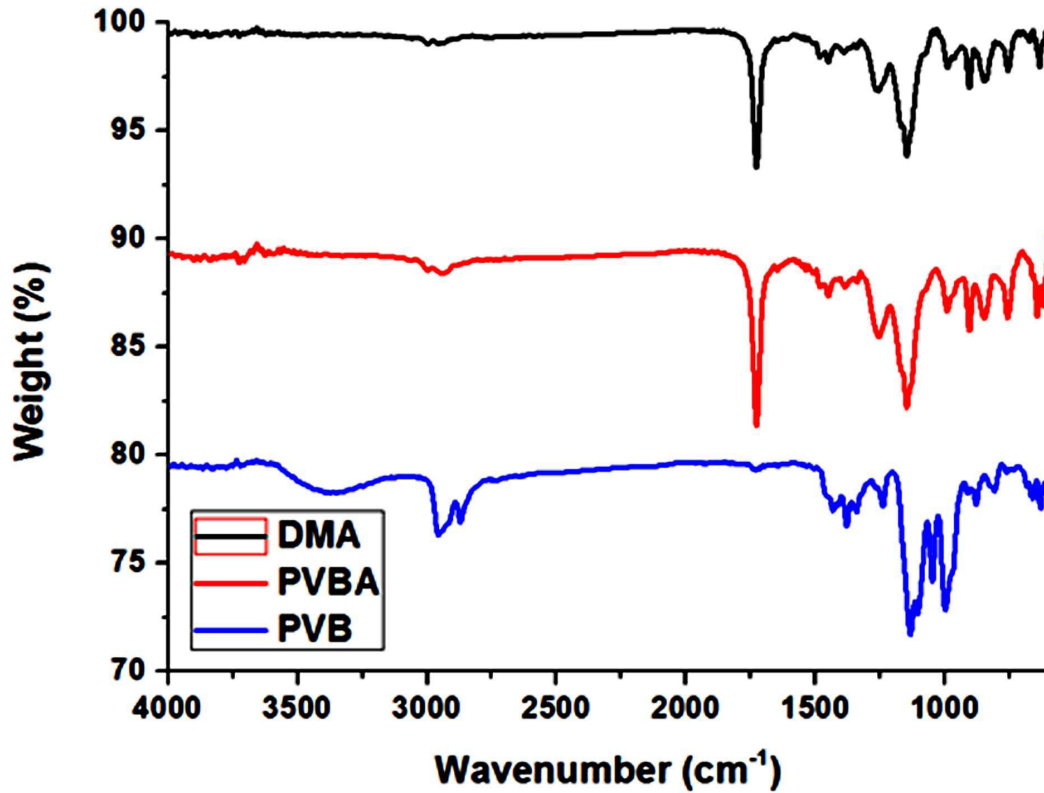
[0090] 결과

[0091] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 4의 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트 광경화 필름의 열안정성 측정 결과, 상기 필름의 경우, 온도가 255 $^{\circ}\text{C}$ 전후의 고온에서 열분해가 일어나는 것으로 확인되었다. 이는 종래의 아크릴레이트(글리시딜 메타크릴레이트, 163.57 $^{\circ}\text{C}$)에 비해 열 안정성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 양상은 상대적으로 높은 열 안정성을 갖는 폴리비닐 부티랄과 아크릴레이트의 화학적 결합을 통해

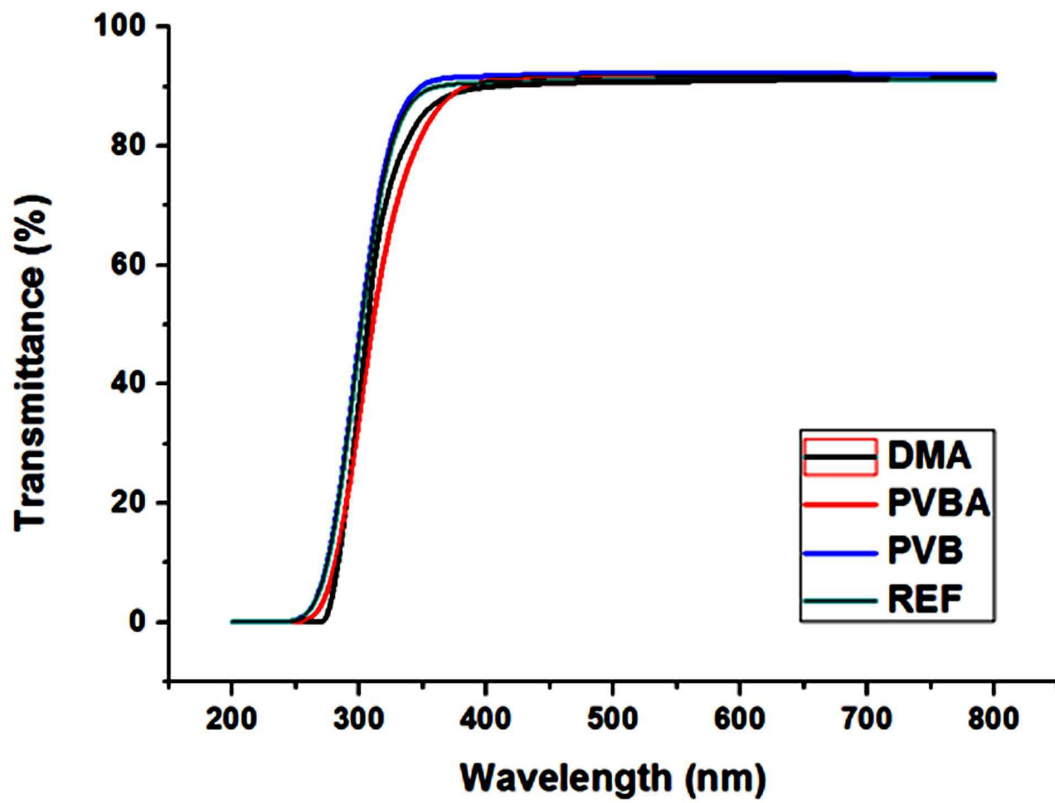
합성된 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트가 광 경화 후 가교도 증가로 인한 3차원 망상구조 형성에 따른 것으로써, 도 3의 결과에서도 확인된 바와 같이, 본 발명에 따른 신규 폴리비닐 부티랄 아크릴레이트는 종래의 아크릴레이트에 비해 매우 높은 열적 안정성을 가진다. 또한 적절한 가소제를 첨가하여 높은 유리전이온도를 낮추어야 할 필요가 있었던 종래의 적층 안전 유리용 접착제인 폴리비닐 부티랄에 비해 적당한 열적 특성을 보이므로 적층 안전 유리용 접착제로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

