(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월28일
(11) 등록번호 10-0778193
(24) 등록일자 2007년11월14일

(51) Int. Cl.
C09D 169/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7008233
(22) 출원일자 2005년05월09일
심사청구일자 2006년05월19일
번역문제출일자 2005년05월09일
(65) 공개번호 10-2006-0086256
공개일자 2006년07월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/012290
국제출원일자 2004년08월26일
(87) 국제공개번호 WO 2005/023946
국제공개일자 2005년03월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00312782 2003년09월04일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP 2001-206710 A
JP 5-9434 A
JP 6-73173 A
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
가부시키가이샤 아사히오프티카루
일본 후쿠이 후쿠이시, 호우에이 4쵸메 3-1
(72) 발명자
소네자키 히자시
일본국 후쿠이켄 사바에시 시모코바타쵸 47-26 가부시키가이샤아사히오프티카루내
와시다 마사노리
일본국 후쿠이켄 사바에시 시모코바타쵸 47-26 가부시키가이샤아사히오프티카루내
(74) 대리인
김명신, 박장규

심사관 : 이순국

(54) 코팅 조성물 및 투광성을 갖는 수지 제품

(57) 요 약

밀착성이 높은 코팅 조성물로서, 1개의 액체로 수지 기재로의 경화 피막 형성을 가능하게 하고, 또한 염색성이 나쁜 수지 기재에 대해 염색성이 좋은 유효한 경화 피막을 얻을 수 있고, 백화(白化) 현상도 억제할 수 있는 코팅 조성물 및 이를 이용한 수지 제품을 제공한다. 코팅 조성물은 (A) 성분: 폴리카르보네이트디올, (B) 성분: 금속 산화물의 콜로이드 입자, (C) 성분: 오르가노실란의 가수분해물 및 (D) 성분: 용제를 함유하는 것으로 한다. 폴리카르보네이트디올은 밀착 촉진제로서 기능하고, 전처리액의 도포 없이 수지 성형물에 경화 피막을 형성하는데 도움이 된다. 또한, 폴리카르보네이트디올은 염색성 부여제로도 기능하므로 그 분량에 의해 염색 성능을 조정할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 (A) 성분 내지 (D) 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

(A) 성분: 폴리카르보네이트디올;

(B) 성분: 금속 산화물의 콜로이드 입자;

(C) 성분: 오르가노실란의 가수분해물; 및

(D) 성분: 용제

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(B) 성분이 주석, 티탄, 지르코늄, 안티몬 및 규소로 이루어진 군에서 선택된 1 종류 또는 2 종류 이상의 금속 산화물에 의한 콜로이드 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(A) 성분의 함유량이 0.1 중량% 내지 7 중량%인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 4

수지 기재에 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 코팅 조성물에 의해 경화 피막을 실시한 것을 특징으로 하는, 투광성을 갖는 수지 제품.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

수지 기재가 폴리카르보네이트 수지인 것을 특징으로 하는, 투광성을 갖는 수지 제품.

청구항 6

수지 기재에 제 3 항에 기재된 코팅 조성물에 의해 경화 피막을 실시한 것을 특징으로 하는, 투광성을 갖는 수지 제품.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 수지 기재를 피복하기 위한 코팅 조성물 및 이의 코팅 조성물에 의해 경화 피막을 실시한 투광성을 갖는 수지 제품에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 플라스틱에 의한 성형물은 유리로 이루어진 성형물과 비교하여 경량, 내충격성, 염색성, 가공성 등의 장점을 갖고, 특히 안경용 렌즈, 전자기기용 렌즈 등의 렌즈 분야에서는 주요한 지위를 차지하고 있다. 반면, 내찰상성, 내열성 등의 관점에서는 뒤떨어지며, 이들 결점을 개량하기 위해 여러가지 개량, 개질의 노력이 이루어지고 있다. 내찰상성을 개량하는 방법으로서 플라스틱 기재에 경화 피막을 실시하는 것이 일반적으로 실행되고 있다. 경화 피막은 오르가노실란의 가수분해물을 주성분으로 하는 코팅 조성물로 이루어진 것이 일반적이지만, 기재와의 굴절율의 차가 크면 간섭호(干涉縞)가 두드러지게 되고, 외관 불량을 초래하기 때문에 금속 산화물의 미립자를 상기 코팅 조성물에 분산시켜 굴절율을 조정하고 있다. 일본 공개특허공개공보 2001-122621호 및 일본 공개특허공개공보 2001-123115호에서는 산화티탄의 콜로이드 입자를 핵으로서 산화안티몬의 콜로이드 입자로 피복함으로써 핵이 된 산화티탄 입자를 변성시켜 산화티탄의 특징인 고굴절을 실현시키면서도 산화안티몬의 특징인 실

란결합(silane coupling)의 가수분해물에 대한 상용성, 안정성도 실현시켰다.

<3> 그러나, 수지 기재에 상기한 바와 같이 코팅 조성물을 도포하고, 경화 피막을 형성시키고자 해도 밀착성이 부족하고, 초기 밀착, 내후 밀착에도 실용적으로 견딜 수 있는 것이 아니었다. 그러므로, 밀착성을 부여하기 위해 전처리액을 수지 기재에 도포하고, 그 후에 코팅 조성물을 도포하는 2 단계 공정을 필요로 하고 있었다. 특히, 폴리카르보네이트 수지 기재에서는 밀착성이 나쁘고, 전처리액의 도포가 불가결했다. 또, 폴리카르보네이트 수지의 다른 특징으로서 다른 수지와 비교하여 염색이 곤란하다는 것을 들 수 있지만, 이와 같은 염색성이 나쁜 수지에 대해 염색할 필요가 있는 경우 경화 피막을 가염색화할 필요가 있다.

<4> 또한, 공개특허공개공보 평06-256718호에서는 접착촉진제로서 카프로락톤기 폴리에스테르 폴리올을 코팅 조성물에 함유시킴으로써 전처리액의 도포없이 열가소성시트와 밀착하는 경화 피막 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 조성물도 밀착성이 불충분하며, 필요한 밀착성을 얻을 수 있을 정도로 카프로락톤기 폴리에스테르 폴리올을 함유시키면, 경화 피막을 실시한 수지제 복합물의 백화(白化)가 현저하다는 문제가 있었다. 상기 백화 현상은 제품이 안경용 렌즈 등과 같은 광학품에 있어서는 현저하게 성능이 악화되며, 백화 현상이 바람직하지 않은 제품에는 적용할 수 없었다.

<5> 특허 문헌 1: 일본 공개특허공개공보 2001-122621호

<6> 특허 문헌 2: 일본 공개특허공개공보 2001-123115호

<7> 특허 문헌 3: 일본 공개특허공개공보 평06-256718호

발명의 상세한 설명

<8> 발명이 해결하고자 하는 과제

<9> 본 발명이 해결하고자 하는 문제점은 밀착성이 높은 코팅 조성물을 제공하는 것이며, 한 종류의 액체로 수지 기재에 경화 피막을 형성할 수 있게 하는 것이다. 또한, 염색성이 나쁜 수지 기재에 대해 염색성이 좋은 유효한 경화 피막을 얻을 수 있고, 바람직하게는 수지 제품의 백화 현상도 억제할 수 있는 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

<10> 문제를 해결하기 위한 수단

<11> 본 발명의 코팅 조성물은 하기 (A) 성분 내지 (D) 성분을 함유하는 코팅 조성물이다:

<12> (A) 성분: 폴리카르보네이트디올,

<13> (B) 성분: 금속 산화물의 콜로이드 입자,

<14> (C) 성분: 오르가노실란의 가수분해물 및

<15> (D) 성분: 용제

<16> 상기 코팅 조성물에서 (B) 성분은 주석, 티탄, 지르코늄, 안티몬 및 규소로 이루어진 군에서 선택된 1 종류 또는 2 종류 이상의 금속 산화물에 의한 콜로이드 입자를 함유한 것으로 할 수 있다.

<17> 또한, (A) 성분의 함유량은 0.1 중량% 내지 7 중량%인 것이 바람직하다.

<18> 본 발명의 투광성을 갖는 수지 제품은 수지 기재에 상기 본 발명의 코팅 조성물에 의해 경화 피막을 실시한 것으로 한다.

<19> 투광성을 갖는 수지 제품의 수지 기재로서는 폴리카르보네이트 수지를 이용할 수 있다.

<20> 발명의 효과

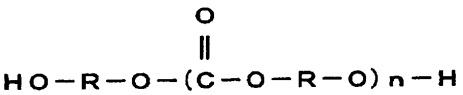
<21> 본 발명의 코팅 조성물에 의하면, 수지 기재에 전처리액을 도포하지 않고, 한 종류의 액체로 경화 피막을 형성하는 것이 가능하다. 또한, 폴리카르보네이트디올의 분량에 의해 염색 성능도 조정 가능하므로 수지 기재가 염색이 곤란한 폴리카르보네이트 수지 등이라도 뛰어난 염색 성능을 구비한 수지 제품을 얻을 수 있다. 또한, 폴리카르보네이트디올의 분량에 따라 경화 피막형성에 의한 백화 현상을 억제할 수도 있다.

<22> 발명을 실시하기 위한 최적의 형태

<23> 본 발명에서 이용하는 폴리카르보네이트디올은 직쇄 지방족 카르보네이트 골격을 갖고, 양 말단에 수산기를 갖

는 폴리탄산에스테르이며, 일반적으로는 하기 화학식 1과 같은 구조식으로 표시된다.

화학식 1



<24>

<25> (상기 화학식 1에서, n은 1 이상의 수이며, 1 내지 30인 것이 바람직하고, 1 내지 20인 것이 보다 바람직하다.)

<26> 폴리카르보네이트디올은 밀착 촉진제로서 작용하고, 이를 이용함으로써 전처리액의 도포없이 수지 성형물에 경화 피막을 형성할 수 있게 된다. 또한, 폴리카르보네이트디올은 염색성 부여제로서도 기능하므로 그 분량에 따라 염색 성능을 조정할 수 있다.

<27> 폴리카르보네이트디올의 함유량은 0.1 중량% 내지 12 중량%인 것이 바람직하고, 0.1 중량% 내지 7 중량%인 것이 보다 바람직하다. 함유량이 0.1 중량% 미만인 경우는 충분한 밀착성이 있는 경화 피막을 형성할 수 없고, 염색성도 적어진다. 12 중량%를 초과하는 경우는 백화 현상이 두드러지며, 외관이 나빠진다. 7 중량% 이하이면, 안경용 렌즈 등에 사용가능한 정도로 백화가 억제된다.

<28> 금속 산화물의 콜로이드 입자에는 굴절율, 안정성, 분산성, 내찰상성이란 관점에서 다양한 금속 산화물을 선택할 수 있고, 이들 콜로이드 입자를 용매로 분산시킨 졸을 이용할 수 있다. 바람직하게는 주석, 티탄, 지르코늄, 안티몬, 규소 및 텅스텐으로 구성된 그룹에서 선택되는 1 종류 또는 2 종류 이상의 금속 산화물에 의한 콜로이드 입자를 함유한 것을 이용할 수 있다. 또한, 상기 종래 기술로서 기재된 일본 특허공개공보 2001-122621호 및 일본 특허공개공보 2001-123115호에 기재되어 있는 산화티탄을 핵으로서 오산화안티몬으로 피복한 콜로이드 입자를 주성분으로 하는 졸이나 산화주석과 산화지르코늄을 핵으로서 오산화안티몬으로 피복한 콜로이드 입자를 주성분으로 하는 졸도 바람직하게 이용된다.

<29> 금속 산화물의 콜로이드 입자의 함유량은 분산매로서의 메탄올을 함유하는 중량으로서 20.0 중량% 내지 60.0 중량%, 고형분 환산으로 5.0 중량% 내지 18.0 중량%가 바람직하다.

<30> 본 발명에서 이용되는 오르가노실란의 가수분해물이란 하기와 같은 유기규소 화합물이다.

<31> 예를 들면, R_3SiX(R은 알킬기, 페닐기, 비닐기, 메타크릴옥시기, 머캅토기, 아미노기, 에폭시기를 갖는 유기기이며, X는 가수분해가능한 기임)로 표시되는 단일관능성 실란이며, 구체적으로는 트리메틸메톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리에틸에톡시실란, 트리페닐메톡시실란, 디페닐메틸메톡시실란, 페닐디메틸메톡시실란, 페닐디메틸에톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, γ-아크릴옥시프로필디메틸메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필디메틸메톡시실란, γ-머캅토프로필디메틸메톡시실란, γ-머캅토프로필디메틸에톡시실란, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필디메틸메톡시실란, γ-아미노프로필디메틸메톡시실란, γ-아미노프로필디메틸에톡시실란, γ-글리시독시프로필디메틸메톡시실란, γ-글리시독시프로필디메톡시에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸디메틸메톡시실란 등을 들 수 있다.

<32> 또는, R_2SiX_2로 표시되는 2관능성 실란이며, 구체적으로는 디메틸디메톡시실란,디에틸디메톡시실란,디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, γ-아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필디메틸디메톡시실란, γ-머캅토프로필메틸디메톡시실란, γ-머캅토프로필메틸디에톡시실란, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필메틸디에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

<33> 또는 $RSiX_3$로 표시되는 3관능성 실란이며, 구체적으로는 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐(β-메톡시에톡시)실란, γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-머캅토프로필트리메톡시실란, γ-머캅토프로필트리에톡시실란, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, β-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, β-글리시독시프로필트리에톡시실란,

β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

<34> 또한, SiX_4로 표시되는 4관능성 실란이며, 구체적으로는 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메틸오르토실리케이트 등을 들 수 있다.

<35> 이들 중에, 1 종류 이상의 오르가노실란의 가수분해물이 본 발명의 코팅 조성물에 함유된다. 2 종류 이상 이용하는 경우의 바람직한 배합으로서는 메틸트리메톡시실란과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합, 메틸트리메톡시실란과 γ-머캅토프로필트리메톡시실란의 배합, 또는 메틸트리메톡시실란과 γ-아미노프로필트리메톡시실란의 배합을 들 수 있다.

<36> 오르가노실란의 가수분해물의 함유량은 10.0 중량% 내지 40.0 중량%가 바람직하다.

<37> 용제로서는 수성 용제와 유기 용제가 있다. 수성 용제로서는 물 또는 물을 함유한 메탄올 등의 유기 용제를 들 수 있다. 유기 용제로서는 방향족 탄화수소류, 염화방향족 탄화수소류, 염화지방족 탄화수소류, 알콜류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 글리콜에테르류, 지환식 탄화수소류, 지방족 탄화수소류, 지방족 또는 방향족 탄화수소의 혼합물 등을 들 수 있다. 취급이 용이하고, 수지 기재 표면을 공격하여 백화 현상을 초래하지 않는다는 이유로 알콜류의 메탄올, 메톡시프로판올, 디아세톤알콜 등이 바람직하게 이용된다.

<38> 본 발명의 코팅 조성물에는 상기 이외에 염색 성능을 향상시키기 위해 염색성 부여제를 함유시킬 수 있다. 폴리카르보네이트디올 자체에도 염색성 부여제로서의 작용은 있지만, 분량이 많으면 백화 현상이 일어난다. 폴리카르보네이트디올 이외의 염색성 부여제를 함유시킴으로써 백화 현상을 억제한 효과적인 염색 성능의 조정이 가능하게 된다. 그 외, 코팅 조성물의 분산성을 높이고 수지 기재로의 도포시에 평활성을 향상시켜 습윤성을 좋게 하기 위해 계면활성제를 함유시키거나, 경화 반응을 촉진시키고 저온 경화를 가능하게 하기 위해 경화 촉매를 함유시키거나, 내후성 또는 내열성을 향상시키기 위해 자외선흡수제 또는 산화방지제를 함유시키는 것도 가능하다.

<39> 다음으로, 본 발명의 투광성을 갖는 수지 제품에 대해 설명한다. 수지 제품에 이용되는 수지 기재는 특히 한정되지는 않지만, 본 발명의 효과가 특히 현저히 표시되는 수지 기재는 전처리액 없이는 충분한 밀착성을 얻을 수 없는 열가소성 수지인 폴리카르보네이트 수지가다. 그러나, 다른 열가소성 수지인 폴리아미드수지, 폴리이미드수지, 폴리올레핀 수지나 열경화성 수지인 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지와 에피설파이드 수지의 공중합체이어도 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. 수지 제품의 형태(용도)로서는 안경용 렌즈, 카메라용 렌즈, 전자기기용 렌즈, 수지제 시트, 자동차용 헤드 램프 커버 등, 그 외 다양한 수지 제품을 들 수 있다.

<40> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<41> 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 6에 설명한 바와 같이, 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈에 각각의 코팅 조성물을 도포하여 경화막을 형성시켰다. 그 후, 간섭호, 외견, 밀착성, 경도, 염색성을 평가했다.

<42> (실시예 1)

<43> 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 오산화안티몬으로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 25 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HIT-321M1) 300 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 140 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로, 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 175 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란[콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P]을 50 g 첨가하고, 다음으로 메톡시프로판올 47 g과 메탄올 80 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 프라크셀 CD205PL] 110g, 흐름조절(flow control)제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제작하고, 침지(dipping)법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<44> (실시예 2)

<45> 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 오산화안티몬으로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 25 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HIT-321M1) 300 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 140 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로, 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 175

g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란(콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P)을 50 g 첨가하고, 다음으로 메톡시프로판올을 167 g 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL]을 70 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32]를 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE]를 0.2 g 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<46> (실시예 3)

<47> 실시예 2의 메톡시프로판올을 디아세톤알콜로 대체한것 이외는 같은 성분 및 방법을 이용하여 코팅 조성물을 얻고, 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 렌즈에 도포하고, 경화시켰다.

<48> (실시예 4)

<49> 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 오산화안티몬으로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 25 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HIT-321M1) 300 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 119 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란175 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란(콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P)을 50 g 첨가하고, 다음으로 디아세톤알콜을 238 g 첨가했다. 또한, 경화촉매로서 아세틸아세톤알루미늄을 29 g 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL] 20 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<50> (실시예 5)

<51> 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 330 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 119 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란175 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 10 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 다음으로 테트라에톡시실란[콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P]을 50 g 첨가하고, 디아세톤알콜 227 g을 첨가했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL] 20 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<52> (실시예 6)

<53> 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 370 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 50 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 42 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란117 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란[콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P]을 100 g 첨가하고, 다음으로 디아세톤알콜 222 g과 메탄올 44 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL] 20 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<54> (실시예 7)

<55> 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 370 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 50 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 42 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 117 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란[콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P]을 90 g 첨가하고, 다음으로 디아세톤알콜 222 g과 메탄올 44 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL] 30 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE]를 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<56> (실시예 8)

<57> 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 370 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 50 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 175 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 디아세톤알콜 222 g과 메탄올 44 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL] 41 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<58> (실시예 9)

<59> 플라스크에 메틸트리메톡시실란 36.00 g과 증류수 4.00 g을 혼합하여 넣고, 다른 플라스크에 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 81.50 g과 증류수 28.50 g을 혼합하여 넣고, 각각 5시간 이상 교반해 두었다. 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 250.0 g을 플라스크로 계량하여 넣고, 교반하면서 가수분해된 메틸트리메톡시실란 38.1 g과 가수분해된 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 105.9 g을 교반하면서 첨가했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서, 메톡시프로판올 80.5 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 5.0 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트[일본유지(주)제, 상표 브렌마-PE200] 10.0 g을 첨가했다. 다음으로 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL] 7.5 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.2 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.1 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<60> (실시예 10)

<61> 플라스크에 메틸트리메톡시실란 71 g과 증류수 7 g을 혼합하여 넣고, 다른 플라스크에 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 160 g과 증류수 55 g을 혼합하여 넣고, 각각 하룻밤 이상 교반해 두었다. 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 370 g을 플라스크로 계량하여 넣고, 하룻밤 교반하면서 가수분해된 메틸트리메톡시실란 76 g과 가수분해된 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란212 g을 첨가했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 디아세톤알콜 277 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제, 상표 플라크셀 CD205PL] 30 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를

제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<62> (실시예 11)

<63> 플라스크에 메틸트리메톡시실란을 71 g과 증류수 7 g을 혼합하여 넣고, 다른 플라스크에 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 162 g과 증류수 51 g을 혼합하여 넣고, 각각 하룻밤 이상 교반해 두었다. 플라스크에 하룻밤 교반하면서 가수분해된 메틸트리메톡시실란 76 g과 가수분해된 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 212 g을 혼합하고, 교반하면서 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 370 g을 첨가했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 디아세톤알콜 292 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카르보네이트디올[다이셀화학공업(주)제,상표 플라크셀 CD205PL] 15 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제,상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<64> (실시예 12)

<65> 플라스크에 메틸트리메톡시실란 36.00 g과 증류수 4.00 g을 혼합하여 넣고, 다른 플라스크에 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 81.50 g과 증류수 28.50 g을 혼합하여 넣고, 각각 5시간 이상 교반해 두었다. 산화주석, 산화지르코늄, 오산화안티몬 및 이산화규소로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 30 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HX-305M5) 250.0 g을 플라스크로 계량하여 넣고, 교반하면서 가수분해된 메틸트리메톡시실란 38.1 g과 가수분해된 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 105.9 g을 교반하면서 첨가했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 메톡시프로판올 86.1 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 5.0 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트[일본유지(주)제,상표 브렌마-PE200] 10.0 g을 첨가했다. 다음으로, 폴리카르보네이트디올[아사히케미컬즈(주)제, 상표 아사히성 PCDL T5650j] 1.9 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.2 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.1 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<66> (비교예 1)

<67> 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 오산화안티몬으로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 25 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HIT-321M1) 300 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 140 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 175 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란[콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P]을 50 g 첨가하고, 다음으로 메톡시프로판올 140 g과 메탄올 77 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카프로락톤트리올 20 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<68> (비교예 2)

<69> 비교예 1의 폴리카프로락톤트리올을 폴리카프로락톤폴리올(수산기 수 4 개 이상)로 대체한 것 이외는 동일한 성분 및 방법을 이용하여 코팅 조성물을 얻어 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 렌즈에 도포하고, 경화시켰다.

<70> (비교예 3)

<71> 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 오산화안티몬으로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 25 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HIT-321M1) 300 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 140 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 175 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란[콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P] 50 g을 첨가하고, 다음으로 메톡시프로판올 47 g과 메탄올 80 g을 첨가했

다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카프로락톤트리올 110 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<72> (비교예 4)

<73> 비교예 3의 폴리카프로락톤트리올을 지방족 폴리에스테르디올로 대체한 것이외는 동일한 성분 및 방법을 이용하여 코팅 조성물을 얻어 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 렌즈에 도포하고, 경화시켰다.

<74> (비교예 5)

<75> 비교예 3의 폴리카프로락톤트리올을 폴리카프로락톤디올로 대체한 것 이외는 동일한 성분 및 방법을 이용하여 코팅 조성물을 얻어, 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 렌즈에 도포하고, 경화시켰다.

<76> (비교예 6)

<77> 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 오산화안티몬으로 이루어진 복합 금속 산화물 졸(고형분 25 %, 메탄올 분산 졸, 닛산화학공업(주)제, 상표 산콜로이드 HIT-321M1) 300 g을 플라스크로 계량하여 넣었다. 또한, 증류수 140 g을 교반하면서 첨가했다. 다음으로 메틸트리메톡시실란 63 g과 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 175 g을 서서히 첨가했다. 첨가 종료 후 30 분간 더 교반했다. 그 후, 혼합액을 교반하면서 테트라에톡시실란[콜코트(주)제, 상표 에틸실리케이트 28P]을 50 g 첨가하고, 다음으로 메톡시프로판올을 167 g을 첨가했다. 또한, 경화 촉매로서 아세틸아세톤알루미늄 29 g을 첨가한 후, 1 시간 교반했다. 그 후, 폴리카프로락톤디올 70 g, 흐름조절제로서 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 페인탓드32] 0.4 g과 실리콘계 계면활성제[다우코닝아시아(주)제, 상표 DOW CORNING 57 ADDITIVE] 0.2 g을 첨가하고, 1 시간 교반했다. 상기 혼합액을 실온에서 48 시간 숙성시켰다. 실시예 1과 동일한 폴리카르보네이트 수지제 안경용 플라스틱 렌즈를 제조하고, 침지법에 의해 상기 혼합액을 도포하고, 100 ℃ 내지 150 ℃로 1 시간 30 분간 열경화시켰다.

<78> 실시예 1 ~ 12, 비교예 1 ~ 6의 코팅 조성물에 의한 도막(塗膜) 평가를 하기 표에 나타낸다.

<79> 비교예 4의 코팅 조성물은 1 시간 30 분간 가열로 경화를 다하지 못하고, 렌즈 표면이 끈적끈적하며, 도막 평가가 불가능했다.

표 1

	간섭호	외관	밀착성	SW 경도	염색성
실시예 1	○	△	50/100	D	56.5
실시예 2	○	△	100/100	C	52.1
실시예 3	○	△	100/100	C	53.0
실시예 4	○	○	100/100	A	17.9
실시예 5	○	○	100/100	B	18.4
실시예 6	○	○	100/100	D	17.6
실시예 7	○	○	100/100	C	31.7
실시예 8	○	△	100/100	C	48.8
실시예 9	◎	○	100/100	B	40.6
실시예 10	○	○	100/100	B	41.1
실시예 11	○	○	100/100	B	19.5
실시예 12	◎	△	100/100	B	38.5
비교예 1	○	○	0/100	B	-
비교예 2	○	○	0/100	C	-
비교예 3	○	○	0/100	D	-
비교예 4	-	-	-	-	-
비교예 5	○	×	0/100	E	-
비교예 6	○	○	0/100	C	-

<80>

<81> 상기 표에서의 평가 방법은 이하와 같다.

<82> (1) 간섭호

<83> 검사용 광원(내쇼날 팔룩, 삼파장계 주백색 15 W)을 사용하여 육안 검사로 확인했다. 평가 기준은 하기에 기재한 바와 같다.

<84> ◎ … 간섭호가 매우 적다.

<85> ○ … 간섭호가 안경용 렌즈로서 문제가 없는 정도이다.

<86> － … 평가불능이다.

<87> (2) 외관

<88> 육안 검사로 렌즈의 백화 정도를 확인했다. 평가 기준은 하기에 기재한 바와 같다.

<89> ○ … 백화를 확인할 수 없다.

<90> △ … 아주 적은 백화를 확인할 수 있다.

<91> × … 백화가 현저하게 나타난다.

<92> － … 평가불능이다.

<93> (3) 밀착성

<94> 크로스해치 시험에 의해 밀착성을 평가했다. 표 중의 숫자는 100 개의 바둑판 눈금 중에 박리를 확인할 수 없었던 개수를 나타내고 있다. “－”는 평가불능이었던 것을 나타내고 있다.

<95> (4) SW 경도

<96> 스틸울(steel wool) #0000으로 경화 피막면을 문질러 긁힌 정도를 평가했다. 500 g의 하중으로 문지르는 횟수는 10 회 왕복이다. 평가기준은 하기에 기재한 바와 같다.

<97> A … 전혀 흠을 확인할 수 없다.

<98> B … 약간의 흠을 확인할 수 있다.

<99> C … 두드러진 흠을 확인할 수 있다.

<100> D … 매우 두드러진 흠을 확인할 수 있다.

<101> E … 흠이 띠 형상인 것을 확인할 수 있다.

<102> － … 평가불능이다.

<103> (5) 염색성

<104> 렌즈를 염색하여 전광선(全光線) 투과율을 측정하고, 염색 농도를 수치로 평가했다. “－”는 평가불능이거나, 밀착성이 0 / 100이므로 염색성의 평가에 이르지 못한 것을 나타내고 있다.

<105> 상기 결과로부터, 폴리카프로락톤디올, 폴리카프로락톤트리올 또는 폴리카프로락톤폴리올(수산기 수 4 개 이상)을 함유시킨 비교예보다도 폴리카르보네이트디올을 함유시킨 실시예가 밀착성이 뛰어난 경화 피막이 형성되어 있는 것이 판명되었다. 폴리카르보네이트디올의 분량이 많으면, 염색성이 향상되는 것도 판명되었다. 실시예 9에서는 하드코트 조성물 중에서의 금속 산화물 졸의 분량을 늘리고, 경화 피막의 굴절율을 1.56까지 높여 폴리카르보네이트 수지의 굴절율에 접근시킴으로써 간섭호의 저감에 성공했다.

산업상 이용 가능성

<106> 본 발명의 코팅 조성물은 안경용 렌즈, 카메라용 렌즈, 전자기기용 렌즈, 수지제 시트, 자동차용 헤드 램프 커버 등의 각종 수지 제품에 적용할 수 있다.