(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월22일
(11) 등록번호 10-1015722
(24) 등록일자 2011년02월10일

(51) Int. Cl.
B05D 5/00 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08F 20/26* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7016110
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년11월27일
심사청구일자 2008년07월01일
(85) 번역문제출일자 2008년07월01일
(65) 공개번호 10-2008-0075540
(43) 공개일자 2008년08월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/324131
(87) 국제공개번호 WO 2007/064003
국제공개일자 2007년06월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00348860 2005년12월02일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11021512 A*
JP55090516 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
오카자키 고즈
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키가이샤 내
세키 료이치
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일광장특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 한성호

(54) 단층막 및 이것으로 이루어지는 친수성 재료

(57) 요 약

설폰산기, 카복실기 및 인산기로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온성 친수기를 갖는 단층막에 있어서, 표면의 음이온 농도(Sa)와 심부에서의 음이온 농도(Da)의 음이온 농도비(Sa/Da)가 1.1 이상인 단층막. 이 단층막은, 일반식 (1) : [X]s [M1]l [M2]m (1) 로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의(메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을, 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위로 포함하는 조성물을 중합하여 얻어지는 수접촉각 30° 이하의 공중합체이다. 이러한 단층막은, 높은 친수성과 표면 경도를 갖고, 방담성, 방오성 및 대전 방지성에 우수하여, 방담 재료, 방오 재료 및 대전 방지 재료, 적층체로서 유용하다.

(72) 발명자

가토우 다카조

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키가이샤 내

다카기 마사토시

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

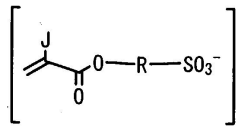
청구항 1

하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을, 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위로 포함하는 조성물과 하기 계산식에 의한 용해 파라미터 σ가 9.5(cal/㎤) 이상인 용제의 혼합물로부터 용제를 제거하고 중합하여 얻어지는 공중합체로 이루어지고, 표면의 음이온 농도(Sa)와 심부에서의 음이온 농도(Da)의 음이온 농도비(Sa/Da)가 1.1 이상인 것을 특징으로 하는, 설폰산기, 카복실기 및 인산기로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온성 친수기를 갖는 단층막(單層膜).

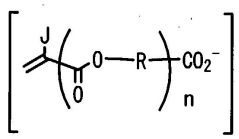
[X]s [M1]l [M2]m (1)

(식 중, s는, 1 또는 2, l은, 1 또는 2, m은, 0 또는 1을 나타낸다. M1, M2는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 수소 이온, 암모늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온을 나타낸다.

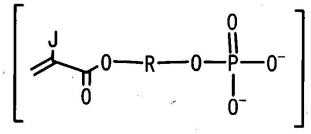
X는, 하기 일반식 (1-1)~(1-4)로 표시되는 친수기로부터 선택되는 1종을 나타낸다.



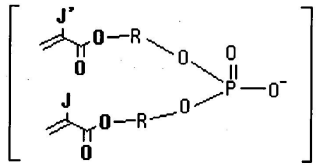
(1－1)



(1－2)



(1－3)



(1－4)

(식 중, J, J'는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 H 또는 CH_3을 나타내고, n은, 0 또는 1을 나타내고, R, R'는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 탄소수 1~600의 지방족 탄화수소기로서, 방향환, 지방족 환상기, 에터기, 또는 에스터기를 포함하고 있더라도 좋다.))

용해 파라미터 σ의 계산식

1) 1mol당 증발 잠열 Hb=21*(273+Tb) (단위 : cal/mol), Tb : 비점(℃)

2) 25℃에서의 1mol당 증발 잠열 H25=Hb*[1+0.175*(Tb-25)/100] (단위 : cal/mol), Tb : 비점(℃)

3) 분자간 결합 에너지 E=H25-596 (단위 : cal/mol)

4) 용제 1㎖(㎤)당 분자간 결합 에너지 E1=E*D/MW (단위 : cal/㎤), D : 밀도(g/㎤), MW : 분자량

5) 용해 파라미터 $\sigma=(E1)^{1/2}$ (단위 : cal/㎤)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단층막의 수접촉각이 30° 이하인 단층막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단층막의 막 두께가 0.5～100㎛인 단층막.

청구항 4

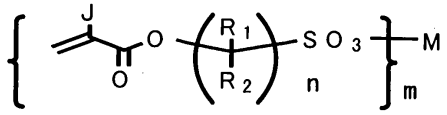
제 1 항에 있어서,

혼합물로부터 용제를 제거하고, 중합하기 직전의 잔존 용제의 양이 10% 이하인 단층막.

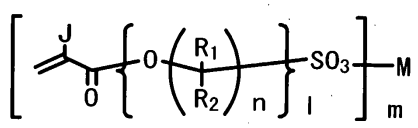
청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)이, 하기 일반식 (1-1-1) 또는 하기 일반식 (1-1-2)인 단층막.



(1－1－1)



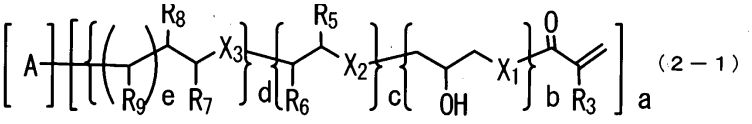
(1－1－2)

(식 중, J는, H 또는 CH_3을 나타내고, R_1 및 R_2는, 독립하여, H, CH_3, 에틸기를 나타낸다. n은, 1～20의 정수를 나타내고, m은, 1～2의 정수를 나타내고, l은, 2～10의 정수를 나타낸다. M은, H, 아민류, 알칼리 금속, 또는 알칼리 토류 금속을 나타낸다.)

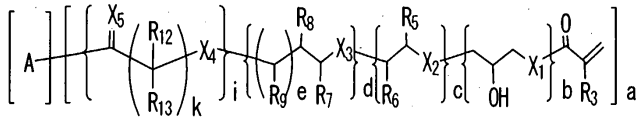
청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)이, 하기 일반식 (2-1) 또는 (2-2)인 단층막.

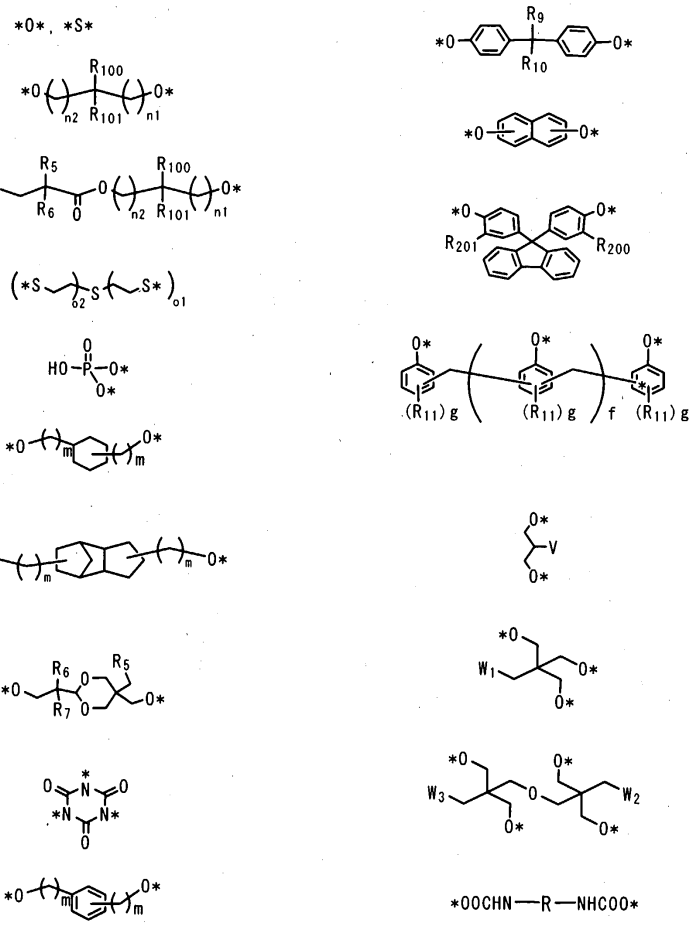


(2－1)

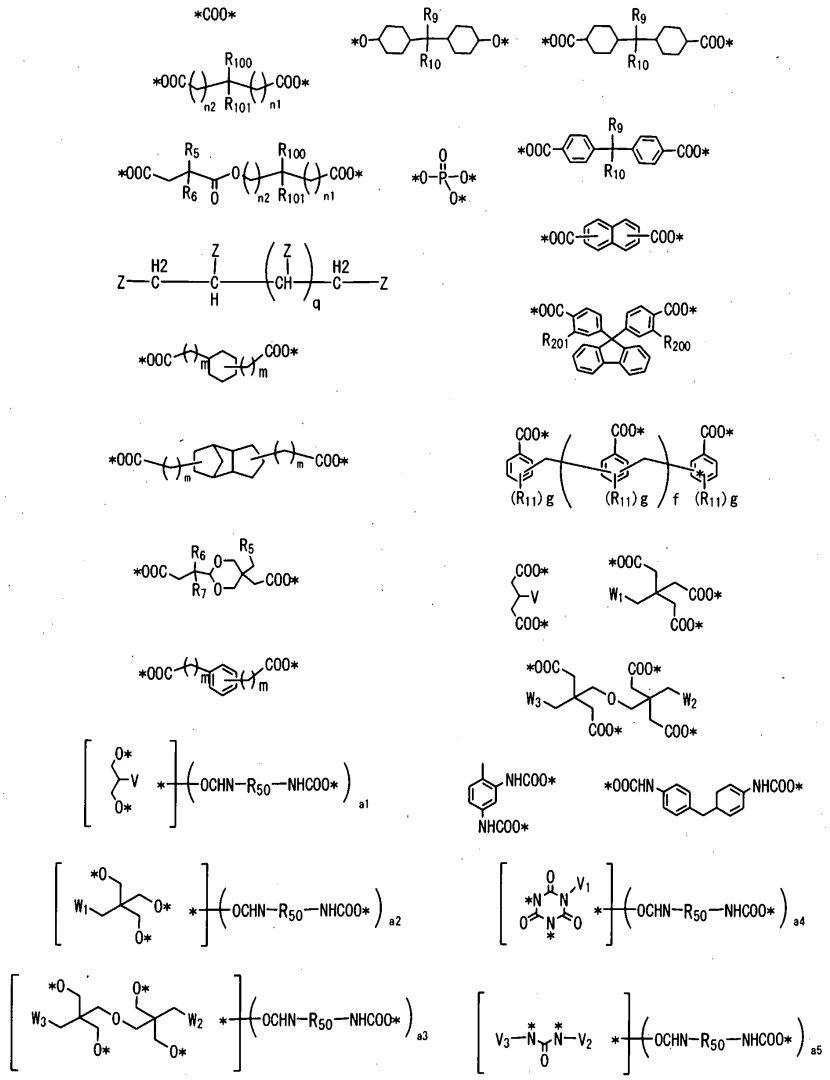


(2－2)

(식 중, A는



또는



로부터 선택되는 1종을 나타낸다. 또한, *은, 결합수를 나타낸다.

R은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌 또는 자일렌을 나타낸다.

R_3 및 R_5~R_9는, H 또는 CH_3을 나타낸다.

X_1, X_2 및 X_3은, O 또는 S를 나타낸다.

a는, 2~30의 정수, b는, 0~2의 정수, c는, 0~30의 정수, d는, 0~20의 정수, e는, 0~2의 정수를 나타낸다.

R_{10} 및 R_{11}은, H 또는 CH_3, R_{100} 및 R_{101}은, H 또는 탄소수 1~6의 알킬기, R_{200} 및 R_{201}은, H, CH_3 또는 페닐기,

V는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*),

W1~W3은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다.

n1, n2는, 0~8의 정수, o1, o2는, 1~3의 정수, m은, 0 또는 1, f는, 1~20의 정수, g는, 0~3의 정수를 나타낸다.

R_{50}은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, 톨루일렌, 다이페닐메테인 또는 자일릴렌을 나타낸다.

R_{12} 및 R_{13}은, H 또는 CH_3을 나타낸다.

a1은, 2～3의 정수를 나타낸다.

a2는, 3～4의 정수를 나타낸다.

a3은, 4～6의 정수를 나타낸다.

a4는, 2～3의 정수를 나타낸다.

a5는, 2～4의 정수를 나타낸다.

i는, 1～20의 정수를 나타낸다.

k는, 1～10의 정수를 나타낸다.

V1～V3은, 독립하여 H 또는 결합수(*)를 나타낸다.

Z는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*), COOH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 카복실(COO*)을 나타낸다.

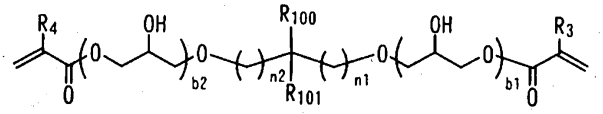
q는, 1～7의 정수를 나타낸다.)

청구항 7

제 1 항에 있어서,

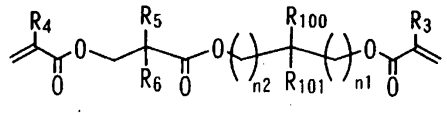
상기 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)이, 하기 일반식 (3)～(33)으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 단층막.

일반식 (3)



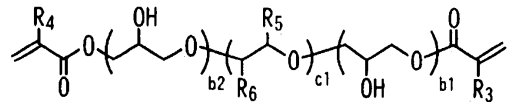
(3)

(식 중, R3～R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, R100～R101은, H 또는 탄소수 1～6의 알킬기, b1, b2는, 0～2의 정수, n1, n2는, 0～8의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (4)



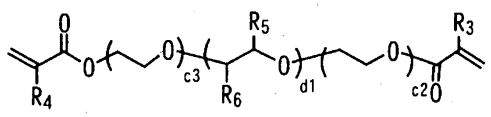
(4)

(식 중, R3～R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, R100～R101은, H 또는 탄소수 1～6의 알킬기, n1, n2는, 0～8의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (5)



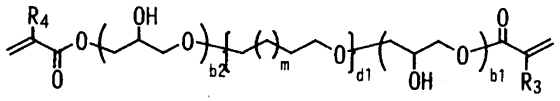
(5)

(식 중, R3～R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0～2의 정수, c1은, 2～30의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (6)



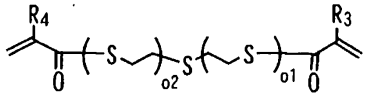
(6)

(식 중, R3～R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, c2, c3은, 1～5의 정수, d1은, 2～20의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (7)



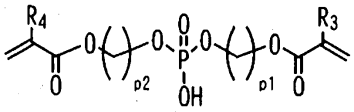
(7)

(식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수, d1은, 2~20의 정수, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (8)



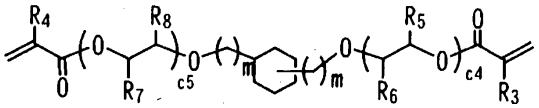
(8)

(식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, o1, o2는, 1~3의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (9)



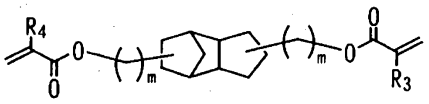
(9)

(식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, p1, p2는, 1~6의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (10)



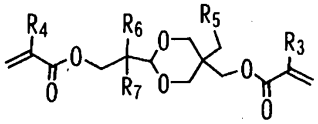
(10)

(식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, c4, c5는, 0~5의 정수, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (11)



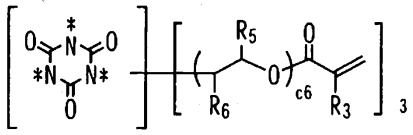
(11)

(식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (12)



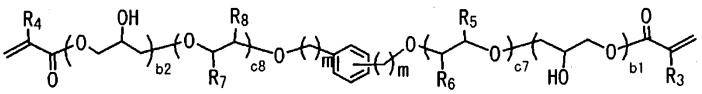
(12)

(식 중, R3~R7은, H 또는 CH_3을 나타냄) 또는, 일반식 (13)



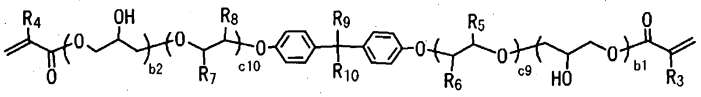
(13)

(식 중, *은 결합수를 나타내고, R3, R5, R6은, H 또는 CH_3, c6은, 0~3의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (14)



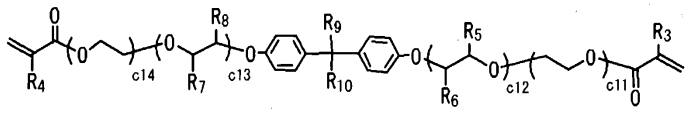
(14)

(식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수, c7, c8은, 0~5의 정수, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (15)



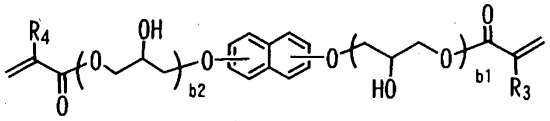
(15)

(식 중, R3~R10은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수, c9, c10은, 0~30의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (16)



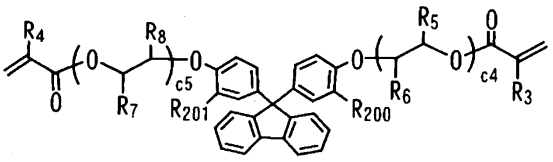
(16)

(식 중, R3~R10은, H 또는 CH_3을 나타내고, c11~c14는, 1 이상의 정수로 c11+c12+c13+c14=4~30을 만족함) 또는, 일반식 (17)



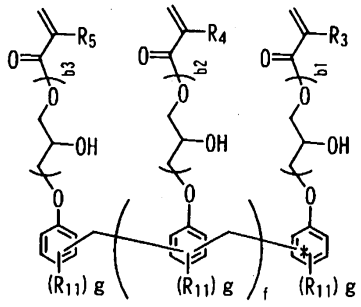
(17)

(식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (18)



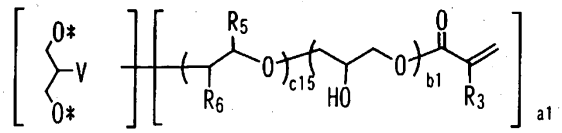
(18)

(식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, R200, R201은, H, CH_3 또는 페닐기, c4, c5는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (19)



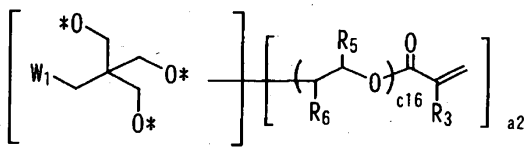
(19)

(식 중, R3~R5 및 R11은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b3은, 0~2의 정수, f는, 1~20의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (20)



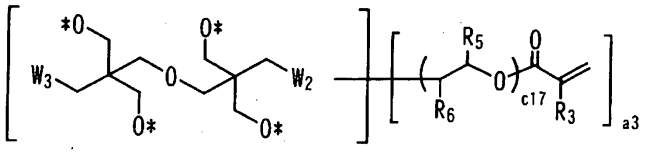
(20)

(식 중, *은, 결합수를 나타내고, V는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다. R3, R5, R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, a1은, 2 또는 3, b1은, 0~2의 정수, c15는, 0~20의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (21)



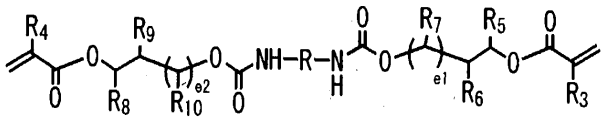
(21)

(식 중, *은, 결합수를 나타내고, W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다. R3, R5, R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, a2는, 3 또는 4, c16은, 0~20의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (22)



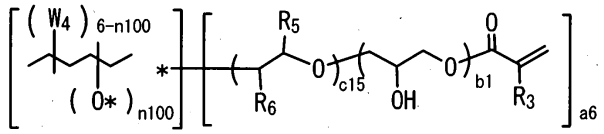
(22)

(식 중, *은, 결합수를 나타내고, W2, W3은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다. R3, R5, R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, a3은, 4~6의 정수, c17은, 0~3의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (23)



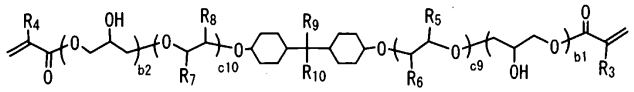
(23)

{식 중, R은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, 또는 자일렌을 나타낸다. R3~R10은, H 또는 CH_3을 나타내고, e1, e2는, 0~2의 정수를 나타냄} 또는, 일반식 (24)



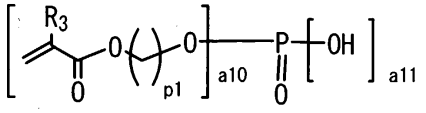
(24)

(식 중, R3, R5, R6은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. b1은, 0~2의 정수, c15는, 0~20의 정수, n100은, 1~6의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (25)



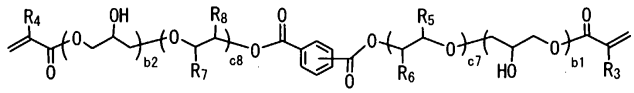
(25)

(식 중, R3~R10은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b2는, 0~2의 정수, c9~c10은, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (26)



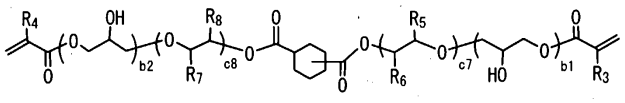
(26)

(식 중, R3은, H 또는 CH_3을 나타내고, p1은, 1~6의 정수를 나타낸다. a10은, 1 또는 3, a11은, 0 또는 2의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (27)



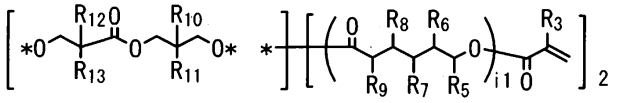
(27)

(식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b2는, 0~2의 정수, c4~c5는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (28)



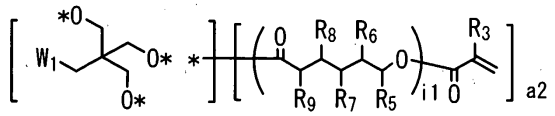
(２８)

(식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b2는, 0~2의 정수, c4~c5는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (29)



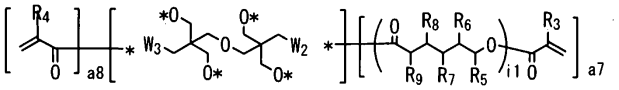
(２９)

(식 중, R3 및 R5~R13은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타내고, i1은, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (30)



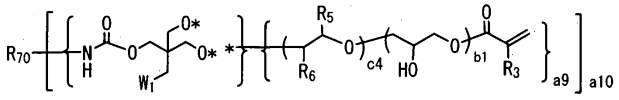
(３０)

(식 중, R3 및 R5~R9는, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. a2는, 3 또는 4, i1은, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (31)



(３１)

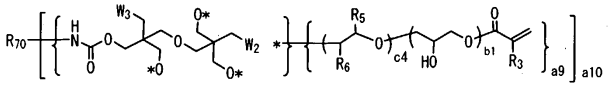
(식 중, R3~R9는, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W2~W3은, 독립하여 H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. a7은, 1~6의 정수, a8은, 0~5의 정수를 나타내고, 또 a7+a8=2~6을 만족함) 또는, 일반식 (32)



(３２)

(식 중, R_{70}은, 톨루일렌, 다이페닐메테인, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, N,N',N″ -트리스(헥사메틸렌)-아이소시아누레이트, N,N,N'-트리스(헥사메틸렌)-요소, N,N,N',N'-테트라키스(헥사메틸렌)-요소, 또는 자일렌을 나타낸다.

R3 및 R5~R6은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. a9는, 1~4의 정수, a10은, 2~4의 정수를 나타낸다. b1은, 0~2의 정수, c4는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (33)



(３３)

(식 중, R_{70}은, 톨루일렌, 다이페닐메테인, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, N,N',N″ -트리스(헥사메틸렌)-아이소시아누레이트, N,N,N'-트리스(헥사메틸렌)-요소, N,N,N',N'-테트라키스(헥사메틸렌)-요소, 또는 자일렌을 나타낸다.

R3 및 R5~R6은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자

(O*)를 나타낸다. a9는, 1~4의 정수, a10은, 2~4의 정수를 나타낸다. b1은, 0~2의 정수, c4는, 0~5의 정수를 나타냄)

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이, 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ) 및 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물(Ⅲ)을 더 포함하여 이루어지는 단층막.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 단층막으로 이루어지는 방담 재료.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 단층막으로 이루어지는 방오 재료.

청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 단층막으로 이루어지는 대전 방지 재료.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 단층막 및 기재층으로 이루어지고, 상기 단층막이 적어도 기재층의 한 면에 형성되는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 기재층의 단층막이 형성되어 있지 않은 면에, 점착층을 마련하여 이루어지는 적층체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 기재층에 마련된 점착층면에, 박리 필름이 적층되어 이루어지는 적층체.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 단층막의 표면에 박리 가능한 피복재층이 적층되어 이루어지는 적층체.

청구항 16

기재층의 적어도 한 면에, 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위로 포함하는 조성물과 하기 계산식에 의한 용해 파라미터 σ가 9.5(cal/㎤) 이상인 용제의 혼합물을 도포한 후 용제를 제거하여 도포막을 형성하고,

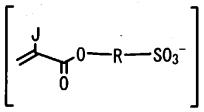
이어서, 상기 도포막을 공중합시켜 이루어지는 적층체의 제조 방법에 있어서,

얻어진 공중합체의 단층막의 설폰산기, 카복실기 및 인산기로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온성 친수기가, 해당 층의 표면에서의 음이온 농도(Sa)와 기재측의 심부에서의 음이온 농도(Da)의 음이온 농도비(Sa/Da)가 1.1 이상이 되도록 분포하고 있는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

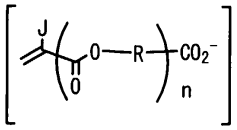
[X]s [M1]l [M2]m (1)

(식 중, s는, 1 또는 2, l은, 1 또는 2, m은, 0 또는 1을 나타낸다. M1, M2는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 수소 이온, 암모늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온을 나타낸다.

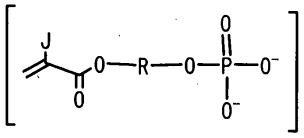
X는, 하기 일반식 (1-1)~(1-4)로 표시되는 친수기로부터 선택되는 1종을 나타낸다.



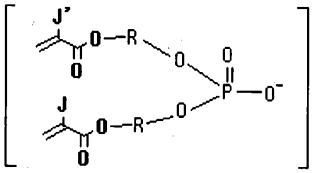
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

(식 중, J, J'는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 H 또는 CH_3을 나타내고, n은, 0 또는 1을 나타내고, R, R'는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 탄소수 1~600의 지방족 탄화수소기로서, 방향환, 지방족 환상기, 에터기, 또는 에스터기를 포함하고 있더라도 좋다.))

용해 파라미터 σ의 계산식

1) 1mol당 증발 잠열 Hb=21*(273+Tb) (단위 : cal/mol), Tb : 비점(℃)

2) 25℃에서의 1mol당 증발 잠열 H25=Hb*[1+0.175*(Tb-25)/100] (단위 : cal/mol), Tb : 비점(℃)

3) 분자간 결합 에너지 E=H25-596 (단위 : cal/mol)

4) 용제 1㎖(㎤)당 분자간 결합 에너지 E1=E*D/MW (단위 : cal/㎤), D : 밀도(g/㎤), MW : 분자량

5) 용해 파라미터 $\sigma=(E1)^{1/2}$ (단위 : cal/㎤)

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 단층막의 수접촉각이 30° 이하인 적층체의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 방담성(防曇性), 방오성(防汚性) 및 대전 방지성에 우수한, 음이온성 친수기가 특정한 농도비로 분포하는 단층막(單層膜)에 관한 것이다. 더 자세하게는, 특정한 화합물과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 포함하는 조성물을 중합하여 얻어지는 친수성의 공중합체로 이루어지는 단층막, 그 단층막을 포함하여 이루어지는 방담 재료, 방오 재료 및 대전 방지 재료, 방담 피막, 방오 피막 및 대전 방지 피막, 및 이들 단층막 및 피막이 기재 표면에 마련된 적층체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 플라스틱의 표면 및 유리의 표면에 발생하는 흐려짐에 대한 개선 요구가 더 강해지고 있다.

[0003] 흐려짐의 문제를 해결하는 방법으로서, 아크릴계 올리고머에 반응성 계면 활성제를 가하여 경화막의 친수성과 흡수성을 향상시키는 방담 도료가 제안되어 있다(비특허 문헌 1). 또한, 표면의 친수성을 향상시킴으로써, 외벽 등에 부착된 오염물(외기 소수성 물질 등)을 강우 및 산수(散水) 등에 의해 떠오르게 하여 효율적으로 제거하는 셀프 클리닝성(방오염성)을 갖는 방오염 재료(비특허 문헌 2, 비특허 문헌 3)가 주목받고 있다.

[0004] 친수성을 갖는 대표적인 수지로서는, 예컨대, 폴리바이닐알콜과 같은 분자 내에 다수의 수산기가 결합하는 수지가 많이 알려져 있다. 이들 친수성을 갖는 수지는 그 화학 구조의 상위에 따라 다른 특성을 나타내므로, 각각의 수지의 특성에 적합한 제품 개발이 행해지고 있다.

[0005] 그 외에 친수성을 갖는 수지로서, 예컨대, 특허 문헌 1에 기재되어 있는 3-설포프로필메타크릴레이트·칼륨염, 2-아크릴아마이드-2-메틸프로페인-설폰산·나트륨염, 및 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트를 이용하여 얻어지는 폴리머, 특허 문헌 2에 기재되어 있는 3-설포프로필메타크릴레이트·나트륨염과 장쇄 우레탄다이아크릴레이트(신나카무라 화학사 제품, 상품명 「NK 올리고 UA-W2A」)를 이용하여 얻어지는 폴리머, 또는 특허 문헌 3에 기재되어 있는 2-설포에틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인아크릴레이트, 및 스피로글라이콜우레탄다이아크릴레이트를 이용하여 얻어지는 폴리머, 특허 문헌 4에 기재되어 있는 2-설포에틸메타크릴레이트 및/또는 인산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 에폭시 수지를 이용하여 얻어지는 폴리머, 비특허 문헌 4에 기재되어 있는 하이드록시에틸메타크릴레이트, 설포알킬렌(C6~C10)메타크릴레이트, 및 메틸렌비스아크릴아마이드를 이용하여 얻어지는 폴리머에 관한 보고 등이 이루어지고 있다.

[0006] 특허 문헌 1에는 얻어진 투명 겔이 생체 접착제로서 사용되는 것이 기재되고, 특허 문헌 2에는 얻어진 폴리머가 잉크 흡수성에 우수하고, 내수성이 높아, 블로킹이 없는 잉크젯 기록 방식에 이용되는 피기록재로서 사용되고, 특허 문헌 3에는 얻어진 폴리머가 광 정보 디스크 구동을 위한 메탈 허브와 수지 기반을 강고히 접착하는 접착제로서 사용되는 것이 기재되어 있다. 특허 문헌 4에는 에틸렌성 불포화 결합이 가교함과 아울러 설폰산기 혹은 인산기도 에폭시기와 이온 반응하여 가교함으로써 얻어진 폴리머가 기계적 성능, 내용제성, 조막성, 접착성, 투명성, 내마모성에 우수한 전도성 경화막으로서 사용될 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0007] 비특허 문헌 4에는 유리상에 형성된 미가교 피막의 친수성이, 모노머로서 사용한 설포알킬렌메타크릴레이트의 알킬렌 쇄 길이(C6~C10)에 따라 변화하고(전진 접촉각과 후퇴 접촉각), 또한 수화(水和) 시간에 따라서도 변화하는 것 등이 기재되어 있다.

[0008] 그러나, 상기 폴리머는, 분자 사이의 가교 정도가 낮고 물에 대한 용해성이 높거나 또는 물에 용해되지 않지만 물을 흡수하여 겔 형상이 되기 쉽거나, 표면이 부드러워 상처를 입기 쉽거나, 또는 친수성이 불충분하여, 방담 재료 및 방오 재료로서 사용하기에는 충분하다고는 할 수 없는 것이었다.

[0009] 또한, 특허 문헌 6에서는, 친수성 성형물을 제조하는 방법으로서, 기재의 표면에 가교 중합성 모노머 조성물을 도포하여 자외선 조사량을 컨트롤하여 불완전하게 중합한 가교 폴리머를 형성시키고, 이어서 친수성 모노머를 도포하여 다시 자외선을 조사함으로써 친수 모노머를 가교 폴리머의 표면에 블록 또는 그래프트 중합시키는 2회 도포 방식에 의한 2층 구조의 제안이 행해지고 있다.

[0010] 그러나 상기 방법은, 예컨대, 친수 모노머와 가교 모노머로 이루어지는 조성물을 도포하여 자외선 등에 의해 중합시키는 1회 도포에 의한 1층 구조의 일반적인 방법에 비하여, 명백히 번잡하고 비용이 높으며, 표면의 평활성도 손상받기 쉬워, 바람직한 방법이라고는 할 수 없는 것이었다.

[0011] 본 발명자들도, 상기 문제를 해결하는 방법으로서, 수산기 함유 (메트)아크릴아마이드 화합물을 이용하는 중합체를 먼저 제안했다(특허 문헌 5).

[0012] 일반적으로, 방오 코팅용 수지에 요구되는 물성으로서, 높은 표면 경도와 높은 친수성을 들 수 있다. 방담 코팅용 수지에 요구되는 물성으로서, 비교적 높은 표면 경도, 및 방오 용도 이상의 친수성을 들 수 있다.

[0013] 본 발명자들이 먼저 제안한 방법에 의해, 그들 요구를 모두 만족시켜 「흐려짐」 및 「오염물」의 과제를 완전히 극복하기 위해서는, 고안이 더 필요했다.

[0014] 특허 문헌 1: 일본 특허 공표 제 2002-521140 호 공보

[0015] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 평 11-115305 호 공보

[0016] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 평 08-325524 호 공보

[0017] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 소 53-010636 호 공보

[0018] 특허 문헌 5: WO2004/058900 호 공보

[0019] 특허 문헌 6: 일본 특허 공개 제 2001-98007 호 공보

[0020] 비특허 문헌 1: 동아 합성 연구 연보, TREND 1999년 2월호, 39~44페이지

[0021] 비특허 문헌 2: 고분자, 44(5), 307페이지

[0022] 비특허 문헌 3: 미래 재료, 2(1), 36-41페이지

[0023] 비특허 문헌 4: Journal of Colloid and Interface Science, vol. 110(2), 468-476(1986년)

[0024] **발명의 개시**

[0025] **발명이 해결하고자 하는 과제**

[0026] 본 발명은, 방담성, 방오성(셀프 클리닝성) 및 대전 방지성(먼지 부착 방지성), 또한 내찰상성 등에 우수한, 높은 친수성과 표면 경도를 갖는 단층막, 그 단층막을 포함하여 이루어지는 방담 재료, 방오 재료 및 대전 방지 재료, 또한 기재 표면에 이 단층막을 마련하여 이루어지는 적층체 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0027] **과제를 해결하기 위한 수단**

[0028] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하도록, 더욱 검토를 거듭한 결과, 음이온성 친수기가 특정한 농도비로 분포하는 단층막이 우수한 방담성, 방오성, 대전 방지성 및 내찰상성을 발휘하는 것을 발견하고, 본 발명에 도달했다. 이러한 단층막이, 특정한 화합물, 특히 설포닐알킬(메트)아크릴레이트 및 그 염과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 포함하는 조성물을 중합하여 얻어지는 공중합체이면, 높은 친수성과 표면 경도를 가지므로, 우수한 방담성, 방오성, 대전 방지성, 내찰상성을 발휘한다.

[0029] 즉, 본 발명은,

[0030] (1) 설폰산기, 카복실기 및 인산기로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온성 친수기를 갖는 단층막에 있어서, 표면의 음이온 농도(Sa)와 심부에서의 음이온 농도(Da)의 음이온 농도비(Sa/Da)가 1.1 이상인 것을 특징으로 하는 단층막.

[0031] (2) 상기 (1)에 있어서, 수접촉각이 30° 이하인 단층막.

[0032] (3) 상기 (1)에 있어서, 막 두께가 0.5~100㎛인 단층막.

[0033] (4) 상기 (1)에 기재된 단층막이, 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을, 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위로 포함하는 조성물을 중합하여 얻어지는 공중합체이다.

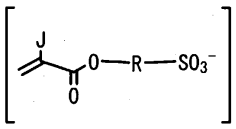
화학식 1

[0034] $$[X]_s\ [M1]_l\ [M2]_m \qquad (1)$$

[0035] (식 중, s는, 1 또는 2, l은, 1 또는 2, m은, 0 또는 1을 나타낸다. M1, M2는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 수소 이온, 암모늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온을 나타낸다.

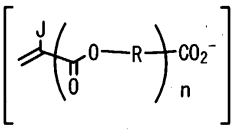
[0036] X는, 하기 일반식 (1-1)~(1-4)로 표시되는 친수기로부터 선택되는 1종을 나타낸다.

화학식 2

[0037] 

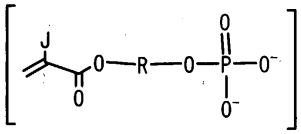
(1-1)

화학식 3

[0038] 

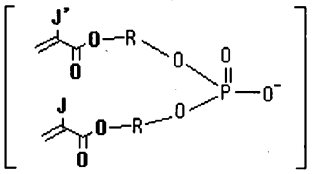
(1-2)

화학식 4

[0039] 

(1-3)

화학식 5

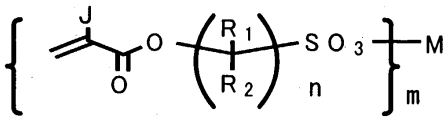
[0040] 

(1-4)

[0041] (식 중, J, J'는, 동일하더라도 또한 다르더라도 좋은 H 또는 CH_3을 나타내고, n은, 0 또는 1을 나타내고, R, R'는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 탄소수 1~600의 지방족 탄화수소기로서, 방향환, 지방족 환상기, 에터기, 또는 에스터기를 포함하고 있더라도 좋다.))

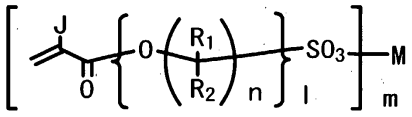
[0042] (5) 상기 (4)에 기재된 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)이, 하기 일반식 (1-1-1) 또는 하기 일반식 (1-1-2)이다.

화학식 6

[0043] 

(1-1-1)

화학식 7

[0044] 

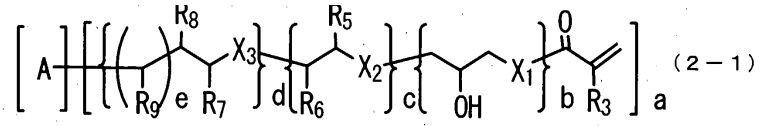
(1-1-2)

[0045] (식 중, J는, H 또는 CH_3을 나타내고, R_1 및 R_2는, 독립하여, H, CH_3, 에틸기를 나타낸다. n은, 1~20의 정수를 나타내고, m은, 1~2의 정수를 나타내고, l은, 2~10의 정수를 나타낸다. M은, H, 아민류, 알칼리 금속, 또는 알칼리 토류 금속을 나타낸다.)

[0046] (6) 상기 (4)에 기재된 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)이, 하기 일반식 (2-1) 또

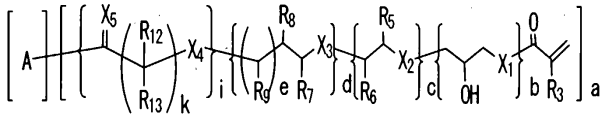
는 (2-2)이다.

화학식 8

[0047] 

(2-1)

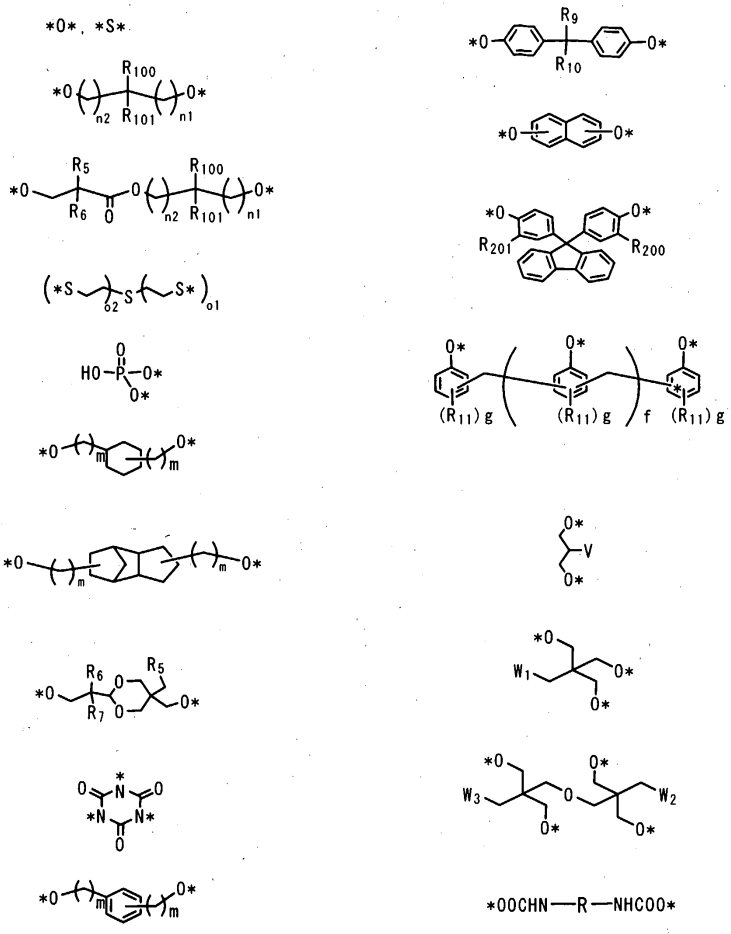
화학식 9

[0048] 

(2-2)

[0049] (식 중, A는

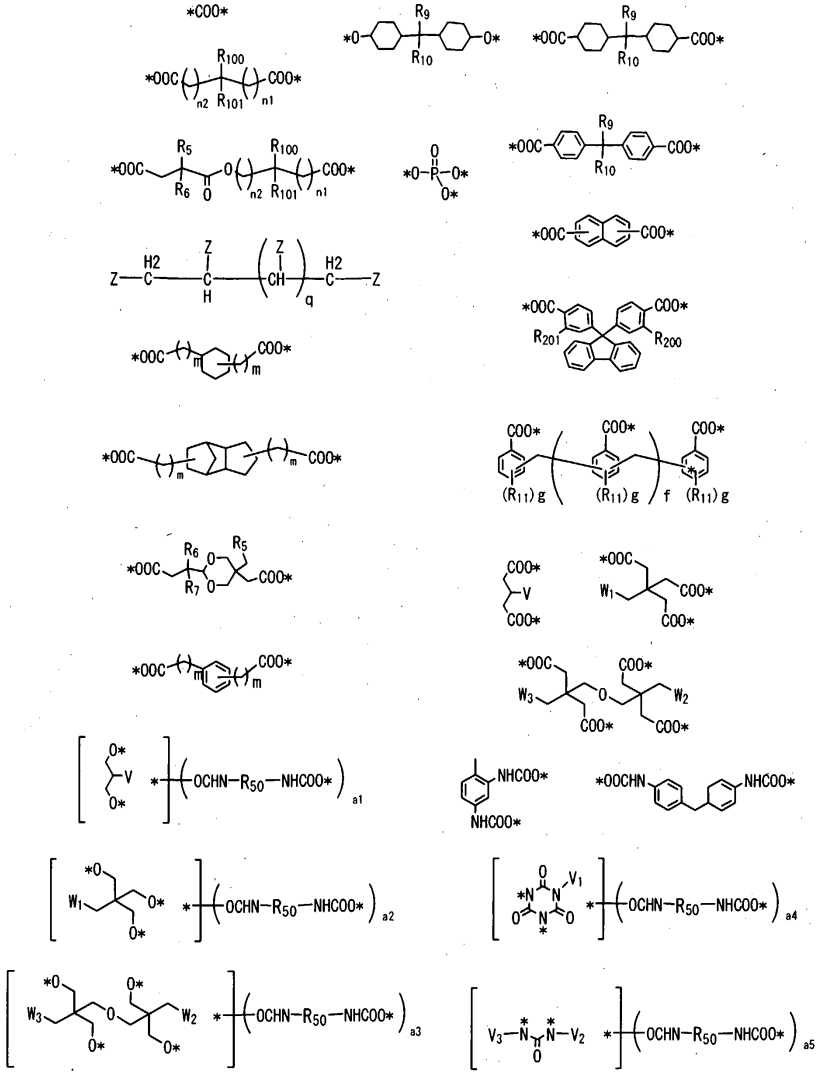
화학식 10



[0050]

[0051] 또는

화학식 11



[0052]

[0053] 로부터 선택되는 1종을 나타낸다. 또한, *은, 결합수를 나타낸다.

[0054] R은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌 또는 자일렌을 나타낸다.

[0055] R_3 및 R_5~R_9는, H 또는 CH_3을 나타낸다.

[0056] X_1, X_2 및 X_3은, O 또는 S를 나타낸다.

[0057] a는, 2~30의 정수, b는, 0~2의 정수, c는, 0~30의 정수, d는, 0~20의 정수, e는, 0~2의 정수를 나타낸다.

[0058] R_{10} 및 R_{11}은, H 또는 CH_3, R_{100} 및 R_{101}은, H 또는 탄소수 1~6의 알킬기, R_{200} 및 R_{201}은, H, CH_3 또는 페닐기,

[0059] V는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*),

[0060] W1~W3은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다.

[0061] n1, n2는, 0~8의 정수, o1, o2는, 1~3의 정수, m은, 0 또는 1, f는, 1~20의 정수, g는, 0~3의 정수를 나타낸다.

[0062] R_{50}은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, 톨루일렌, 다이페닐메테인 또는 자일렌을 나타낸다.

[0063] R_{12} 및 R_{13}은, H 또는 CH_3을 나타낸다.

[0064] a1은, 2~3의 정수를 나타낸다.

[0065] a2는, 3~4의 정수를 나타낸다.

[0066] a3은, 4~6의 정수를 나타낸다.

[0067] a4는, 2~3의 정수를 나타낸다.

[0068] a5는, 2~4의 정수를 나타낸다.

[0069] i는, 1~20의 정수를 나타낸다.

[0070] k는, 1~10의 정수를 나타낸다.

[0071] V1~V3은, 독립하여 H 또는 결합수(*)를 나타낸다.

[0072] Z는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*), COOH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 카복실(COO*)을 나타낸다.

[0073] q는, 1~7의 정수를 나타낸다.)

[0074] (7) 상기 (4)에 기재된 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)이, 후술하는 일반식 (3)~(33)으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이다.

[0075] (8) 상기 (4)에 기재된 조성물이, 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ) 및 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물(Ⅲ)을 더 포함한다.

[0076] (9) 상기 (1)~(8) 중 어느 하나의 단층막으로 이루어지는 방담 재료.

[0077] (10) 상기 (1)~(8) 중 어느 하나의 단층막으로 이루어지는 방오 재료.

[0078] (11) 상기 (1)~(8) 중 어느 하나의 단층막으로 이루어지는 대전 방지 재료.

[0079] (12) 상기 (1)~(8) 중 어느 하나의 단층막 및 기재층으로 이루어지고, 그 단층막이 적어도 기재층의 한 면에 형성되어 있는 적층체.

[0080] (13) 상기 (12)의 기재층의 단층막이 형성되어 있지 않은 면에, 점착층을 마련하여 이루어지는 적층체.

[0081] (14) 상기 (13)의 기재층에 마련된 점착층면에, 박리 필름이 적층되어 이루어지는 적층체.

[0082] (15) 상기 (12)의 단층막의 표면에 박리 가능한 피복재층이 적층되어 이루어지는 적층체.

[0083] (16) 기재층의 적어도 한 면에, 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위로 포함하는 조성물로 이루어지는 도포막을 형성하고, 이어서, 그 도포막을 공중합시켜 이루어지는 적층체의 제조 방법에 있어서, 얻어진 공중합체의 단층막의 설폰산기, 카복실기 및 인산기로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온성 친수기가, 해당 층의 표면에서의 음이온 농도(Sa)와 기재측의 심부에서의 음이온 농도(Da)의 음이온 농도비(Sa/Da)가 1.1 이상이 되도록 분포하고 있는 적층체의 제조 방법.

[0084] (17) 상기 (16)의 단층막의 수접촉각이 30° 이하인 적층체의 제조 방법.

[0085] **발명의 효과**

[0086] 본 발명에 의하면, 친수성의 단층막, 이들을 포함하는 친수성 재료, 예컨대, 방담 재료, 방오 재료 및 대전 방지 재료, 방담 피막, 방오 피막 및 대전 방지 피막, 및 이들을 기재에 적층하여 이루어지는 적층체를 제공할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0095] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0096] 본 발명의 단층막은, 설폰산기(SO_3^-), 카복실기(CO_2^-) 또는 인산기(PO_4^-)로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온성 친수기, 특히 바람직하게는 설폰산기(SO_3-)를 갖는 친수성의 유기 단층막이다. 이러한 유기 공중합체를 포함하는 단층막의 표면에서의 음이온 농도(Sa)와 심부에서의 음이온 농도(Da)의 음이온 농도비(Sa/Da)는, 1.1 이상, 바람직하게는 1.2 이상, 보다 바람직하게는 1.3 이상이다. 또한, 본 발명의 단층막에 있어서는, 음이온 농도비의 상한은 20.0이더라도 좋다. 또, 본 발명에 있어서 심부란, 단층막의 막 두께의 1/2의 지점을 말한다.

[0097] 이러한 본 발명의 단층막은, 기재의 적어도 한 면상에 마련된 음이온성 친수기를 갖는 피막으로서, 그 막 중의 음이온이, 기재측의 막 심부로부터 표면까지 분포하고, 특히 해당 막이 외기와 접하는 최표면에 많이 분포하도록 농도차(음이온 농도비(Sa/Da)>1.1)를 갖고 있다.

[0098] 이것은, 후술하는 본 발명에서 이용되는 조성물을 열 또는 방사선 등으로 공중합한 경우에, 친수성의 음이온이 표면에 자기 집합하여 막을 형성하기 때문이라고 생각된다.

[0099] 이와 같이, 본 발명의 단층막은, 그 표면에 고친수성기의 음이온이 고농도로 존재하므로, 방담성, 방오성 또는 셀프 클리닝성, 대전 방지성 또는 먼지 부착 방지성 등에 우수하다.

[0100] 상기 음이온 농도비는, 기재 표면에 마련된 도포막 표면과 심부의 음이온 농도를, 소정의 샘플을 비스듬히 절단하여, 표면과 도포막 내부(심부)를, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석 장치(TOF-SIMS)를 이용하여 각각 측정하여 구해진다.

[0101] 기재의 적어도 한 면상에 마련되는 본 발명의 단층막(공중합체)의 막 두께는, 용도에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 통상 0.5~100㎛의 범위이며, 보다 바람직하게는 1~20㎛의 범위, 더욱 바람직하게는 2~10㎛의 범위이다.

[0102] 본 발명의 단층막의 수접촉각은, 30° 이하, 바람직하게는 20° 이하, 보다 바람직하게는 10° 이하이다. 수접촉각이 30° 이하인 단층막은, 친수성이 높고, 물과 친숙해지기 쉬워(젖기 쉬워) 친수성 재료로서 우수하여, 예컨대, 방담 재료, 방담 피막(이하, 방담 코팅이라고도 함), 방오 재료, 방오 피막 또는 셀프 클리닝 코팅, 및 대전 방지재, 대전 방지 피막 또는 먼지 부착 방지 코팅 등에 유용하다.

[0103] 예컨대, 방담 코팅으로서 이용하면 막 표면에 물방울이 넓어져 수막을 형성시킬 수 있으므로 방담 효과에 우수하고, 또한 셀프 클리닝 코팅으로서 이용하면 물이 오염물과 코팅면 사이로 파고들어가 오염물을 뜨게 하여 제거할 수 있으므로 방오 효과에 우수하다.

[0104] 또한, 본 발명의 음이온성 친수기를 갖는 단층막은, 종래의 비이온성 친수기를 갖는 피막에 비해 대전 방지성에 우수하여, 대전 방지재, 대전 방지 피막 또는 먼지 부착 방지 코팅 등에 유용하다.

[0105] 본 발명의 단층막은, 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위, 바람직하게는 2 : 1~1 : 20의 범위, 1 : 1~1 : 25의 범위 또는 1 : 1~1 : 15의 범위, 특히 바람직하게는 1 : 3~1 : 23의 범위로 포함하는 조성물을 공중합하여 얻어진다. 여기서 말하는 단층막이란, 적어도 화합물(Ⅰ)과 화합물(Ⅱ)을 포함하는 도포막용 조성물을 공중합하여 얻어지는 피막을 말한다.

화학식 12

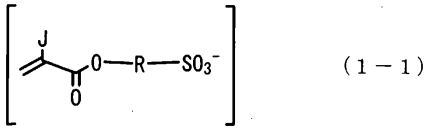
[0106] $$[X]_s[M1]_l[M2]_m \qquad (1)$$

[0107] 일반식 (1)에 있어서, s는, 1 또는 2, l은, 1 또는 2, m은, 0 또는 1을 나타낸다.

[0108] M1, M2는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 수소 이온, 암모늄 이온, 알칼리 금속 이온, 또는 알칼리 토류 금속 이온을 나타낸다. 식 (1)로 나타내는 식은 전기적으로 중성이다.

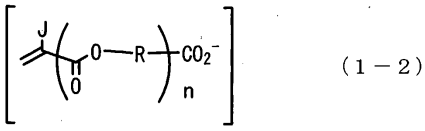
[0109] X는, 하기 일반식 (1-1)~(1-4)로 표시되는 친수기로부터 선택되는 1종을 나타낸다. X의 분자량은, 50~18,000, 바람직하게는 100~1,000, 더욱 바람직하게는 170~500의 범위로 이용된다. 또한, X는, 그 자체의 올리고머(반복 단위가 2~20)를 이용하여도 좋고, 해당 올리고머의 분자량은 100~30,000, 바람직하게는 200~10,000, 더욱 바람직하게는 300~5,000의 범위로 이용된다.

화학식 13

[0110] 

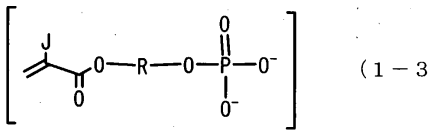
(1-1)

화학식 14

[0111] 

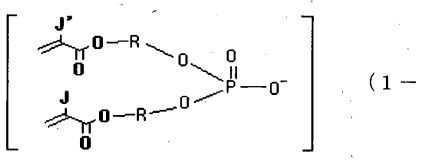
(1-2)

화학식 15

[0112] 

(1-3)

화학식 16

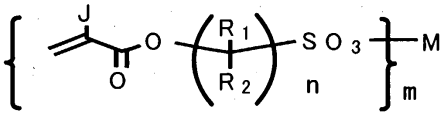
[0113] 

(1-4)

[0114] 상기 일반식 (1-1)~(1-4)에 있어서, J, J'는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 H 또는 CH_3을 나타내고, n은, 0 또는 1을 나타내고, R, R'는, 동일하더라도 또는 다르더라도 좋은 탄소수 1~600, 바람직하게는 2~100, 더욱 바람직하게는 2~20의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 또한 방향환, 지방족 환상기, 에터기, 또는 에스터기를 포함하고 있더라도 좋다.

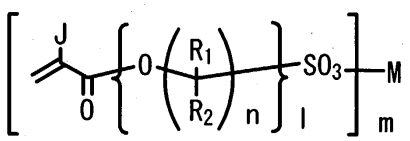
[0115] 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)로서, 하기 일반식 (1-1-1) 및 일반식 (1-1-2)를 바람직하게 들 수 있다.

화학식 17

[0116] 

(1-1-1)

화학식 18

[0117] 

(1-1-2)

[0118] 상기 식 (1-1-1) 및 (1-2-1)에 있어서,

[0119] J는, H 또는 CH_3을 나타낸다.

[0120] R_1 및 R_2는, 독립하여, H, CH_3, 에틸기를 나타내고, 합성의 용이함에서는 H가 바람직하다.

[0121] n은, 1～20의 정수를 나타내고, 마찬가지로 합성의 용이함에서 2～10이 보다 바람직하고, 2～4가 보다 바람직하다.

[0122] m은, 1～2의 정수를 나타낸다.

[0123] l은, 2～10의 정수를 나타내고, 2～6이 비교적 바람직하고, 2～4가 보다 바람직하다.

[0124] M은, H, 아민류, 알칼리 금속, 또는 알칼리 토류 금속을 나타낸다.

[0125] 아민류란, 암모니아, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민을 들 수 있고, 이들 중에서, 암모니아, 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이에틸아민 등이 비교적 바람직하다.

[0126] 알칼리 금속으로서는, 예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐을 들 수 있고, 알칼리 토류 금속으로서는, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 등을 들 수 있다.

[0127] H, 아민류, 알칼리 금속, 또는 알칼리 토류 금속 중에서는, 1가의 알칼리 금속이 바람직하고, 나트륨, 칼륨, 또는 루비듐이면 보다 바람직하다.

[0128] 일반식 (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물 중에서도, 2-설포닐에틸-(메트)아크릴레이트와 그 알칼리 금속염 및 3-설포닐프로필-(메트)아크릴레이트와 그 알칼리 금속염은 비교적 바람직한 화합물이다. 이들 친수기를 갖는 화합물(Ⅰ)의 분자량은 168～18,000, 바람직하게는 180～1,000, 더욱 바람직하게는 200～500의 범위로 이용된다.

[0129] 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물(Ⅰ)은, 단독으로 이용할 수 있지만, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다. 또한, 이들 모노머 화합물의 올리고머라도 좋고, 또한 모노머와 올리고머의 혼합물이더라도 좋다.

[0130] 일반식 (1)로 표시되는 화합물(Ⅰ)은 공지 화합물이며, 예컨대, 일본 특허 공개 소 49-36214 호 공보, 일본 특허 공개 소 51-9732 호 공보, 일본 특허 공개 소 63-284157 호 공보, 미국 특허 제 3024221 호 명세서에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는, 일반식 (1-1-1)로 표시되는 화합물은, 알칼리 금속 탄산염의 존재하, (메트)아크릴산과 프로페인설폰을 반응시키는 방법, 또한 일반식 (1-1-2)로 표시되는 화합물은, 폴리올 화합물의 일부의 수산기를 할로겐화수소로 할로겐화하고, 이어서 치환된 할로겐에 알칼리 금속 설포네이트를 반응시켜 수산기를 갖는 알칼리 금속 설포네이트 화합물을 합성하고, 마지막으로 수산기와 (메트)아크릴산할라이드 또는 (메트)아크릴산과 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0131] 본 발명의 조성물은, 상기 화합물(Ⅰ) 이외에 가교 중합성 화합물인 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을 포함한다.

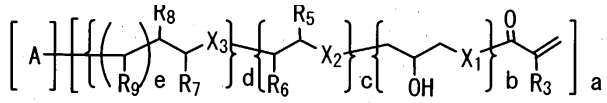
[0132] 이하, 화합물(Ⅱ)에 대하여 설명한다.

[0133] 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)의 중합성 작용기인 (메트)아크릴로일기로서는, (메트)아크릴로일옥시기, (메트)아크릴로일싸이오기, (메트)아크릴아마이드기 등을 들 수 있고, 이들 기 중에서는 (메트)아크릴로일옥시기 또는 (메트)아크릴로일싸이오기가 바람직하다.

[0134] 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 중에서, 보다 바람직한 화합물을 들면, 예컨대, 1분자 내에 1개 이상의 수산기와 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 1분자 내에 1개 이상의 에터 결합 혹은 싸이오에터 결합과 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, (메트)아크릴레이트기 이외에 1분자 내에 1개 이상의 에스터 결합과 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 1분자 내에 1개 이상의 지방족 또는 방향족의 환 구조와 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 1분자 내에 1개 이상의 헤테로환 구조와 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0135] 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서, 바람직한 형태인 1분자 내에 1개 이상의 수산기와 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 1분자 내에 1개 이상의 에터 결합 혹은 싸이오에터 결합과 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, (메트)아크릴레이트기 이외에 1분자 내에 1개 이상의 에스터 결합과 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 1분자 내에 1개 이상의 지방족 또는 방향족의 환 구조와 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 1분자 내에 1개 이상의 헤테로환 구조와 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 중에서, 보다 바람직한 화합물을 든다고 한다면, 예컨대, 하기 일반식 (2-1) 또는 일반식 (2-2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

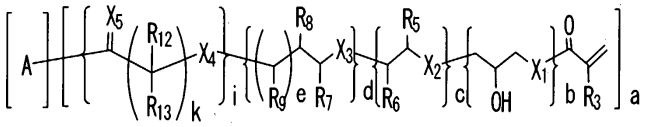
화학식 19



(2-1)

[0136]

화학식 20



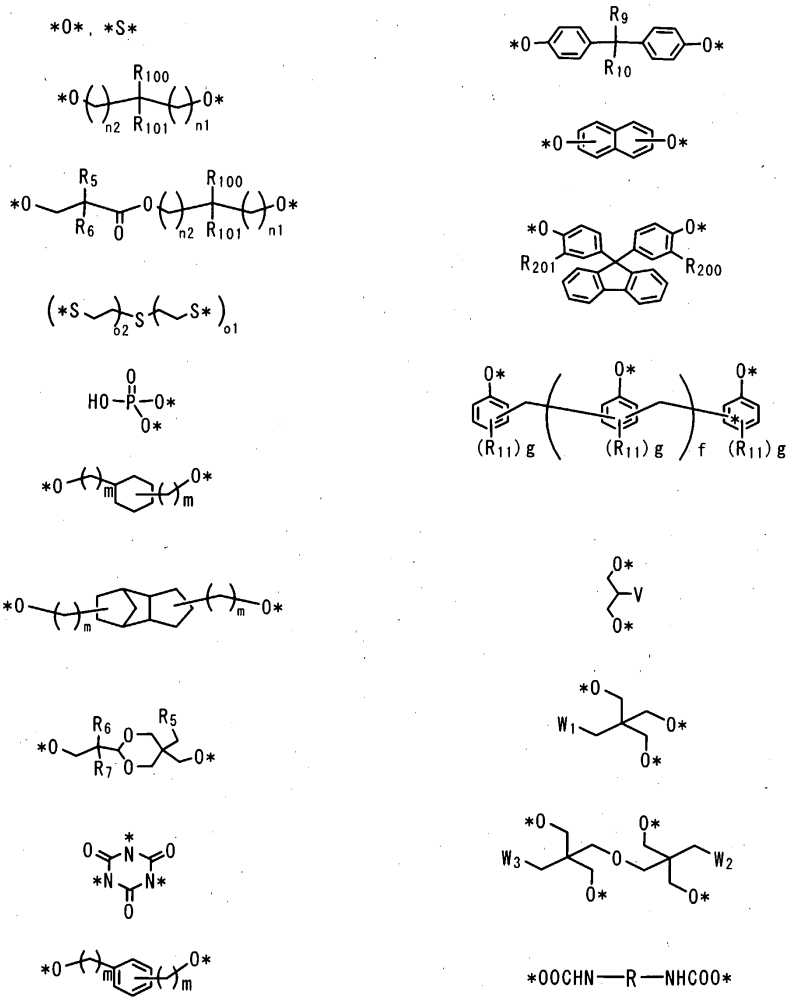
(2-2)

[0137]

[0138] 상기 식 (2-1) 및 (2-2)에 있어서,

[0139] A는,

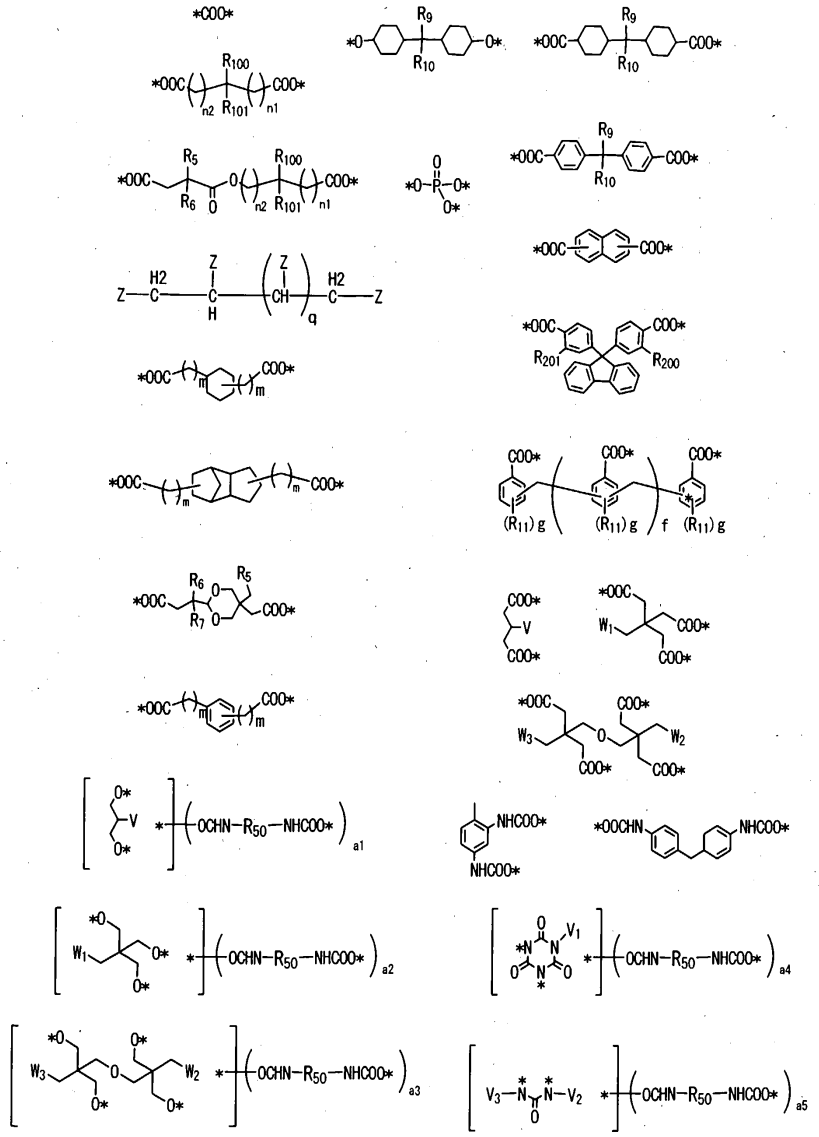
화학식 21



[0140]

[0141] 또는

화학식 22



[0142]

[0143] 로부터 선택되는 1종을 나타낸다. 또한, *은 결합수를 나타낸다.

[0144] R은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌 또는 자일렌을 나타낸다.

[0145] R_3 및 R_5~R_9는, H 또는 CH_3을 나타낸다.

[0146] X_1, X_2 및 X_3은, O 또는 S를 나타낸다.

[0147] a는, 2~30의 정수, b는, 0~2의 정수, c는, 0~30의 정수, d는, 0~20의 정수, e는, 0~2의 정수를 나타낸다.

[0148] R_{10} 및 R_{11}은, H 또는 CH_3, R_{100} 및 R_{101}은, H 또는 탄소수 1~6의 알킬기, R_{200} 및 R_{201}은, H, CH_3 또는 페닐기,

[0149] V는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*),

[0150] W1~W3은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다.

[0151] n1, n2는, 0~8의 정수, o1, o2는, 1~3의 정수, m은, 0 또는 1, f는, 1~20의 정수, g는, 0~3의 정수를 나타낸다.

[0152] R_{50}은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌,

다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, 톨루일렌, 다이페닐메테인 또는 자일렌을 나타낸다.

[0153] R_{12} 및 R_{13}은, H 또는 CH_3을 나타낸다.

[0154] a1은, 2~3, 보다 바람직하게는 3의 정수를 나타낸다.

[0155] a2는, 3~4, 보다 바람직하게는 3의 정수를 나타낸다.

[0156] a3은, 4~6, 보다 바람직하게는 5~6의 정수를 나타낸다.

[0157] a4는, 2~3, 보다 바람직하게는 3의 정수를 나타낸다.

[0158] a5는, 2~4, 보다 바람직하게는 3~4의 정수를 나타낸다.

[0159] i는, 1~20, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5, 더욱 바람직하게는 1~3의 정수를 나타낸다.

[0160] k는, 1~10, 보다 바람직하게는 2~8, 더욱 바람직하게는 2~6의 정수를 나타낸다.

[0161] V1~V3은, 독립하여 H 또는 결합수(*)를 나타낸다.

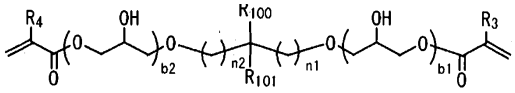
[0162] Z는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*), COOH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 카복실(COO*)을 나타낸다.

[0163] q는, 1~7, 보다 바람직하게는 1~5, 더욱 바람직하게는 1~3의 정수를 나타낸다.

[0164] 또한, 일반식 (2-1) 및 (2-2)로 표시되는 화합물 중에서 바람직한 형태를 든다고 한다면, 예컨대,

[0165] 일반식 (3)

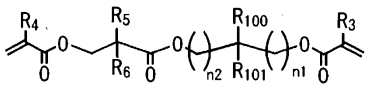
화학식 23

[0166] 

(3)

[0167] (식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, R100~R101은, H 또는 탄소수 1~6의 알킬기, b1, b2는, 0~2의 정수, n1, n2는, 0~8의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (4)

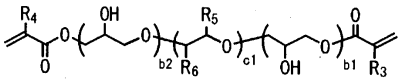
화학식 24

[0168] 

(4)

[0169] (식 중, R3~R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, R100~R101은, H 또는 탄소수 1~6의 알킬기, n1, n2는, 0~8의 정수를 나타냄) 또는 일반식 (5)

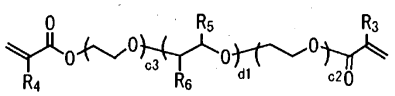
화학식 25

[0170] 

(5)

[0171] (식 중, R3~R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수, c1은, 2~30의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (6)

화학식 26

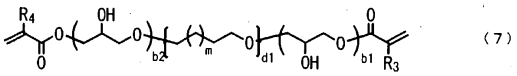
[0172] 

(6)

[0173] (식 중, R3~R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, c2, c3은, 1~5의 정수, d1은, 2~20의 정수를 나타냄) 또는, 일반

식 (7)

화학식 27

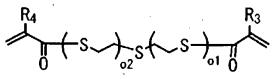


(7)

[0174]

[0175] (식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수, d1은, 2~20의 정수, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (8)

화학식 28

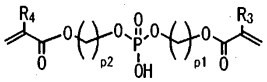


(8)

[0176]

[0177] (식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, o1, o2는, 1~3의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (9)

화학식 29

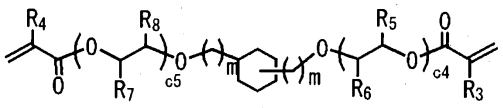


(9)

[0178]

[0179] (식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, p1, p2는, 1~6의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (10)

화학식 30

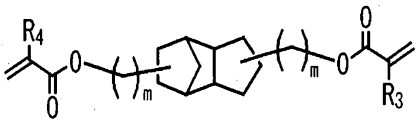


(10)

[0180]

[0181] (식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, c4, c5는, 0~5의 정수, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (11)

화학식 31

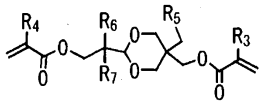


(11)

[0182]

[0183] (식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (12)

화학식 32

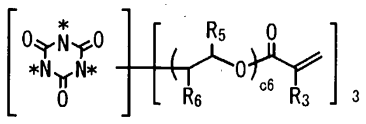


(12)

[0184]

[0185] (식 중, R3~R7은, H 또는 CH_3을 나타냄) 또는, 일반식 (13)

화학식 33

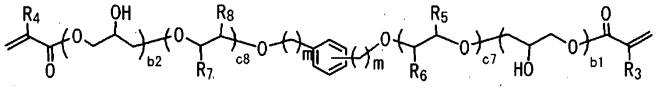


(13)

[0186]

[0187] (식 중, *은, 결합수를 나타내고, R3, R5, R6은, H 또는 CH_3, c6은, 0~3의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (14)

화학식 34

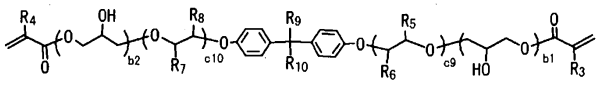


(14)

[0188]

[0189] (식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수, c7, c8은, 0~5의 정수, m은, 0 또는 1을 나타냄) 또는, 일반식 (15)

화학식 35

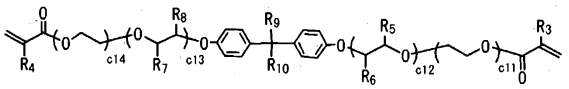


(15)

[0190]

[0191] (식 중, R3~R10은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수, c9, c10은, 0~30의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (16)

화학식 36

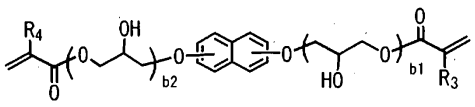


(16)

[0192]

[0193] (식 중, R3~R10은, H 또는 CH_3을 나타내고, c11~c14는, 1 이상의 정수이고 c11+c12+c13+c14=4~30을 만족함) 또는, 일반식 (17)

화학식 37

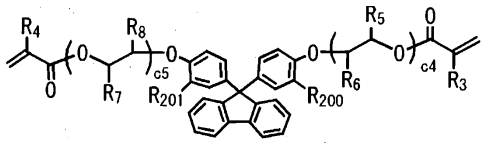


(17)

[0194]

[0195] (식 중, R3~R4는, H 또는 CH_3을 나타내고, b1, b2는, 0~2의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (18)

화학식 38

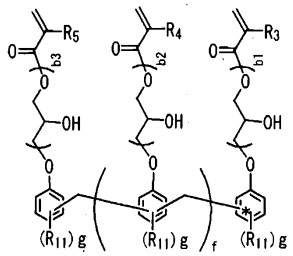


(18)

[0196]

[0197] (식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, R200, R201은, H, CH_3 또는 페닐기, c4, c5는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (19)

화학식 39

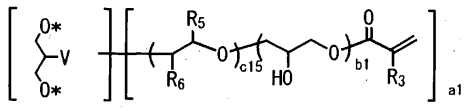


(19)

[0198]

[0199] (식 중, R3~R5 및 R11은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b3은, 0~2의 정수, f는, 1~20의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (20)

화학식 40

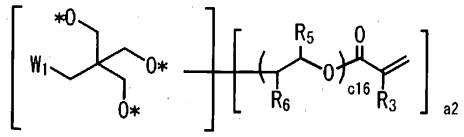


(20)

[0200]

[0201] (식 중, *은, 결합수를 나타내고, V는, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다. R3, R5, R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, a1은, 2 또는 3, b1은, 0~2의 정수, c15는, 0~20의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (21)

화학식 41

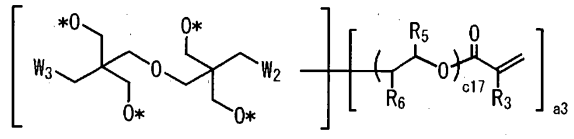


(21)

[0202]

[0203] (식 중, *은, 결합수를 나타내고, W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다. R3, R5, R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, a2는, 3 또는 4, c16은, 0~20의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (22)

화학식 42

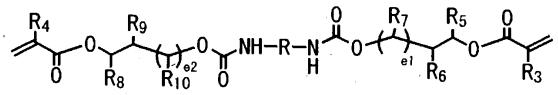


(22)

[0204]

[0205] (식 중, *은, 결합수를 나타내고, W2, W3은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하고 있는 산소 원자(O*)를 나타낸다. R3, R5, R6은, H 또는 CH_3을 나타내고, a3은, 4~6의 정수, c17은, 0~3의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (23)

화학식 43



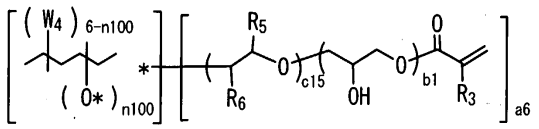
(23)

[0206]

[0207] {식 중, R은, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, 또는 자일렌을 나타낸다. R3~R10은, H 또는

CH_3을 나타내고, e1, e2는, 0~2의 정수를 나타냄} 또는, 일반식 (24)

화학식 44

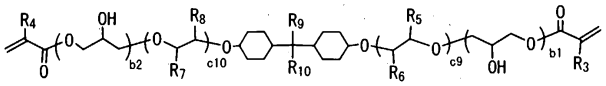


(24)

[0208]

[0209] (식 중, R3, R5, R6은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W4는, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. b1은 0~2의 정수, c15는 0~20의 정수, n100은 1~6의 정수를 나타냄) 또는 일반식 (25)

화학식 45

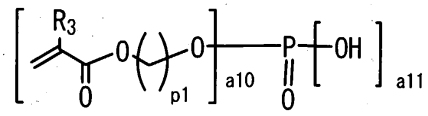


(25)

[0210]

[0211] (식 중, R3~R10은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b2는, 0~2의 정수, c9~c10은, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (26)

화학식 46

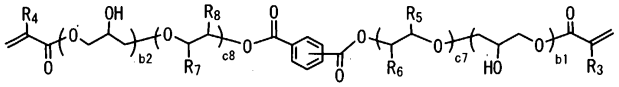


(26)

[0212]

[0213] (식 중, R3은, H 또는 CH_3을 나타내고, p1은, 1~6의 정수를 나타낸다. a10은, 1 또는 3, a11은, 0 또는 2의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (27)

화학식 47

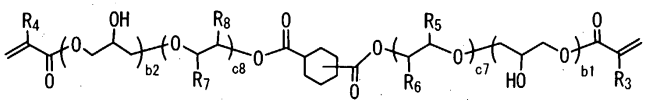


(27)

[0214]

[0215] (식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b2는, 0~2의 정수, c4~c5는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (28)

화학식 48

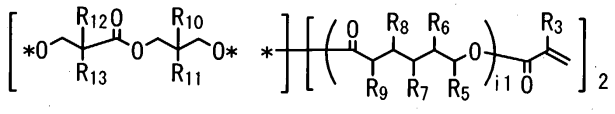


(28)

[0216]

[0217] (식 중, R3~R8은, H 또는 CH_3을 나타내고, b1~b2는, 0~2의 정수, c4~c5는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (29)

화학식 49

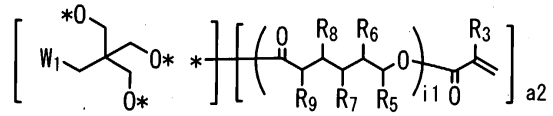


(29)

[0218]

[0219] (식 중, R3 및 R5~R13은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타내고, i1은, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (30)

화학식 50

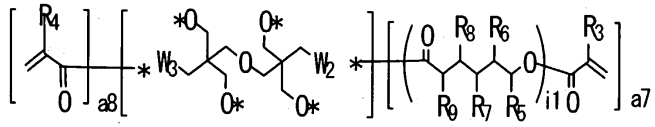


(30)

[0220]

[0221] (식 중, R3 및 R5~R9는, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. a2는, 3 또는 4, i1은, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (31)

화학식 51

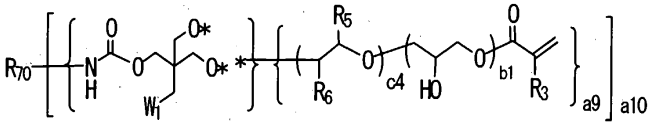


(31)

[0222]

[0223] (식 중, R3~R9는, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W2~W3은, 독립하여 H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. a7은, 1~6의 정수, a8은, 0~5의 정수를 나타내고, 또 a7+a8=2~6을 만족함) 또는, 일반식 (32)

화학식 52



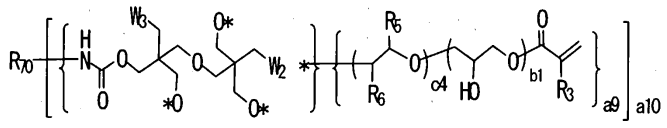
(32)

[0224]

[0225] (식 중, R_{70}은, 톨루일렌, 다이페닐메테인, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, N,N',N″-트리스(헥사메틸렌)-아이소시아누레이트, N,N,N'-트리스(헥사메틸렌)-요소, N,N,N',N'-테트라키스(헥사메틸렌)-요소, 또는 자일렌을 나타낸다.

[0226] R3 및 R5~R6은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. a9는, 1~4의 정수, a10은, 2~4의 정수를 나타낸다. b1은, 0~2의 정수, c4는, 0~5의 정수를 나타냄) 또는, 일반식 (33)

화학식 53



(33)

[0227]

[0228] (식 중, R_{70}은, 톨루일렌, 다이페닐메테인, 헥사메틸렌, 아이소포론(1-메틸렌-3-에틸렌-3-메틸-5,5-다이메틸-사이클로헥세인), 노보네인다이메틸렌, 다이사이클로헥실렌메테인, 사이클로헥세인다이메틸렌, N,N',N″-트리스(헥사메틸렌)-아이소시아누레이트, N,N,N'-트리스(헥사메틸렌)-요소, N,N,N',N'-테트라키스(헥사메틸렌)-요소, 또는 자일렌을 나타낸다.

[0229] R3 및 R5~R6은, 독립하여 H 또는 CH_3을 나타낸다. W1은, H, CH_3, OH 또는 탄소 원자와 결합하는 산소 원자(O*)를 나타낸다. a9는, 1~4의 정수, a10은, 2~4의 정수를 나타낸다. b1은, 0~2의 정수, c4는, 0~5의 정수를 나타냄)

[0230] 로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0231] 일반식 (2-1)~(2-2) 및 일반식 (3)~(33)으로 표시되는 화합물은, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있지만, 시판

품으로서 입수할 수도 있다.

[0232] 이들 일반식 (3)~(23)으로 표시되는 화합물에 대하여, 보다 구체적으로 화합물명을 들면, 예컨대,

[0233] <일반식 (3)으로 표시되는 화합물>

[0234] 에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,2-프로페인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로페인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,9-노난다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,10-데케인다이올다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 2-뷰틸-2-에틸-1,3-프로페인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,2-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필옥시}에탄, 1,2-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필옥시}프로페인, 1,3-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필옥시}프로페인, 1,4-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필옥시}뷰테인, 1,6-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필옥시}헥세인,

[0235] <일반식 (4)로 표시되는 화합물>

[0236] 네오펜틸글라이콜하이드록시피발산다이(메트)아크릴레이트,

[0237] <일반식 (5)로 표시되는 화합물>

[0238] 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,2-폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,3-폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,4-폴리뷰틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필}에터, 1,2-폴리프로필렌글라이콜-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필}에터,

[0239] <일반식 (6)으로 표시되는 화합물>

[0240] 1,2-폴리프로필렌글라이콜-비스{(메트)아크릴로일-폴리(옥시에틸렌)}에터,

[0241] <일반식 (7)로 표시되는 화합물>

[0242] 1,3-폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,4-폴리뷰틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,4-폴리뷰틸렌글라이콜-비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필}에터,

[0243] <일반식 (8)로 표시되는 화합물>

[0244] 비스{2-(메트)아크릴로일싸이오-에틸}설파이드, 비스{5-(메트)아크릴로일싸이오-3-싸이아펜틸}설파이드,

[0245] <일반식 (9)로 표시되는 화합물>

[0246] 비스{2-(메트)아크릴로일옥시-에틸}인산, 비스{3-(메트)아크릴로일옥시프로필}인산, 비스{4-(메트)아크릴로일옥시-뷰틸}인산, 비스{6-(메트)아크릴로일옥시-헥실}인산,

[0247] <일반식 (10)으로 표시되는 화합물>

[0248] 사이클로헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 비스{(메트)아크릴로일옥시-메틸}사이클로헥세인, 비스{7-(메트)아크릴로일옥시-2,5-다이옥사헵틸}사이클로헥세인, 비스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)-메틸}사이클로헥세인,

[0249] <일반식 (11)로 표시되는 화합물>

[0250] 트라이사이클로데케인다이메탄올다이(메트)아크릴레이트,

[0251] <일반식 (12)로 표시되는 화합물>

[0252] 2-프로펜산{2-(1,1,-다이메틸-2-{(1-옥소-2-프로페닐)옥시}에틸)-5-에틸-1,3-다이옥산-5-일}메틸 에스터(니혼카야쿠사 제품, 상품명 「KAYARAD R-604」),

[0253] <일반식 (13)으로 표시되는 화합물>

[0254] N,N',N″ -트리스{2-(메트)아크릴로일옥시-에틸}아이소시아누레이트,

[0255] <일반식 (14)로 표시되는 화합물>

[0256] 자일렌다이올다이(메트)아크릴레이트, 비스{7-(메트)아크릴로일옥시-2,5-다이옥사헵틸}벤젠, 비스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)-메틸}벤젠,

[0257] <일반식 (15)로 표시되는 화합물>

[0258] 비스페놀A다이(메트)아크릴레이트, 비스{(메트)아크릴로일-옥시에틸}비스페놀A, 비스{(메트)아크릴로일-옥시프로필}비스페놀A, 비스{(메트)아크릴로일-폴리(옥시에틸렌)}비스페놀A, 비스{(메트)아크릴로일-폴리(옥시-1,2-프로필렌)}비스페놀A, 비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필}비스페놀A, 비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필-옥시에틸}비스페놀A, 비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필-옥시프로필}비스페놀A, 비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필-폴리(옥시에틸렌)}비스페놀A, 비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필-폴리(옥시-1,2-프로필렌)}비스페놀A,

[0259] <일반식 (16)으로 표시되는 화합물>

[0260] 비스{(메트)아크릴로일-옥시에틸-옥시프로필}비스페놀A, 비스{(메트)아크릴로일폴리(옥시에틸렌)-폴리(옥시-1,2-프로필렌)}비스페놀A,

[0261] <일반식 (17)로 표시되는 화합물>

[0262] 나프탈렌다이올다이(메트)아크릴레이트, 비스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필-옥시}나프탈렌

[0263] <일반식 (18)로 표시되는 화합물>

[0264] 9,9-플루오렌다이올다이(메트)아크릴레이트, 9,9-비스{4-(2-(메트)아크릴로일옥시-에틸-옥시)}플루오렌, 9,9-비스{3-페닐-4-(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)}플루오렌,

[0265] <일반식 (19)로 표시되는 화합물>

[0266] 페놀노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트(신나카무라 화학사 제품, 상품명 「NK 올리고 EA-6320, EA-7120, EA-7420」),

[0267] <일반식 (20)으로 표시되는 화합물>

[0268] 글리세린-1,3-다이(메트)아크릴레이트, 1-아크릴로일옥시-2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로페인, 2,6,10-트라이하이드록시-4,8-다이옥사운데칸-1,11-다이(메트)아크릴레이트, 1,2,3-트리스{3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로필-옥시}프로페인, 1,2,3-트리스{2-(메트)아크릴로일옥시-에틸-옥시}프로페인, 1,2,3-트리스{2-(메트)아크릴로일옥시-프로필-옥시}프로페인, 1,2,3-트리스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)}프로페인, 1,2,3-트리스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(1,2-프로필렌옥시)}프로페인,

[0269] <일반식 (21)로 표시되는 화합물>

[0270] 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트,
트라이메틸올프로페인-트리스{(메트)아크릴로일옥시-에틸-옥시}에터, 트라이메틸올프로페인-트리스{2-(메트)아크릴로일옥시-프로필-옥시}에터, 트라이메틸올프로페인-트리스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)}에터, 트라이메틸올프로페인-트리스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(1,2-프로필렌옥시)}에터, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨-테트라키스{(메트)아크릴로일옥시-에틸-옥시}에터, 펜타에리트리톨-테트라키스{2-(메트)아크릴로일옥시-프로필-옥시}에터, 펜타에리트리톨-테트라키스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)}에터, 펜타에리트리톨-테트라키스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(1,2-프로필렌옥시)}에터,

[0271] <일반식 (22)로 표시되는 화합물>

[0272] 다이트라이메틸올프로페인테트라(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로페인-테트라키스{(메트)아크릴로일옥시-에틸-옥시}에터, 다이트라이메틸올프로페인-테트라키스{2-(메트)아크릴로일옥시-프로필-옥시}에터, 다이트라이메틸올프로페인-테트라키스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)}에터, 다이트라이메틸올프로페인-테트라키스{(메트)아크릴로일옥시-폴리(1,2-프로필렌옥시)}에터, 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨-헥사{(메트)아크릴로일옥시-에틸-옥시}에터, 다이펜타에리트리톨-헥사{2-(메트)아크릴로일옥시-프로필-옥시}에터, 다이펜타에리트리톨-헥사{(메트)아크릴로일옥시-폴리(에틸렌옥시)}에터, 다이펜타에리트리톨-헥사{(메트)아크릴로일옥시-폴리(1,2-프로필렌옥시)}에터,

[0273] <일반식 (23)으로 표시되는 화합물>

[0274] 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 또는 4-하이드록시뷰틸(메트)아크릴레이트와 헥사메틸렌다이아이소시아네이트와의 우레탄 반응물,

[0275] 마찬가지로 아이소포론다이아이소시아네이트와의 우레탄 반응물,

[0276] 마찬가지로 비스(아이소시아네이트메틸)노보네인과의 우레탄 반응물,

[0277] 마찬가지로 비스(4-아이소시아네이트사이클로헥실)메테인과의 우레탄 반응물,

[0278] 마찬가지로 1,3-비스(아이소시아네이트메틸)사이클로헥세인과의 우레탄 반응물,

[0279] 마찬가지로 m-자일릴렌다이아이소시아네이트와의 우레탄 반응물 등을 들 수 있다.

[0280] 본 발명의 조성물에 있어서, 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)의 배합비는, 얻어지는 중합체에 요구되는 특성에 따라 적절히 결정할 수 있다.

[0281] 예컨대, 화합물(Ⅰ)과 화합물(Ⅱ)이, 몰비로 환산하여 통상 15 : 1~1 : 30의 범위, 바람직하게는 2 : 1~1 : 20의 범위, 1 : 1~1 : 25의 범위 또는 1 : 1~1 : 15의 범위, 특히 바람직하게는 1 : 3~1 : 23의 범위로 배합된 조성물을 공중합시킴으로써, 표면 경도가 높고 수접촉각이 30° 이하, 보다 바람직하게는 20° 이하의 고친수성의 공중합체, 또한 마찬가지로 표면 경도가 높고 수접촉각이 10° 이하의 초친수성의 공중합체를 얻을 수 있다. 이 수접촉각이 20° 이하의 고친수성의 공중합체의 단층막은, 방담 재료, 방오 재료 및 대전 방지재로서 바람직하게 이용되고, 10° 이하이면 보다 바람직하게 이용된다. 또한, 본 발명의 단층막에 있어서는, 수접촉각의 하한은 0° 이더라도 좋다.

[0282] 또한, 본 발명에 따른 화합물(Ⅰ) 및 화합물(Ⅱ)을 포함하는 조성물에는, 이들 화합물과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물(Ⅲ)을 더 포함할 수 있다. 예컨대, 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물과는 화학 구조가 다른 분자 내에 중합성 불포화 2중 결합을 1개 갖는 화합물, 분자 내에 아이소사이아네이트기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0283] 예컨대, (메트)아크릴산, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 하이드록시뷰틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산-뷰틸, (메트)아크릴산아이소보닐, N,N-다이메틸-아미노에틸-(메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸-아미노에틸-(메트)아크릴레이트 4급 화물, 2-(메트)아크릴로일옥시-에틸-인산, 바이닐설폰산나트륨, 스타이렌설폰산, 스타이렌설폰산나트륨, 스타이렌설폰산칼륨, 2-아크릴아마이드-2-메틸프로페인설폰산, 2-아크릴아마이드-2-메틸프로페인설폰산칼륨, 알릴(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글라이콜비스(알릴카보네이트), 다이알릴프탈레이트, 다이바이닐벤젠, 다이바이닐설폰, 글라이시딜(메트)아크릴레이트, 3-아이소프로페닐-α, α-다이메틸-벤질아이소사이아네이트, (메트)아크릴로일아이소사이아네이트, (메트)아크릴로일옥시에틸아이소사이아네이트, 자일릴렌다이아이소사이아네이트, 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트, 비스(아이소사이아네이트메틸)노보네인, 아이소포론다이아이소사이아네이트, 1,3-비스(아이소사이아네이트메틸)사이클로헥세인, 비스(4-아이소사이아네이트-사이클로헥실)메테인 등을 들 수 있다.

[0284] 본 발명에 따른 조성물은, 화합물(Ⅰ) 및 화합물(Ⅱ)과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물(Ⅲ)을 또한 포함하고 있더라도 좋고, 이 화합물(Ⅲ)을 가하는 경우, 해당 화합물의 선택과 첨가량은, 얻어지는 중합체에 요구되는 특성에 따라 적절히 결정할 수 있다.

[0285] 예컨대, 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)이, 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위에 있는 조성물에, 그들과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물(Ⅲ)을, 화합물(Ⅰ)과 화합물(Ⅱ)의 합계 중량에 대하여, 1~100몰%, 바람직하게는 1~49몰%, 더 바람직하게는 1~40몰%의 범위로 가한 조성물을 조제하여 중합시킴으로써, 유연성, 인성 등의 물성을 조절한 친수성 공중합체의 단층막을 얻을 수 있다.

[0286] 상기 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)이, 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30, 바람직하게는 2 : 1~1 : 20의 범위, 1 : 1~1 : 25의 범위 또는 1 : 1~1 : 15의 범위, 특히 바람직하게는 1 : 3~1 : 23의 범위로 포함하는 조성물을 중합시킴으로써, 친수성 공중합체의 단층막으로 이루어지는 방담 재료, 방오 재료, 대전 방지 재료, 적층체를 얻을 수 있다.

[0287] 또한, 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를

갖는 화합물(Ⅱ)이, 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30, 바람직하게는 2 : 1~1 : 20의 범위, 1 : 1~1 : 25의 범위 또는 1 : 1~1 : 15의 범위, 특히 바람직하게는 1 : 3~1 : 23의 범위에 있는 조성물에, 그들과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물(Ⅲ)을, 화합물(Ⅰ)과 화합물(Ⅱ)의 합계 몰수에 대하여 1~49몰%, 바람직하게는 1~30몰%, 보다 바람직하게는 3~20몰%의 범위로 가한 조성물을 중합시킴으로써, 친수성 공중합체의 단층막으로 이루어지는 방담 재료, 방오 재료, 대전 방지 재료, 및 적층체를 얻을 수 있다.

[0288] 상기 조성물을 중합시키는 것에 있어서는, 필요에 따라, 중합 개시제, 촉매, 중합 촉진제, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 라디칼 보충제, 내부 이형제, 산화 방지제, 중합 금지제, HALS, 색소, 바인더, 레벨링제 등의 각종 첨가제를, 얻어지는 중합체의 방담 성능을 손상하지 않는 범위로 가할 수 있다.

[0289] 이들 조성물을 방사선, 예컨대, 자외선으로 공중합시키는 경우, 광 라디칼 중합 개시제, 광 양이온 중합 개시제, 또는 광 음이온 중합 개시제 등 공지의 광 중합 개시제가 이용되고, 그 중에서도 광 라디칼 중합 개시제가 바람직하게 이용된다. 또한, 경우에 따라 광 중합 촉진제를 사용하더라도 좋다.

[0290] 바람직하게 이용되는 광 라디칼 중합 개시제로서는, 예컨대, 이르가큐어 651(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 184(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 다로큐어 1173(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 이르가큐어 500(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 2959(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 127(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 907(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 369(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 1300(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 819(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 1800(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 다로큐어 TPO(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 다로큐어 4265(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 OXE01(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 OXE02(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 에사큐어 KT55(람베르티사 제품), 에사큐어 KIP150(람베르티사 제품), 에사큐어 KIP100F(람베르티사 제품), 에사큐어 KT37(람베르티사 제품), 에사큐어 KTO46(람베르티사 제품), 에사큐어 1001M(람베르티사 제품), 에사큐어 KIP/EM(람베르티사 제품), 에사큐어 DP250(람베르티사 제품), 에사큐어 KB1(람베르티사 제품), 2,4-다이에틸싸이옥산톤을 들 수 있다. 이들 중에서, 보다 바람직하게 이용되는 광 라디칼 중합 개시제로서는, 이르가큐어 184(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 다로큐어 1173(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 500(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 819(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 다로큐어 TPO(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 에사큐어 KIP100F(람베르티사 제품), 에사큐어 KT37(람베르티사 제품) 및 에사큐어 KTO46(람베르티사 제품)을 들 수 있다.

[0291] 바람직하게 이용되는 광 양이온 중합 개시제로서는, 예컨대, 이르가큐어 250(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 이르가큐어 784(치바・스페셜리티・케미컬사 제품), 에사큐어 1064(람베르티사 제품), CYRAURE UVI 6990(유니온 카바이드 일본사 제품), 아데카옵트머 SP-172(아사히덴카사 제품), 아데카옵트머 SP-170(아사히덴카사 제품), 아데카옵트머 SP-152(아사히덴카사 제품), 아데카옵트머 SP-150(아사히덴카사 제품)을 들 수 있다.

[0292] 바람직하게 이용되는 광 중합 촉진제로서는, 예컨대, 2,2-비스(2-클로로페닐)-4,5'-테트라페닐-2'H-<1,2'>바이이미다졸릴, 트리스(4-다이메틸아미노페닐)메테인, 4,4'-비스(다이메틸아미노)벤조페논, 2-에틸안트라퀴논, 캄파퀴논을 들 수 있다.

[0293] 이들 광중합 개시제의 사용량은, 화합물(Ⅰ), 화합물(Ⅱ), 임의의 화합물(Ⅲ)의 합계 100중량부에 대하여, 0.1~20중량부의 범위가 바람직하고, 0.5~10중량부의 범위이면 보다 바람직하고, 1~5중량부의 범위이면 보다 바람직하다.

[0294] <내후 처방>

[0295] 본 발명의 공중합체를, 예컨대, 방오 재료 또는 방담 재료로서 사용하여, 장기간 외부에 노출되더라도 변질하지 않도록 하기 위해서는, 상기 화합물(Ⅰ) 및 화합물(Ⅱ), 임의의 화합물(Ⅲ)을 포함하는 조성물에는, 자외선 흡수제 및 힌더드아민계 광 안정제를 더 첨가하는 것이 바람직하다.

[0296] <자외선 흡수제>

[0297] 이용되는 자외선 흡수제는, 특별히 한정은 되지 않고, 일반적으로 자외선 흡수제로서, 제조・판매되고 있는 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제, 트라이아진계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조에이트계 자외선 흡수제, 프로페인다이옥산에스터계 자외선흡수제, 옥사닐리드계 자외선 흡수제 등의 여러 가지의 자외선 흡수제를 이용할 수 있다.

[0298] 구체적으로는, 예컨대, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-p-크레졸, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-tert-뷰틸페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-다이-tert-뷰틸페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸-뷰틸)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(3-온-4-옥사도데실)-6-tert-뷰틸-페놀, 2-{5-클로로(2H)-벤조트라이아졸-2-일}-4-(3-온-4-옥사도데실)-6-tert-뷰틸-페놀, 2-{5-클로로(2H)-벤조트라이아졸-2-일}-4-메틸-6-tert-뷰틸-페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-다이-tert-펜틸페놀, 2-{5-클로로(2H)-벤조트라이아졸-2-일}-4,6-다이-tert-뷰틸페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-tert-옥틸페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-메틸-6-n-도데실페놀, 메틸-3-{3-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-5-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐}프로피오네이트/폴리에틸렌글라이콜 300의 반응성 생물 등의 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제; 2-(4-페녹시-2-하이드록시-페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진, 2-(2-하이드록시-4-옥사-헥사데실록시)-4,6-다이(2,4-다이메틸-페닐)-1,3,5-트라이아진, 2-(2-하이드록시-4-옥사-헵타데실록시)-4,6-다이(2,4-다이메틸-페닐)-1,3,5-트라이아진, 2-(2-하이드록시-4-iso-옥틸옥시-페닐)-4,6-다이(2,4-다이메틸-페닐)-1,3,5-트라이아진, 상품명 티누빈 400(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 상품명 티누빈 405(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 상품명 티누빈 460(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 상품명 티누빈 479(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품) 등의 트라이아진계 자외선 흡수제; 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논 등의 벤조페논계 자외선 흡수제; 2,4-다이-tert-뷰틸페닐-3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시벤조에이트 등의 벤조에이트계 자외선 흡수제; 프로페인다이옥산-{(4-메톡시페닐)-메틸렌}-다이메틸에스터, 상품명 호스타빈 PR-25(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 호스타빈 B-CAP(클라리언트・저팬 주식회사 제품) 등의 프로페인다이옥산에스터계 자외선 흡수제; 2-에틸-2'-에톡시-옥사닐리드, 상품명 Sanduvor VSU(클라리언트・저팬 주식회사 제품) 등의 옥사닐리드계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다. 이들 자외선 흡수제 중에서도 트라이아진계 자외선 흡수제가 바람직한 경향에 있다.

[0299] <힌더드아민계 광 안정제>

[0300] 이용되는 힌더드아민계 광 안정제(Hindered Amin Light Stabilizers : HALS)는, 일반적으로 HALS라 약칭되고 있는 통상, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 골격을 갖는 화합물의 총칭이며, 분자량에 따라, 저분자량 HALS, 중분자량 HALS, 고분자량 HALS 및 반응형 HALS로 크게 나누어진다.

[0301] 이들 HALS로서는, 구체적으로는, 예컨대, 상품명 티누빈 111 FDL(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트(상품명 티누빈 123(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품)), 상품명 티누빈 144(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 상품명 티누빈 292(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 상품명 티누빈 765(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 상품명 티누빈 770(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌다이아민-2,4-비스[N-뷰틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노]-6-클로로-1,3,5-트라이아진 축합물(상품명 CHIMASSORB 119FL(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품)), 상품명 CHIMASSORB 2020FDL(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품), 호박산다이메틸-1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물(상품명 CHIMASSORB 622LD(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품)), 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}](상품명 CHIMASSORB 944FD(치바・스페셜리티・케미컬 주식회사 제품)), 상품명 Sanduvor 3050Liq.(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 Sanduvor 3052Liq.(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 Sanduvor 3058Liq.(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 Sanduvor 3051Powder.(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 Sanduvor 3070Powder.(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 VP Sanduvor PR-31(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 호스타빈 N20(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 호스타빈 N24(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 호스타빈 N30(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 호스타빈 N321(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 호스타빈 PR-31(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 호스타빈 845(클라리언트・저팬 주식회사 제품), 상품명 나일로스탭 S-EED(클라리언트・저팬 주식회사 제품) 등을 들 수 있다.

[0302] 자외선 흡수제 및 HALS의 첨가량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 통상, 상기 화합물(Ⅰ) 및 (Ⅱ), 임의의 (Ⅲ) 등의 중합성 모노머의 합계 100중량부에 대하여, 자외선 흡수제가 0.1~20중량부, 바람직하게는 0.5~10중량부, HALS가 0.1~10중량부, 바람직하게는 0.5~5중량부, 더욱 바람직하게는 1~3중량부의 범위로 첨가된다.

[0303] 자외선 흡수제의 양이 상기 범위 내 혹은 HALS의 양이 상기 범위의 조성물은, 얻어지는 공중합체의 내후성의 개량 효과가 크고, 또한 중합이 충분히 행해진다. 그러나, 자외선 흡수제의 양이 0.1중량부 미만, 혹은 HALS의 양이 0.1중량부 미만의 조성물은, 얻어지는 공중합체의 내후성의 개량 효과가 작아지는 경향이 있고, 한편, 자

외선 흡수제의 양이 20중량부를 넘는 경우, 혹은 HALS의 양이 10중량부를 넘는 경우는, 중합이 불충분한 경우가 있다.

[0304] 또한, 상기 조성물을 중합시키는 것에 있어서는, 필요에 따라 용매를 가할 수도 있다. 바람직하게 이용되는 용매로서는, 예컨대, 물, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올(IPA), n-뷰탄올, N,N'-다이메틸포름아마이드(DMF), 알콕시에탄올, 알콕시프로판올, 알킬렌글라이콜, 알킬렌글라이콜메틸에터, 글리세린 등의 알콜류, 물과 알콜류의 혼합물 등의 극성 용매를 들 수 있다.

[0305] 용매의 사용량은 특별히 제한은 없고, 경제성 등을 고려하여 적절히 그 사용량을 결정할 수 있다.

[0306] 또한, 상기 조성물의 중합 방법에 제한은 없고, 공지의 방법을 사용할 수 있다. 통상, 열 또는 방사선을 이용하여 중합시키지만, 양자를 병용할 수도 있다.

[0307] 상기 조성물의 중합 반응은 대기하에서 행할 수도 있지만, 질소 등의 불활성 가스 분위기하에서 행하는 것이 중합 시간을 단축시키는 점에서 바람직하다.

[0308] 열을 이용하는 경우, 통상, 해당 조성물에 유기 과산화물 등의 라디칼 발생제를 가하여 실온으로부터 300℃ 이하의 범위로 가열한다.

[0309] 방사선을 이용하는 경우, 이용하는 방사선으로서는, 파장 영역이 0.0001~800㎚ 범위의 에너지선을 들 수 있고, 예컨대, α선, β선, γ선, X선, 전자선, 자외선, 가시광 등으로서 분류되어 있고, 상기 조성물에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0310] 그들 중에서는 200~450㎚의 범위의 자외선이 바람직하고, 보다 바람직하게는 370~445㎚, 더욱 바람직하게는 370~430㎚, 특히 바람직하게는 370~400㎚의 범위로 출력 피크를 갖는 자외선을 이용한 경우, 중합시의 황변 및 열변형 등의 문제가 적고, 또한 자외선 흡수제를 첨가한 경우도 비교적 단시간에 중합을 완결할 수 있으므로 보다 바람직하다.

[0311] 본 발명의 단층막(공중합체)을 얻는 것에 있어서, 조성물에 자외선 흡수제 및 힌더드아민계 광 안정제를 첨가하고, 방사선을 이용하여 중합시키는 경우는, 370~430㎚역에 출력 피크를 갖는 방사선(자외선)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0312] 장치는 고가이지만, 0.01~0.002㎚의 범위의 전자선도, 단시간에 중합이 완결되므로 바람직하다.

[0313] 또한, 상기 조성물을 중합하여 얻어지는 친수성의 공중합체로 이루어지는 방담 재료, 방오 재료 및 대전 방지재, 예컨대, 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)이, 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30, 바람직하게는 2 : 1~1 : 20의 범위, 1 : 1~1 : 25의 범위 또는 1 : 1~1 : 15의 범위, 특히 바람직하게는 1 : 3~1 : 23의 범위에 있는 조성물에, 그들과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물(Ⅲ)을, 화합물(Ⅰ)과 화합물(Ⅱ)의 합계 몰수에 대하여 1~49몰%, 바람직하게는 1~30몰%, 보다 바람직하게는 3~20몰%의 범위로 가한 조성물을 중합시킴으로써, 친수성 공중합체의 단층막으로 이루어지는 방담 재료, 방오 재료, 대전 방지 재료, 및 적층체를 얻을 수 있다.

[0314] 본 발명의 적층체는, 전술한 단층막 및 후술하는 기재층으로 이루어지고, 해당 단층막이 적어도 기재층의 한 면에 형성되어 이루어진다.

[0315] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 본 발명의 단층막을 기재층에 배치하는 방법이다. 즉, 기재층의 적어도 한 면에, 상기 일반식 (1), (1-1-1) 및 (1-1-2)로 표시되는 화합물(Ⅰ)과 1분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(Ⅱ)을 몰비로 환산하여 15 : 1~1 : 30의 범위로 포함하는 조성물로 이루어지는 도포막을 형성하고, 이어서 해당 도포막을 공중합시켜, 얻어진 공중합체의 단층막 중의 설폰산기, 카복실기 및 인산기로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온성 친수기가, 해당 층의 표면에서의 음이온 농도(Sa)와 기재측의 심부에서의 음이온 농도(Da)의 음이온 농도비(Sa/Da)가 1.1 이상으로 분포하도록 제조된다. 이와 같이 제조된 적층체에 있어서의 단층막의 수접촉각은, 30° 이하, 바람직하게는 20° 이하, 보다 바람직하게는 10° 이하이다.

[0316] 또한, 본 발명의 방담 피막, 방오 피막 및 대전 방지 피막의 형성 방법에 제한은 없지만, 예컨대, 상기 조성물을 기재 표면에 도포한 후, 중합 경화시켜 기재 표면에 방담 피막, 방오 피막 및 대전 방지막을 형성시키는 방법을 들 수 있다.

[0317] 기재로서는, 예컨대, 유리, 실리카, 금속, 금속 산화물 등의 무기 재료, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 염화

바이닐 수지, 실리콘 수지, 종이, 펄프 등의 유기 재료, 및 이들 무기·유기 재료의 표면에 도장된 도료 경화물 등을 들 수 있다.

[0318] 이들 기재 표면은 필요에 따라 코로나 처리 등의 물리적 또는 화학적 처리를 실시하거나, 프라이머를 사용할 수도 있다. 상기 단층막, 방담 피막, 방오 피막 및 대전 방지 피막을, 상기 기재의 표면에 피복함으로써, 방담 피막, 방오 피막 및 대전 방지 피막으로 피복된 적층체를 얻을 수 있다.

[0319] 프라이머 처리는, 기재와의 접착성(밀착성)을 개량하기 위해, 그 표면을, 예컨대, 코로나 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리, 언더코팅 처리 등으로 표면 활성화 처리를 행하더라도 좋다. 예컨대, 코로나 처리, 오존 처리, 산소 가스, 혹은, 질소 가스 등을 이용한 저온 플라즈마 처리, 글로우 방전 처리, 화학 약품 등을 이용하여 처리하는 산화 처리, 혹은 이들 처리 대신에, 프라이머 코팅제, 언더코팅제, 앵커코팅제 등을 이용하여, 표면 활성화 처리하는 것이 바람직하다.

[0320] 이들 코팅제로서는, 예컨대, 폴리에스터계 수지, 폴리아마이드계 수지, 폴리우레탄계 수지, 에폭시 수지, 페놀계 수지, (메트)아크릴계 수지, 폴리아세트산바이닐계 수지, 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지 혹은 그 공중합체 내지 변성 수지, 셀룰로즈계 수지, 기타 등을 비히클의 주성분으로 하는 수지 조성물을 사용할 수 있다.

[0321] 이들 코팅제로서는, 용제형, 수성형 모두 사용 가능하지만, 변성 폴리올레핀계, 에틸바이닐알콜계, 폴리에틸렌이민계, 폴리뷰타다이엔계, 폴리우레탄계, 폴리에스터계 폴리우레탄 에멀션, 폴리염화바이닐 에멀션, 우레탄아크릴 에멀션, 실리콘아크릴 에멀션, 아세트산바이닐아크릴 에멀션, 아크릴 에멀션, 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체 라텍스, 아크릴나이트릴-뷰타다이엔 공중합체 라텍스, 메틸메타크릴레이트-뷰타다이엔 공중합체 라텍스, 클로로프렌 라텍스, 폴리뷰타다이엔 라텍스의 고무계 라텍스, 폴리아크릴산에스터 라텍스, 폴리염화바이닐리덴 라텍스, 폴리뷰타다이엔 라텍스, 혹은 이들 라텍스의 카복실산 변성물 혹은 디스퍼전이 바람직하다. 이들 코팅제의 도포법으로서는, 예컨대, 그라비아 코팅법, 리버스롤 코팅법, 나이프 코팅법, 키스 코팅법, 기타 등의 방법으로 도포할 수 있고, 그 도포량으로서는, 통상 건조 상태에서, 0.05g/㎡~5g/㎡이다. 또한, 이들 코팅제 중에서도 폴리우레탄계의 코팅제가 바람직하다.

[0322] 폴리우레탄계의 코팅제는, 주쇄 혹은 측쇄에 우레탄 결합을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것이 아니고, 예컨대, 주쇄 혹은 측쇄에 우레탄 결합을 갖는 것이 있고, 기타, 폴리에스터폴리올이나 폴리에터폴리올, 아크릴폴리올 등의 폴리올과 아이소사이아네이트기를 갖는 아이소사이아네이트 화합물을 반응시켜 우레탄 결합을 형성하는 것이 있다. 그 중에서도 축합계 폴리에스터폴리올, 락톤계 폴리에스터폴리올 등의 폴리에스터폴리올과 톨릴렌다이아이소사이아네이트, 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트, 자일렌다이아이소사이아네이트 등의 아이소사이아네이트 화합물을 혼합하여 얻어지는 폴리우레탄계의 코팅제가, 밀착성에 우수하므로 바람직하다.

[0323] 폴리올 화합물과 아이소사이아네이트 화합물을 혼합하는 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 또한 배합비도 특별히 제한되지 않지만, 아이소사이아네이트 화합물이 지나치게 적으면 경화 불량을 야기하는 경우가 있으므로 폴리올 화합물의 OH기와 아이소사이아네이트 화합물의 NCO기가 당량 환산으로 2/1~1/40의 범위인 것이 바람직하다.

[0324] 본 발명에 있어서의 기재층은, 상기한 바와 같이 표면 활성화 처리된 기재를 포함하더라도 좋다.

[0325] 또한, 기재가 필름인 경우에는, 예컨대, 본 발명의 조성물을 적층(코팅)하지 않는 면에, 후술하는 점착층을 마련할 수도 있고, 또한 점착층의 표면에 박리 필름을 마련할 수도 있다. 기재 필름의 다른 한 면에 점착층을 적층해 놓으면, 적층 필름을 방담 필름 및 방오 필름으로서, 유리, 욕실 등의 거울, 디스플레이, 텔레비전 등의 표시 재료 표면, 간판, 광고, 안내판 등의 안내판, 철도, 도로 등의 표식, 건물의 외벽, 창문 유리 등에 용이하게 첨부할 수 있다.

[0326] 점착층에 이용하는 점착제는 특별히 제한은 없고, 공지의 점착제를 이용할 수 있다. 점착제로서는, 예컨대, 아크릴계 점착제, 고무계 점착제, 바이닐에터폴리머계 점착제나 실리콘 점착제 등을 들 수 있다. 점착층의 두께는 통상 2~50㎛, 바람직하게는 5~30㎛의 범위이다.

[0327] 또한, 산소에 의한 중합 저해를 회피할 목적으로, 본 발명의 조성물을 기재에 도포하고, 필요에 따라 건조를 행한 후, 해당 도포층을 피복재(필름 등)로 피복하여 방사선을 조사하여 중합할 수도 있다. 피복재로 해당 도포층을 피복할 때에는, 해당 도포층과 피복재 사이에 공기(산소)를 포함하지 않도록 밀착하는 것이 바람직하다. 산소를 차단함으로써, 예컨대, (광) 중합 개시제의 양 및 방사선 조사량을 줄이는 경우가 있다.

[0328] 또한, 본 발명의 단층막 및 해당 단층막을 적층한 적층체는, 상기에서 사용한 피복재를 단층막 및 단층막을 적층한 적층체에 적층해 놓을 수도 있다. 피복재를 적층해 놓으면, 단층막 및 단층막을 적층한 적층체를 수송, 보관, 진열 등을 할 때에, 단층막이 상하거나, 더러워지거나 하는 것을 막을 수 있다.

[0329] 피복재로서는, 산소가 차단된다면 어떠한 재료 및 형태라도 상관없지만, 조작성의 면에서 필름이 바람직하고, 그들 필름 중에서도 방사선 중합이 용이한 투명 필름이 바람직하다. 필름의 두께는 통상 3～200㎛의 범위이며, 그들 중에서도 5～100㎛가 바람직하고, 10～50㎛이면 보다 바람직하다.

[0330] 피복재로서 바람직하게 이용되는 필름의 재질로서는, 예컨대, 폴리바이닐알콜(PVA), 에틸렌・바이닐알콜 공중합체 등의 바이닐알콜계 중합체, 폴리아크릴아마이드, 폴리아이소프로필아크릴아마이드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리스타이렌(PS), 2축 연신 폴리프로필렌(OPP)을 들 수 있다.

[0331] <건조 방법>

[0332] 용제를 포함하는 조성물을 중합하여 본 발명의 단층막을 형성시키는 경우, 중합을 행하기 전에, 용제의 건조를 충분히 행하는 것이 바람직하다. 용제의 건조가 불충분한 경우, 얻어지는 단층막의 구조가 불완전하게 되어, 친수성이 저하하는 경우가 있어 바람직하지 못하다. 또한 기재와의 밀착성도 저하하는 경향이 있다. 따라서 경화 직전의 잔존 용제의 양으로서는 10% 이하가 바람직하고, 5% 이하이면 보다 바람직하고, 1% 이하이면 더 바람직하다.

[0333] 건조 온도는 적시 결정할 수 있지만, 통상 실온～200℃의 범위, 바람직하게는 30～150℃의 범위, 더욱 바람직하게는 40～100℃의 범위를 들 수 있다.

[0334] 건조 시간도 마찬가지로 적시 결정할 수 있지만, 생산성을 고려한 경우, 단시간인 쪽이 바람직한 경향에 있다. 예컨대, 5분 이하, 바람직하게는 3분 이하, 더욱 바람직하게는 2분 이하를 들 수 있다.

[0335] 분위기는 대기하이더라도 질소하 등의 불활성 가스하이더라도 상관없지만, 습도가 낮은 쪽이 바람직한 경향에 있다. 구체적으로는, 습도는 70% 이하가 바람직하고, 60% 이하이면 보다 바람직하고, 55% 이하이면 보다 바람직하다.

[0336] 건조시의 압력은 특별히 한정되지 않지만, 상압 또는 감압이 비교적 바람직하다. 미(微)가압이라도 상관없다.

[0337] 극성 용제로서 바람직한 용제는, 하기 계산식에 의해 계산된 용해 파라미터 σ가, 9.5 이상인 용제가 바람직하다. 9.4 이하의 용제를 대량으로 이용하여 도포막을 형성시킨 경우, 얻어지는 본 발명의 단층막의 구조가 불완전해지기 쉽고, 친수성이 저하하는 경향이 있으므로 바람직하지 못하다.

[0338] 용해 파라미터 σ가, 9.5 이상인 용제로서는, 예컨대, 메탄올, 에탄올, IPA(아이소프로판올), n-뷰탄올, 메톡시에탄올, DMF(N,N'-다이메틸포름아마이드) 등을 들 수 있다.

[0339] 용해 파라미터 σ의 계산식

[0340] 1) 1mol당 증발 잠열 Hb=21*(273+Tb) (단위 : cal/mol), Tb : 비점(℃)

[0341] 2) 25℃에서의 1mol당 증발 잠열 H25=Hb*[1+0.175*(Tb-25)/100] (단위 : cal/mol), Tb : 비점(℃)

[0342] 3) 분자간 결합 에너지 E=H25-596 (단위 : cal/mol)

[0343] 4) 용제 1mℓ(㎤)당 분자간 결합 에너지 E1=E*D/MW (단위 : cal/㎤), D : 밀도(g/㎤), MW : 분자량

[0344] 5) 용해 파라미터 $\sigma=(E1)^{1/2}$ (단위 : cal/㎤)

[0345] 또한 본 발명의 공중합체를 얻는 것에 있어서, 각종 첨가제로서, 상기에 든 것 이외에, 예컨대, 기계적 및 열적 강도를 향상시키거나 광 응답성 및 살균성 등을 부여할 목적 등으로, 실리카, 산화타이타늄, 그 밖의 금속 및 금속 산화물 등을 첨가하거나, 수지의 굴절률을 향상시키기 위한 공중합 성분으로서 유황 원자를 갖는 중합성 화합물을 첨가하거나, 살균・항균성을 부여하기 위해, 은, 리튬 등의 금속염, 요오드 및 아이오도늄염 등을 상기 조성물에 첨가할 수 있다.

[0346] 각종 첨가제의 첨가량은, 경우에 따라 다르므로 한정할 수 없지만, 중합성 화합물(화합물(Ⅰ)+(Ⅱ) 또는 (Ⅰ)+(Ⅱ)+(Ⅲ))의 합계량에 대하여 통상 0.01～200wt%의 범위, 바람직하게는 0.1～100wt%의 범위를 들 수 있다.

[0347] 또한, 상기한 조성물을 여러 가지의 형상의 주형 내에서 중합시킴으로써, 여러 가지의 형상의 성형체를 얻을 수도 있다.

[0348] 본 발명에 있어서, 친수성의 공중합체로 이루어지는 단층막, 방담 재료, 방오 재료, 대전 방지 재료 및 적층체는, 예컨대, 차량 및 차량 재료, 선박 및 선박 재료, 항공기 및 항공기 재료, 건축물 및 건축 재료, 차량, 선박, 항공기 및 건축물 등의 창문, 거울, 외벽, 외장, 바디, 휠, 내벽, 내장, 바닥, 가구 및 가구 재료, 의복, 천, 섬유, 목욕탕 및 부엌용 재료, 환기선, 배관, 배선, 전화 제품 및 그 재료, 디스플레이 및 그 재료, 광학 필름, 광 디스크, 안경, 콘택트렌즈, 고글 등의 광학 물품, 램프 및 라이트 등의 조명 물품 및 그 재료, 열 교환기 등의 냉각핀, 포토레지스트 및 잉크젯 기록판 등의 기록 인쇄 재료, 화장품 용기 및 그 재료, 반사 필름, 반사판 등의 반사 재료, 고속도로 등에 설치되는 차음판, 디스플레이 재료, 인쇄 또는 인자용 프라이머, 기타 프라이머, 플랫패널, 터치패널, 시트, 필름, 테이프, 투명 수지, 및 유리 등의 투명 재료에 피복하여, 친수성, 방담성, 및 방오성을 부여할 수 있다. 또한 결로 방지성을 부여하거나, 대전 방지성을 부여하거나 할 수도 있다.

실 시 예

[0349] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에만 한정되는 것이 아니다. 또, 본 발명에 있어서 피막의 물성 평가는 하기와 같이 하여 행했다.

[0350] <수접촉각의 측정>

[0351] 수접촉각의 측정은, 교와계면과학사 제품 CA-V형을 이용하여, 실온(25℃)에서, 성막 후의 수접촉각, 수도물로 유수 세정하여 건조 후의 수접촉각, 또한 수도물로 물을 흐르게 하면서 킴와이프(와이퍼 S-200, 주식회사 크레시아 제품)로 문질러 씻어 건조 후의 수접촉각을, 각각 세 곳씩 순차적으로 측정하여, 평균치를 기재했다.

[0352] <방오성(셀프 클리닝) 시험>

[0353] 외기 소수성 물질의 유사 물질로서, 모터오일(신니폰세키유, API SL 10W-30) 80.0g과 분말 활성탄(와코준야쿠, 시약특급) 10.0g으로 이루어지는 혼합물(이후, 「오염 물질」이라고 약기함)을 조제했다. 이 오염 물질을 시험체의 표면에 약 2㎖ 적하하여, 오염 물질을 시험체 표면에 확대한 후, 160㎖/sec의 샤워수(분출 압력 1.2Kgf/㎠)를 10초간 뿌려, 육안으로 오염 상태를 판정했다.

[0354] ・시험 시트 표면에 오염 물질의 부착이 거의 없게 된 경우를 (○)

[0355] ・약간 부착되어 남아 있었던 경우를 (△)

[0356] ・분명히 부착되어 남아 있었던 경우를 (×)

[0357] 로 했다.

[0358] <방담성 시험>

[0359] 도 1에 나타내는 바와 같이, 히터(3)로 85℃로 컨트롤된 열수 욕조(2)상에, 공간(4)을 사이에 두고 코팅면을 하향으로 하여 시험체(1)를 놓고, 흐려지는지 흐려지지 않는지를 육안으로 관찰했다. 평가는,

[0360] ・3분간 이상 흐려지지 않았던 경우를 ○

[0361] ・3분간 미만에 흐려진 경우를 ×

[0362] 로 했다.

[0363] [실시예 1]

[0364] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 3-설포닐프로필-아크릴레이트・칼륨염・(이후 「SPA-K」라고 약기함) 11.6g(0.05몰)과 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 2,6,10-트라이하이드록시-4,8-다이옥사운데칸-1,11-다이아크릴레이트(이후 「80-MFA」라고 약기함) 87.09g(0.25몰)과 다이펜타에리트리톨펜타아크릴레이트(이후 「A-9530」이라고 약기함) 78.7g(0.15몰)으로 이루어지는 혼합물에, 중합 개시제로서 이르가큐어 500(치바・스페셜리티・케미컬사 제품) 5.3g(3.0wt%), 증가감제로서 이르가큐어 819(치바・스페셜리티・케미컬사 제품) 0.9g(0.5wt%), 용제로서 메탄올 184g(고형분 50wt%)을 가하여 혼합 용해하여 조성물을 조제했다.

[0365] 두께 2㎜의 폴리카보네이트제 시트(이후, 「PC 시트」라고 약기함. 수접촉각 87°)의 표면에, 상기 조성물을 바 코터로 도포하여, 건조기로 건조 후, 강도 6600㎽/㎠의 자외선(무전극 방전 램프·D 밸브, 퓨전 UV 시스템즈·저팬 주식회사, 320-390㎚)을 조사하여 경화시켜, PC 시트상에 수지제의 두께 2㎛의 피막을 형성시켰다.

[0366] 얻어진 피막은 투명하고, 표면 경도는 HB, 수접촉각은 5° , 바둑판눈 박리 시험에서는 전혀 박리하지 않고(100/100), 강고히 밀착하고 있었다. 또한 방담성 시험에서는 3분 이상 흐려지지 않고(○), 방오성 시험에서는 오염 물질의 부착이 거의 없었다(○). 결과를 표 1에 게재한다.

[0367] [실시예 2~5및 비교 참고예 1]

[0368] 배합비를 변경하여 실시예 1과 같이 시험했다. 결과를 표 1에 게재한다.

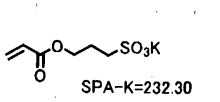
표 1

[0369]

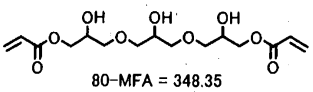
	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		A/B 몰비	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수						
실시예1	SPA-K	0.050	80-MFA A-9530	0.250 0.150	1/8	5	H	○ (100/100)	○	○
실시예2	〃	〃	〃	0.350 0.250	1/12	5	HB	○ (100/100)	○	○
실시예3	〃	〃	〃	0.400 0.350	1/15	5	HB	○ (100/100)	○	○
실시예4	〃	〃	〃	0.500 0.400	1/18	6	HB	○ (100/100)	○	○
실시예5	〃	〃	〃	0.500 0.500	1/20	5	HB	○ (100/100)	○	○
비교참고예 1	〃	〃	〃	0.900 0.900	1/36	62	B	○ (100/100)	×	×

화학식 54

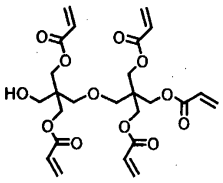
[0370]



SPA-K=232.30



80-MFA = 348.35



A-9530 = 524.51

[0371] [실시예 7~8]

[0372] (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과 배합비를 변경하여, 실시예 1과 같이 시험했다. 결과를 표 2에 게재한다.

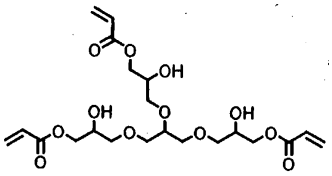
표 2

[0373]

	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		A/B 몰비	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수						
실시예 7	SPA-K	0.050	EA-5721 A-9530	0.300 0.300	1/12	7	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 8	〃	〃	〃	0.350 0.250	1/12	13	HB	○ (100/100)	○	○

화학식 55

[0374] (실시예 7~8의 화합물)



EA-5721 = 476.47

[0375]

[0376] [실시예 9]

[0377] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 2-설포닐에틸-아크릴레이트·나트륨염(이후 「SEA-Na」라고 약기함) 10.1g(0.05몰)과 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 80-MFA 52.3g(0.15몰)으로 이루어지는 혼합물에, 중합 개시제로서 에사큐어 KTO/46(람베르티사 제품) 1.9g(3wt%), 증가감제로서 이르가큐어 819(치바·스페셜리티·케미컬사 제품) 0.3g(0.5wt%), 용제로서 메톡시에탄올 363g(고형분 15wt%)을 가하여 얻어진 조성물을, 실시예 1과 같이 도포하여 자외선을 조사했다. PC 시트상에 수지제의 피막이 형성된 적층체를, 120℃로 2시간의 가열 처리를 행했다.

[0378] 결과를 표 3에 게재한다.

[0379] [실시예 10~13]

[0380] SEA-Na를 변경하여, 실시예 9와 같이 시험했다. 결과를 표 3에 게재한다.

[0381] [비교예 1]

[0382] SEA-Na를 사용하지 않고서, 실시예 9와 같이 시험했다. 결과를 표 3에 게재한다.

표 3

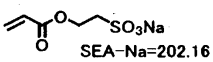
[0383]

실시예 비교예	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		A/B 몰비	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수						
실시예 9	SEA-Na	0.05	80-MFA	0.15	1/3	20°	2H	○ (100/100)	○	×
실시예 10	SPA-Na	0.05	80-MFA	0.15	1/3	18°	H	○ (100/100)	○	×
실시예 11	SPA-K	0.05	80-MFA	0.15	1/3	12°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 12	SPMA-K	0.05	80-MFA	0.15	1/3	14°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 13	SPA-Rb	0.05	80-MFA	0.15	1/3	18°	H	○ (100/100)	○	×
비교예 1	—	—	80-MFA	0.15	0/3	59°	HB	○ (100/100)	×	×

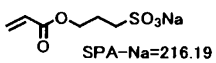
화학식 56

[0384] (실시예 9의 화합물) (실시예 10의 화합물)

[0385]



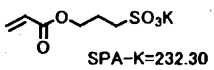
SEA-Na=202.16



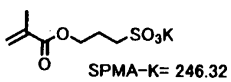
SPA-Na=216.19

[0386] (실시예 11의 화합물) (실시예 12의 화합물)

[0387]



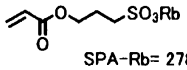
SPA-K=232.30



SPMA-K= 246.32

[0388] (실시예 13의 화합물)

[0389]



SPA-Rb= 278.67

[0390] [실시예 14]

[0391] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 11.6g(0.05몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 80MFA 17.4g(0.05몰) 및 펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(이후 「PE-3A」라고 약기함) 14.9g(0.05몰)으로 이루어지는 혼합물로부터, 실시예 9와 같이 조성물을 조제하여 시험했다. 결과를 표 4에 게재한다.

[0392] [실시예 15~26, 비교예 2~11]

[0393] SPA-K와 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과의 배합비를 변경하고, 또한 SPA-K를 별도의 화합물로 변경하여, 실시예 14와 같이 시험을 행했다. 결과를 표 4에 게재한다.

표 4a

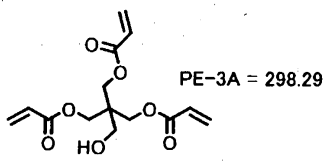
[0394]

실시예 비교예	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		A/B 몰비	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수						
실시예 14	SPA-K	0.050	80-MFA PE-3A	0.050 0.050	1/2	5°	2H	○ (100/100)	○	○
실시예 15	〃	〃	〃	0.050 0.010	1/3	4°	2H	○ (100/100)	○	○
실시예 16	〃	〃	〃	0.150 0.100	1/5	4°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 17	〃	〃	〃	0.250 0.150	1/8	5°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 18	〃	〃	〃	0.150 0.350	1/10	7°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 19	〃	〃	〃	0.150 0.500	1/13	9°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 20	SEA-Na	0.050	80-MFA PE-3A	0.150 0.100	1/5	6°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 21	SPA-Na	0.050	〃	〃	〃	5°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 22	SPMA-Na	0.050	〃	〃	〃	11°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 23	SPMA-K	0.050	〃	〃	〃	5°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 24	SPA-Rb	0.050	〃	〃	〃	4°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 25	SPA-1/2Ca	0.050	〃	〃	〃	18°	H	○ (100/100)	○	×
실시예 26	SPA-1/2Mg	0.050	〃	〃	〃	16°	H	○ (100/100)	○	×

화학식 57

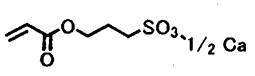
[0395] (실시예 14~24의 화합물)

[0396]

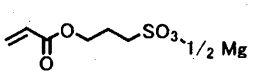


[0397] (실시예 25의 화합물) (실시예 26의 화합물)

[0398]



SPA-1/2Ca=213.06



SPA-1/2Mg=205.17

표 4b

[0399]

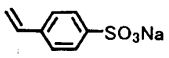
비교예 2	바이닐설폰산나트륨	0.050	〃	〃	〃	56°	H		×	×
비교예 3	4-스타이렌설폰산나트륨	0.050	〃	〃	〃	30°	2H		△	×
비교예 4	AMPS	0.050	〃	〃	〃	59°	HB		×	×
비교예 5	AMPS-K	0.050	〃	〃	〃	47°	HB		×	×
비교예 6	DM-HCl	0.050	〃	〃	〃	58°	HB		×	×
비교예 7	아크릴산	0.050	〃	〃	〃	52°	B		×	×
비교예 8	아크릴산칼륨	0.050	〃	〃	〃	44°	H		×	×
비교예 9	메타크릴산칼륨	0.050	〃	〃	〃	53°	H		×	×
비교예 10	HEA	0.050	〃	〃	〃	58°	HB		×	×
비교예 11	DHPM	0.050	〃	〃	〃	57°	HB		×	×
비교예 12	–	–	80-MFA PE-3A	0.150 0.100	0/5	59°	H	○ (100/100)	×	×

화학식 58

[0400] (비교예 2의 화합물) (비교예 3의 화합물)



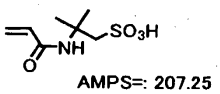
바이닐설폰산나트륨 = 130.10



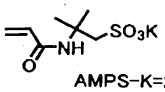
4-스타이렌설폰산나트륨= 206.19

[0401]

[0402] (비교예 4의 화합물) (비교예 5의 화합물)



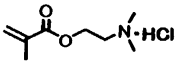
AMPS=: 207.25



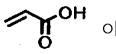
AMPS-K=245.34

[0403]

[0404] (비교예 6의 화합물) (비교예 7의 화합물)



DM-HCl= 207.70



아크릴산=72.06

[0405]

[0406] (비교예 8의 화합물) (비교예 9의 화합물)



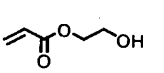
아크릴산칼륨=110.15



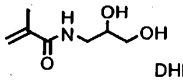
메타크릴산칼륨= 124.18

[0407]

[0408] (비교예 10의 화합물) (비교예 11의 화합물)



HEA=116.12



DHPM=159.18

[0409]

[0410] [실시예 27]

[0411] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 11.6g(0.05몰)과 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 노나에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트(이후 「9G」라고 약기함) 80.4g(0.15몰)으로 이루어지는 혼합물로부터, 실시예 9와 같이 조성물을 조제하여 시험했다.

[0412] 결과를 표 5에 게재한다.

[0413] [실시예 28~45]

[0414] (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물을 변경하여, 실시예 27과 같이 시험을 행했다. 결과를 표 5에 게재한다.

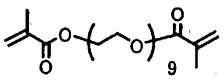
표 5

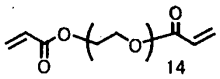
[0415]

실시예 비교예	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		A/B 몰비	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수						
실시예 27	SPA-K	0.050	9G	0.150	1/3	20°	H	○ (100/100)	○	×
실시예 28	SPA-K	0.050	A-600	0.050	1/3	18°	HB	○ (100/100)	○	×
실시예 29	SPA-K	0.050	701A	0.150	1/3	5°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 30	SPA-K	0.050	80-MFA	0.050	1/1	10°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 31	SPA-K	0.050	〃	0.100	1/2	10°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 32	SPA-K	0.050	〃	0.200	1/4	14°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 33	SPA-K	0.050	R-604	0.150	1/3	20°	HB	○ (100/100)	○	×
실시예 34	SPA-K	0.050	MES-A	0.150	1/3	18°	HB	○ (100/100)	○	×
실시예 35	SPA-K	0.050	A-BPE-4	0.150	1/3	17°	HB	○ (100/100)	○	×
실시예 36	SPA-K	0.050	A-BPEF	0.150	1/3	8°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 37	SPA-K	0.050	A-GLY-3E	0.150	1/3	7°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 38	SPA-K	0.050	PE-3A	0.150	1/3	5°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 39	SPA-K	0.150	EA-5721	0.150	1/3	16°	H	○ (100/100)	○	×
실시예 40	SPA-K	0.050	A-9300	0.150	1/3	5°	B	○ (100/100)	○	○
실시예 41	SPA-K	0.050	DPE-6A	0.150	1/3	6°	B	○ (100/100)	○	○
실시예 42	SPA-K	0.050	A-9530	0.150	1/3	5°	2H	○ (100/100)	○	○
실시예 43	SPA-K	0.050	EA-7420	0.0033	15/1	10°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 44	SPA-K	〃	〃	0.0071	7/1	7°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 45	SPA-K	〃	〃	0.025	2/1	7°	HB	○ (100/100)	○	○

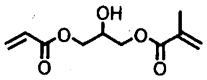
화학식 59

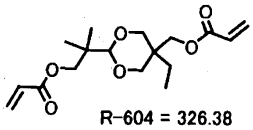
[0416] (실시예 27의 화합물) (실시예 28의 화합물)

[0417] 
9G = 536

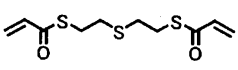

A-600 = 708

[0418] (실시예 29의 화합물) (실시예 33의 화합물)

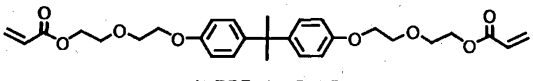
[0419] 
701A = 214.22


R-604 = 326.38

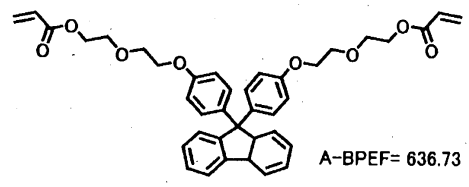
[0420] (실시예 34의 화합물)

[0421] 
MES-A = 262.41

[0422] (실시예 35의 화합물)

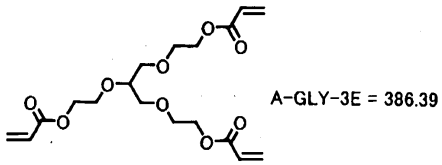
[0423] 
A-BPE-4 = 512.59

[0424] (실시예 36의 화합물)



[0425]

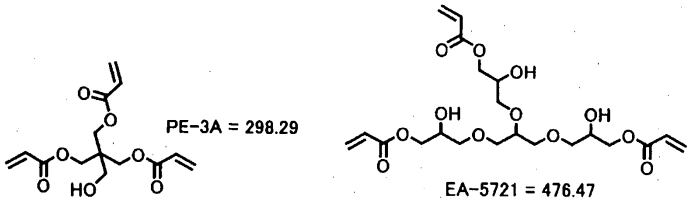
[0426] (실시예 37의 화합물)



[0427]

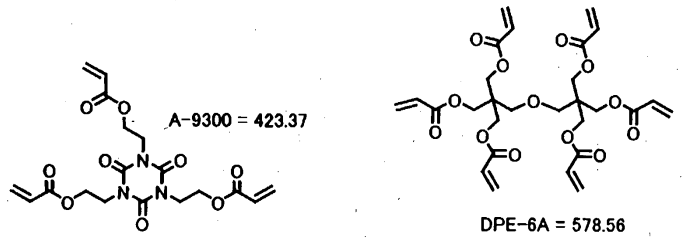
화학식 60

[0428] (실시예 38의 화합물) (실시예 39의 화합물)



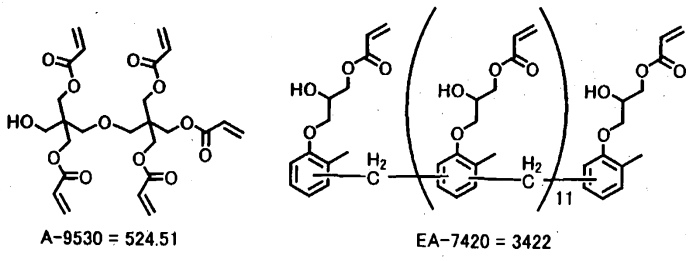
[0429]

[0430] (실시예 40의 화합물) (실시예 41의 화합물)



[0431]

[0432] (실시예 42의 화합물) (실시예 43~45의 화합물)



[0433]

[0434] [실시예 46~66]

[0435] (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물을 2종 이용하여, 실시예 27과 같이 시험을 행했다. 결과를 표 6에 게재한다.

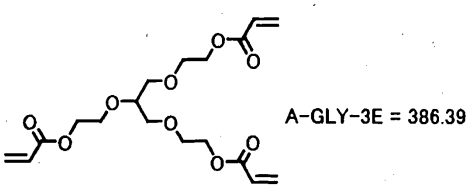
표 6a

실시예 비교예	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		A/B 몰비	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수						
실시예 46	SPA-K	0.05	PE-3A EA-7420	0.15 0.025	1/3.5	4°	B	○ (100/100)	○	○
실시예 47	SPA-K	0.05	A-GLY-3E EA-7420	0.15 0.025	1/3.5	5°	B	○ (100/100)	○	○
실시예 48	SPA-K	0.05	A-9300 EA-7420	0.15 0.025	1/3.5	5°	B	○ (100/100)	○	○
실시예 49	SPA-K	0.05	80-MFA 701A	0.15 0.15	1/6	4°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 50	SPA-K	0.05	PE-3A 701A	0.15 0.15	1/6	6°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 51	SPA-K	0.05	80-MFA A-GLY-3E	0.15 0.15	1/6	5°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 52	SPA-K	0.05	80-MFA A-9300	0.15 0.15	1/6	6°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 53	SPA-K	0.05	80-MFA A-9530	0.20 0.10	1/6	5°	2H	○ (100/100)	○	○
실시예 54	SPA-K	0.05	EA-5721 A-9530	0.15 0.15	1/6	13°	2H	○ (100/100)	○	○
실시예 55	SPA-K	0.05	EA-5721 A-GLY-3E	0.15 0.15	1/6	8°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 56	SPA-K	0.05	EA-5721 A-9300	0.15 0.15	1/6	6°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 57	SPA-K	0.05	A-9530 701A	0.15 0.15	1/6	5°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 58	SPA-K	0.05	701A A-GLY-3E	0.15 0.15	1/6	5°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 59	SPA-K	0.05	701A A-9300	0.15 0.15	1/6	5°	H	○ (100/100)	○	○

[0436]

화학식 61

[0437] (실시예 47의 화합물)



[0438]

표 6b

실시예 60	SPA-K	0.05	80-MFA PE-3A EA-7420	0.15 0.10 0.004	1/5.1	4°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 61	SPA-K	0.05	80-MFA PE-3A 701A	0.15 0.05 0.15	1/7	4°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 62	〃	〃	〃	0.15 0.05 0.20	1/8	4°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 63	〃	〃	〃	0.15 0.10 0.15	1/8	5°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 64	〃	〃	〃	0.15 0.10 0.20	1/9	4°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 65	〃	〃	〃	0.15 0.15 0.15	1/9	4°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 66	〃	〃	〃	0.15 0.15 0.20	1/10	4°	HB	○ (100/100)	○	○

[0439]

[0440] [실시예 67]

[0441] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 11.6g(0.05몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 PE-3A 29.8g(0.10몰), 및 일반식 (1)로 표시되는 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물로서 하이드록시에틸아크릴레이트(이후 「HEA」라고 약기함) 5.8g(0.05몰)을 이용하여, 실시예 9와 같이 조성물을 조제하여 시험했다. 결과를 표 7에 게재한다.

[0442] [실시예 68~71]

[0443] 배합비와 일반식 (1)로 표시되는 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과는 화학 구조가 다른

중합성 화합물을 변경하여, 실시예 67과 같이 시험을 행했다. 결과를 표 7에 게재한다.

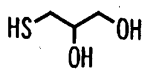
표 7

[0444]

실시예 비교예	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		C A 및 B 이외의 중합성 화합물 또는 첨가제		C의 배합량		몰비	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수	약호	몰수	몰%	중량%	A/B/C					
실시예 67	SPA-K	0.050	PE-3A	0.100	HEA	0.050	25	12	1/2/1	8°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 68	SPA-K	0.050	80-MFA A-9530	0.250 0.150	〃	0.160	25	9.5	1/8/3.2	5°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 69	SPA-K	0.050	80-MFA A-9530	0.250 0.150	TG	0.170	27	9.4	1/5/3.4	9°	HB	○ (100/100)	○	○
실시예 70	SPA-K	0.060	701A	0.180	HDI	0.030	11	9.1	1/3/0.5	9°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 71	SPA-K	0.060	701A	0.180	GM	0.030	11	7.8	1/3/0.5	7°	H	○ (100/100)	○	○

화학식 62

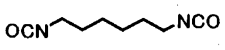
[0445] (실시예 69의 화합물)



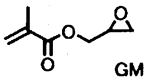
TG=108.16

[0446]

[0447] (실시예 70의 화합물) (실시예 71의 화합물)



HDI = 168.19



GM = 142.15

[0448]

[0449] [실시예 72~76]

[0450] (커버 필름법에 의한 시험)

[0451] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 11.6g(0.05몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 80-MFA 52.3g(0.15몰)으로 이루어지는 혼합물에, 중합 개시제로서 이르가큐어 500(치바·스페셜리티·케미컬사 제품) 1.9g(3wt%), 중합 촉진제로서 N,N-다이메틸아미노-에틸-메타크릴레이트 3.2g(5wt%), 증가감제로서 이르가큐어 819(치바·스페셜리티·케미컬사 제품) 0.3g(0.5wt%), 용제로서 메탄올 277.2g(고형분 20wt%)을 가하여 혼합하여, 조성물을 조제했다.

[0452] 두께 2㎜의 PC 시트(수접촉각 87°, 표면 연필 경도 B)에, 직접 상기 조성물을 바 코터로 도포하여, 드러이어로 건조했다.

[0453] 얻어진 도포면에 표 9에 나타내는 피복용 필름을 공기가 들어가지 않도록 접합하고, 접합한 필름측으로부터, 강도 6600㎽/㎠의 자외선(무전극 방전 램프·D 밸브, 퓨전 UV 시스템즈·저팬 주식회사, 320-390㎚)을 조사하여 PC 시트상에 수지제의 피막을 형성시키고, 적층 필름을 박리하여 120℃에서 2시간의 가열 처리를 행했다.

[0454] 결과를 표 8에 게재한다.

표 8

실시예 비교예	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		몰비	라미네이트 필름		코팅막의 수접촉각 (평균)	연필 경도
	약호	몰수	약호	몰수	A/B	종류	*수접촉각		
실시예 72	SPA-K	0.050	80-MFA	0.150	1/3	없음	—	12°	H
실시예 73	〃	〃	〃	〃	〃	1)A-OP BH	21°	31°	H
실시예 74	〃	〃	〃	〃	〃	2)PVA	39°	32°	H
실시예 75	〃	〃	〃	〃	〃	3)PET	64°	23°	H
실시예 76	〃	〃	〃	〃	〃	4)OPP	104°	81°	H

*커버면의 수접촉각을 3점 측정하여 평균치를 기재했다
1)폴리바이닐알콜 적층 2축 연신 폴리프로필렌 필름, 도세로(주) 제품. 상품명 A-OP BH
2)폴리바이닐알콜 필름
3)폴리에틸렌테레프탈레이트 필름
4)2축 연신 폴리프로필렌 필름

[0455]

[0456] [실시예 77~80]

[0457] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 11.6g(0.05몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 80-MFA 52.3g(0.15몰) 및 PE-3A 29.8g(0.10몰)으로 이루어지는 혼합물에, 중합 개시제로서 에사큐어 KTO/46(람베르티사 제품) 2.8g(3wt%), 용제로서 메톡시에탄올 237.2g(고형분 30wt%)을 가하여 혼합하여, 조성물을 조제했다. 얻어진 조성물을, 표 9에 게재한 기재 표면에 실시예 9와 같이 코팅하여 시험했다.

[0458] 결과를 표 9에 게재한다.

[0459] [실시예 81]

[0460] (유리에의 코팅)

[0461] 유리를 실란 커플링제로 처리하여, 실시예 77과 같이 시험했다. 결과를 표 9에 게재한다.

표 9

실시예 비교예	기재의 종류	프라이머	수접촉각 (평균)	연필 경도	바둑판눈 박리	방오성	방담성
실시예 77	1)PC	미사용	5°	H	○ (100/100)	○	○
실시예 78	2)PMMA	미사용	5°	2H	○ (100/100)	○	○
실시예 79	3)PET-1	미사용	5°	3H	○ (100/100)	○	○
실시예 80	4)PET-2	미사용	5°	3H	○ (100/100)	○	○
실시예 81	5)유리	사용	5°	6H	○ (100/100)	○	○

1) 폴리카보네이트 시트(두께 5 mm)
2) 폴리메틸메타크릴레이트 시트(두께 5 mm)
3) 이면에 접착층과 보호 필름을 갖고 표면이 코로나 처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (두께 250 μm)
4) 이접착성 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께 100 μm)
5) 실레인커플링제로 처리된 유리(두께 3 mm)

[0462]

[0463] [비교예 13]

[0464] (참고; 일본 특허 공개 평 11-120305 호 공보)

[0465] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 설포에틸아크릴레이트·나트륨염(「SEA-Na」라고 약기함) 30.0g(0.15몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 상품명 「NK 올리고 UA-W2A」(신나카무라 화학공업사 제품, 분자량 4200) 70.0g(0.017몰)으로 이루어지는 혼합물로부터, 실시예 9와 같이 조성물을 조제하여 시험했다.

[0466] 결과를 표 10에 게재한다.

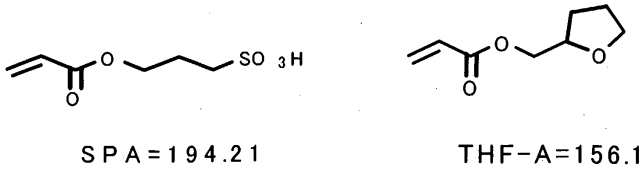
[0467] [비교예 14]

[0468] (참고; 일본 특허 공개 평 08-325524 호 공보)

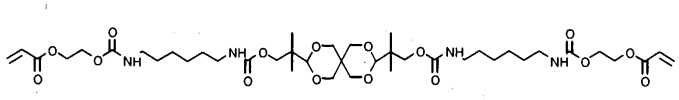
[0469] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 설포프로필아크릴레이트(이후 「SPA」라고 약기함) 30.0g(0.15몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 트라이메틸올프로페인트라이아크릴레이트(「A-TMPT」라고 약기함) 30.0g(0.10몰), 및 스피로글라이콜헥사메틸렌다이아이소사이아네이트다이아크릴레이트(「SUA」라고 약기함) 20.0g(0.023몰), 또한 일반식 (1)로 표시되는 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물로서 테트라하이드로퍼퓨릴아크릴레이트(「THF-A」라고 약기함) 20.0g(0.13몰)으로 이루어지는 혼합물로부터, 실시예 9와 같이 조성물을 조제하여 시험했다.

[0470] 결과를 표 10에 게재한다.

[0471] (비교예 14의 화합물)

[0472] 

SPA=194.21 THF-A=156.18

[0473] 

SUA = 865.1

[0474] [비교예 15]

[0475] (참고; 일본 특허 공개 소 53-010636 호 공보)

[0476] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA 21.6g(0.11몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 비스(메타크릴로일옥시에틸)인산(「P-2M」이라고 약기함) 50.0g(0.16몰), 또한 일반식 (1)로 표시되는 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물로서 상품명 에피코트 1004(저팬 에폭시 레진사 제품, 비스페놀A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 902g/ep) 30.0g(0.03eq)으로 이루어지는 혼합물에, 구리 분말을 1.0g(1wt%), t-뷰틸퍼옥시-3,5,5-트라이메틸헥소에이트(가야쿠아쿠조사 제품, 상품명 「트리고녹스 42」) 0.2g(0.2wt%), 용제로서 메톡시에탄올 582.5g(고형분 15wt%)을 가하여 조성물을 조제했다.

[0477] 두께 2㎜의 PC 시트(수접촉각 87° , 표면 연필 경도 B)에, 직접 상기 조성물을 바 코터로 도포하여, 120℃에서 2시간 가열 처리를 행하여, 피막을 형성시켰다.

[0478] 결과를 표 10에 게재한다.

[0479] [비교예 16]

[0480] (참고; 일본 특허 공개 소 53-010636 호 공보)

[0481] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA 27.0g(0.14몰), 일반식 (1)로 표시되는 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물로서 상품명 에피코트 1004(저팬 에폭시 레진사 제품, 비스페놀A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 902g/ep) 75.0g(0.08eq)으로 이루어지는 혼합물로부터, 비교예 15와 같이 조성물을 조제하여 시험했다.

[0482] 결과를 표 10에 게재한다.

[0483] [비교예 17]

[0484] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 27.9g(0.12몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 다이펜타에리트리톨펜타아크릴레이트(「A-9530」이라고 약기함) 78.7g(0.15몰), 또한 일반식 (1)로 표시되는 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물과는 화학 구조가 다른 중합성 화합물로서 2,2-비스(4-글리시딜

옥시-사이클로헥실)프로페인(「EP-4080」이라고 약기함) 10.6g(0.03몰)으로 이루어지는 혼합물로부터, 실시예 9와 같이 조성물을 조제하여 시험했다.

[0485] 결과를 표 10에 게재한다.

표 10

실시예 비교예	A 일반식(1)의 화합물		B (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물		C 중합성 화합물		몰비	수접촉각 (평균)	바둑판눈 박리	연필 경도	방오성	방담성
	약호	몰수	약호	몰수	약호	몰수	A/B/C					
비교예 13	SEA-Na	0.148	UA-W2A	0.017			1/0.1/0	35°	O (100/100)	HB	x	x
비교예 14	SPA	0.154	A-TMPT SUA	0.101 0.023	THF-A	0.128	1/0.8/0.8	62°	O (100/100)	HB	x	x
비교예 15	SPA	0.110	P-2M	0.150	에피코트 1004	*0.03	1/1.4/*0.03	76°	O (100/100)	HB	x	x
비교예 16	SPA	0.140			에피코트 1004	*0.08	1/0/*0.06	79°	O (100/100)	HB	x	x
비교예 17	SPA-K	0.120	A-9530	0.150	EP-4080	0.030	1/1.3/0.3	40°	O (100/100)	H	x	x

* 에폭시 등량

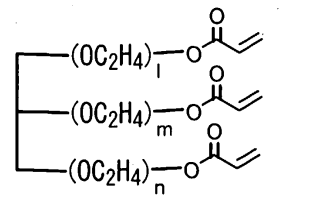
[0486]

[0487] [실시예 82~125]

[0488] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 0.4g(0.0017몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 1,2,3-트리스{아크릴로일옥시트라이(에틸렌옥시)}프로페인(이후 「A-GLY-9E」라고 약기함) 4.0g(0.0066몰), 중합 개시제로서 에사큐어 KTO46 0.3g(3%), 및 메톡시에탄올 20.0g의 혼합액에, 표 11 기재의 모노머 6.0g을 가하여 혼합하여, 조성물을 조제했다. 얻어진 조성물을, 실시예 1과 같이 코팅하여, PC 시트 표면에 두께 3㎛의 피막을 형성시켰다.

[0489] 또한, 실시예 111 및 112는, SPA-K를 0.6g(0.0026몰)으로 증량하여 시험했다. 결과를 표 11에 게재한다.

[0490] (실시예 82~125의 화합물)



A-GLY-20E
l+m+n+o=20 MW=1135.31

[0491]

표 11

[0492]

실시예 비교예	B 첨가 모노머		몰비	수접촉각 (평균)	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	A/B				
실시예 82	A-HD-N	0.0265	1/19	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 83	A-IND	0.0224	1/17	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 84	A-PTMG-65	0.0077	1/8	18°	○ (100/100)	○	×
실시예 85	A-IBD-2E	0.0219	1/17	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 86	APG-200	0.0200	1/16	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 87	APG-700	0.0073	1/8	8°	○ (100/100)	○	○
실시예 88	1206PE	0.0054	1/7	17°	○ (100/100)	○	×
실시예 89	A-TMPT	0.0202	1/16	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 90	ATM-4P	0.0202	1/10	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 91	AD-TMP	0.0129	1/11	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 92	A-BPFL-4E	0.0076	1/8	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 93	A-BPE-30	0.0037	1/6	10°	○ (100/100)	○	○
실시예 94	A-B1206PE	0.0050	1/7	18°	○ (100/100)	○	×
실시예 95	EA-5520	0.0173	1/14	5°	○ (100/100)	○	○

[0493] 표 11의 계속

실시예 비교예	B 첨가 모노머		몰비	수접촉각 (평균)	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	A/B				
실시예 96	EA-5521	0.0160	1/13	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 97	EA-5821	0.0166	1/14	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 98	EA-5220	0.0163	1/13	15°	○ (100/100)	○	×
실시예 99	EA-5324	0.0085	1/9	10°	○ (100/100)	○	○
실시예 100	EA-5420	0.0121	1/11	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 101	EA-5720	0.0109	1/10	9°	○ (100/100)	○	○
실시예 102	A-NPG	0.0283	1/21	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 103	BEPG-A	0.0224	1/17	14°	○ (100/100)	○	○
실시예 104	40-EM	0.0173	1/14	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 105	1G	0.0303	1/22	4°	○ (100/100)	○	○
실시예 106	23G	0.0051	1/7	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 107	200PA	0.0134	1/12	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 108	PTMGA-250	0.0175	1/14	6°	○ (100/100)	○	○
실시예 109	사이클로머- P	0.0005	1/4	9°	○ (100/100)	○	○
실시예 110	3PA	0.0153	1/13	8°	○ (100/100)	○	○

[0494]

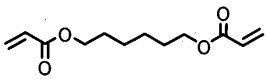
[0495] 표 11의 계속

실시예 비교예	B 첨가 모노머		몰비	수접촉각 (평균)	바둑판눈 박리	방오성	방담성
	약호	몰수	A/B				
실시예 111	DA-721	0.0142	1/8	19°	○ (100/100)	○	×
실시예 112	DA-722	0.0140	1/8	9°	○ (100/100)	○	○
실시예 113	HX-220	0.0111	1/10	19°	○ (100/100)	○	×
실시예 114	HX-620	0.0078	1/8	22°	○ (100/100)	○	×
실시예 115	EB2047	0.0094	1/9	7°	○ (100/100)	○	○
실시예 116	DPCA-30	0.0065	1/8	5°	○ (100/100)	○	○
실시예 117	70PA	0.0181	1/15	16°	○ (100/100)	○	○
실시예 118	K-2080	0.0118	1/11	9°	○ (100/100)	○	○
실시예 119	UA-306H	0.0078	1/8	8°	○ (100/100)	○	○
실시예 120	UA-306I	0.0073	1/8	8°	○ (100/100)	○	○
실시예 121	U-15HA	0.0029	1/6	7°	○ (100/100)	○	○
실시예 122	M-8530	–	–	12°	○ (100/100)	○	○
실시예 123	M-7100	–	–	13°	○ (100/100)	○	○
실시예 124	M-8560	–	–	8°	○ (100/100)	○	○
실시예 125	M-1600	–	–	23°	○ (100/100)	○	×

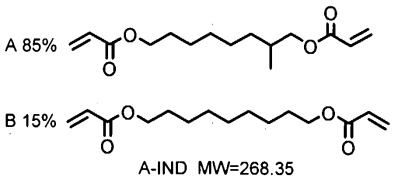
[0496]

화학식 63

[0497] (실시예 82의 화합물) (실시예 83의 화합물)



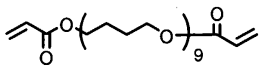
A-HD-N MW= 226.27



A-IND MW=268.35

[0498]

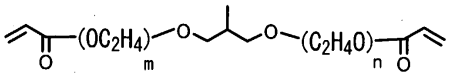
[0499] (실시예 84의 화합물)



A-PTMG-65 MW=775.07

[0500]

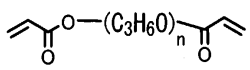
[0501] (실시예 85의 화합물)



m+n=2 A-IBD-2E MW=274.31

[0502]

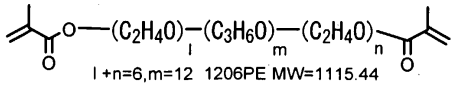
[0503] (실시예 86, 87의 화합물)



n=3 APG-200 MW=300.34
n=12 APG-700 MW=823.01

[0504]

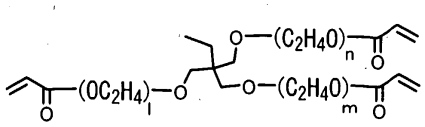
[0505] (실시예 88의 화합물)



l+n=6,m=12 1206PE MW=1115.44

[0506]

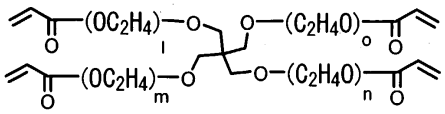
[0507] (실시예 89의 화합물)



l+m+n=0 A-TMPT MW=296.32

[0508]

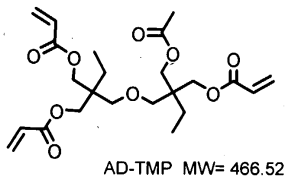
[0509] (실시예 90의 화합물)



l+m+n+o=4 ATM-4E MW=528.56

[0510]

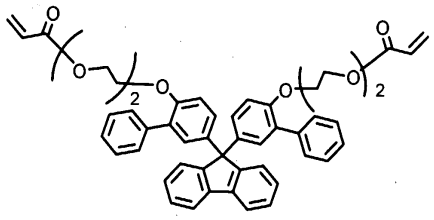
[0511] (실시예 91의 화합물)



AD-TMP MW= 466.52

[0512]

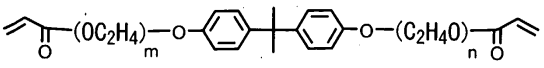
[0513] (실시예 92의 화합물)



A-BPFL-4E MW=786.91

[0514]

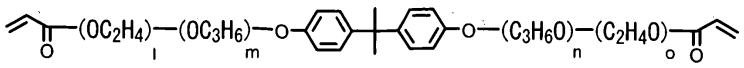
[0515] (실시예 93의 화합물)



m+n=30 A-BPE-30 MW=1609.94

[0516]

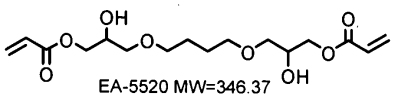
[0517] (실시예 94의 화합물)



l +n+m+o=18 A-B1206PE MW=1207.54

[0518]

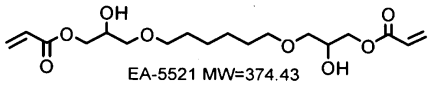
[0519] (실시예 95의 화합물)



EA-5520 MW=346.37

[0520]

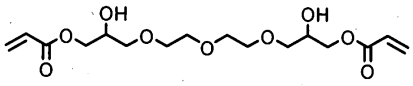
[0521] (실시예 96의 화합물)



EA-5521 MW=374.43

[0522]

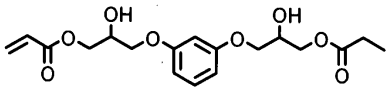
[0523] (실시예 97의 화합물)



EA-5821 MW=362.37

[0524]

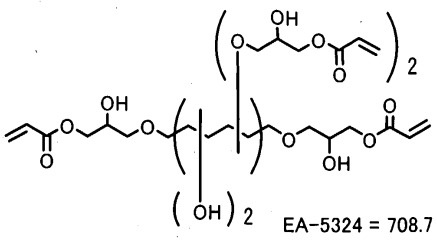
[0525] (실시예 98의 화합물)



EA-5220 = 368.38

[0526]

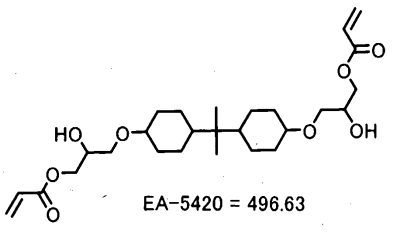
[0527] (실시예 99의 화합물)



EA-5324 = 708.7

[0528]

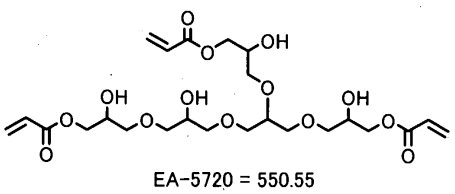
[0529] (실시예 100의 화합물)



EA-5420 = 496.63

[0530]

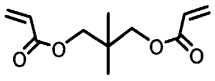
[0531] (실시예 101의 화합물)



EA-5720 = 550.55

[0532]

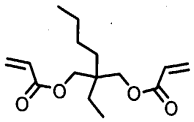
[0533] (실시예 102의 화합물)



A-NPG MW=212.24

[0534]

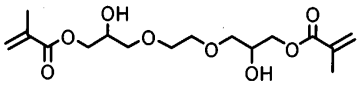
[0535] (실시예 103의 화합물)



BEPG-A = 268.35

[0536]

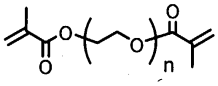
[0537] (실시예 104의 화합물)



40 EM MW=346.16

[0538]

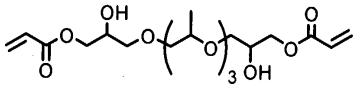
[0539] (실시예 105, 106의 화합물)



1G MW=198.22
23G MW=1167.38

[0540]

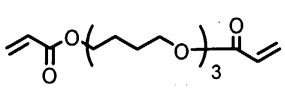
[0541] (실시예 107의 화합물)



200PA MW=448.51

[0542]

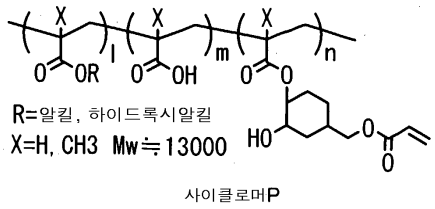
[0543] (실시예 108의 화합물)



PTMGA-250 MW=342.43

[0544]

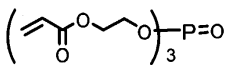
[0545] (실시예 109의 화합물)



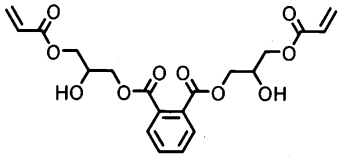
사이클로머P

[0546]

[0547] (실시예 110의 화합물) (실시예 111의 화합물)



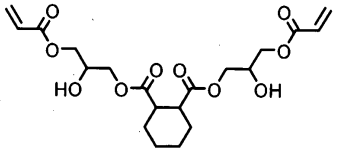
3PA MW=392.30



DA-721
$C_{20}H_{22}O_{10}$= 422.38

[0548]

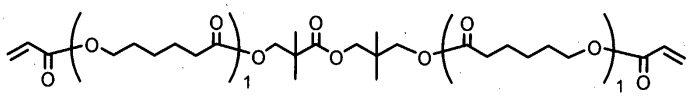
[0549] (실시예 112의 화합물)



DA-722
$C_{20}H_{28}O_{10}$=428.43

[0550]

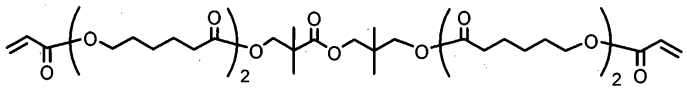
[0551] (실시예 113의 화합물)



HX-220
MW=540.64

[0552]

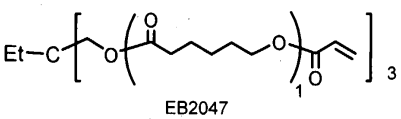
[0553] (실시예 114의 화합물)



HX-620
MW=768.92

[0554]

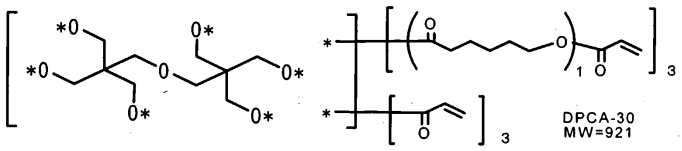
[0555] (실시예 115의 화합물)



EB2047
MW=638.73

[0556]

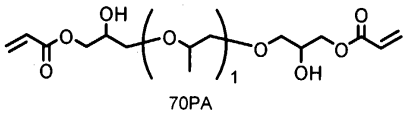
[0557] (실시예 116의 화합물)



DPCA-30
MW=921

[0558]

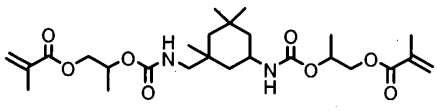
[0559] (실시예 117의 화합물)



70PA
MW= 332.35

[0560]

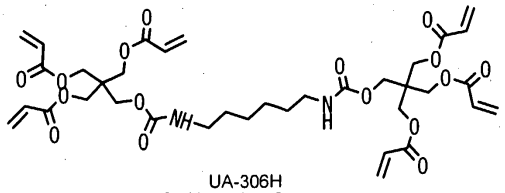
[0561] (실시예 118의 화합물)



K-2080
MW= 510.62

[0562]

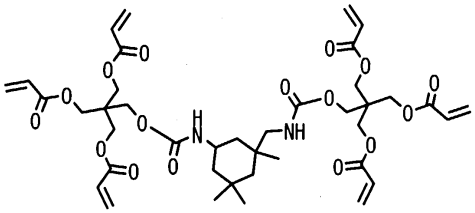
[0563] (실시예 119의 화합물)



UA-306H
$C_{36}H_{48}N_2O_{16}$=764.77

[0564]

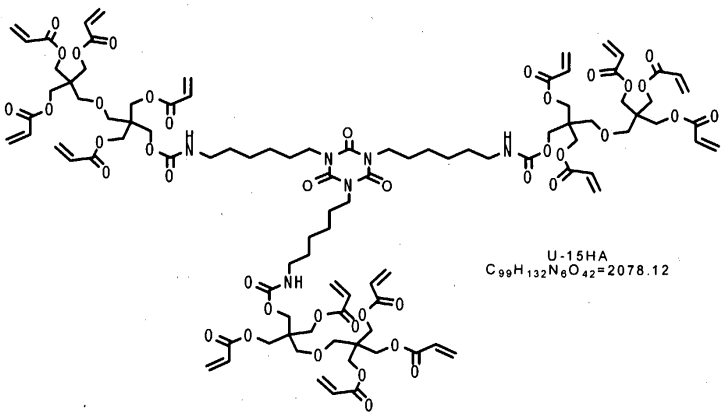
[0565] (실시예 120의 화합물)



UA-306I
$C_{40}H_{54}N_2O_{16}$= 818.86

[0566]

[0567] (실시예 121의 화합물)



U-15HA
$C_{99}H_{132}N_6O_{42}$=2078.12

[0568]

[0569] (실시예 122의 화합물)

[0570] 동아합성(주) 제품, 폴리에스터아크릴레이트(3작용), 상품명 「M-8530」

[0571] (실시예 123의 화합물)

[0572] 동아합성(주) 제품, 폴리에스터아크릴레이트(3작용), 상품명 「M-7100」

[0573] (실시예 124의 화합물)

[0574] 동아합성(주) 제품, 폴리에스터아크릴레이트(3작용), 상품명 「M-8560」

[0575] (실시예 125의 화합물)

[0576] 동아합성(주) 제품, 우레탄아크릴레이트(2작용), 상품명 「M-1600」

[0577] [실시예 126]

[0578] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 1.5g(0.0065몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 A-GLY-9E 20.0g(0.0518몰), A-9530 70.0g(0.133몰), 및 1,5-나프탈렌다이아크릴레이트(「NDA」라고 약기함) 10.0g(0.0373몰), 또한 중합 개시제로서 에사큐어 KTO46 3.0g(3%), 용제 메톡시에탄올 235g(NV30%)을 혼합하여, 도포막용 조성물을 조제했다. 얻어진 조성물을, 실시예 1과 같이 도포하여, PC 시트 표면에 두께 5㎛의 피막을 형성시켰다.

[0579] 해당 피막의 물성은 이하와 같았다.

[0580] ·외관 : 투명

[0581] ·수접촉각 : 7°

[0582] ·바둑판눈 박리 : ○(100/100)

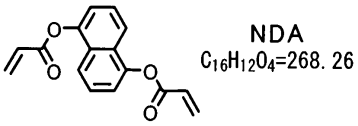
[0583] ·연필 경도 H

[0584] ·찰상성 ○(스틸 울 #0000×1Kg 하중×10 왕복)

[0585] ·방담성 ○

[0586] ·방오성 ○

화학식 64

[0587] 

[0588] <내수성의 시험>

[0589] [실시예 127]

[0590] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 2.6g(0.011몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 펜타에리트리톨테트라(폴리에톡시화 아크릴레이트)(이후 「ATM-35E」라고 약기함) 20.0g(0.011몰), A-9530 80.0g(0.153몰), UA-306H 50.0g(0.065몰), 및 메탄올 38.4g을 혼합 용해하여 고형분(NV) 80%의 조성물을 조제했다.

[0591] 얻어진 조성물 10.0g에, 중합 개시제로서 n-뷰탄올로 고형분(NV) 80%로 희석된 에사큐어 KTO46 0.3g(3%), 및 메톡시에탄올 17.0g을 가하여 혼합 용해하여, 고형분(NV) 30%의 도포막용 조성물을 얻었다.

[0592] 얻어진 도포막용 조성물을, 45℃ 온풍 건조기로 2분간 건조한 후, 실시예 1과 같이 도포하여, PC 시트 표면에 두께 10㎛의 피막을 형성시켰다.

[0593] 얻어진 피막의 물성은 이하와 같았다.

[0594] 초기물성

[0595] ·외관 : 투명

[0596] ·수접촉각 : 5°

[0597] ·바둑판눈 박리 : ○(100/100)

[0598] 비수 시험

[0599] 비등수 중(100℃)에 샘플을 1시간 수몰시켜, 외관, 친수성, 및 밀착성에 변화가 일어나는지 조사했다. 결과,

이하와 같이 변화는 보여지지 않았다.

[0600] ·외관 : 투명

[0601] ·수접촉각 : 5°

[0602] ·바둑판눈 박리 : ○(100/100)

[0603] [비교예 18]

[0604] (일본 특허 공개 제 2001-98007 호 공보)

[0605] 〔사용 화합물의 설명〕

[0606] ·「M-114」 : 노닐페녹시폴리에틸렌글라이콜(n=8)아크릴레이트(동아합성화학 주식회사 제품의 「M-114」, HLB 값 : 11.25)

[0607] ·「V-4263」 : 평균 분자량 약 2000의 3작용 우레탄아크릴레이트올리고머(다이니폰잉크화학공업 주식회사 제품의 「유니딕 V-4263」)

[0608] ·「HDDA」 : 1,6-헥산다이올다이아크릴레이트(다이이치공업제약 주식회사 제품의 「뉴 프론티어 HDDA」)

[0609] 「MR200 : 2-메타크릴로일옥시에틸산 포스페이트(다이하치화학공업사 제품의 「MR200」)

[0610] ·「PMNE10」 : 폴리에틸렌글라이콜모노-4-노닐페닐에터(n'=10)(동경화성공업 주식회사 제품의 「폴리에틸렌글라이콜모노-4-노닐페닐에터(n'=10)」)

[0611] ·「Irg. 184」 : 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(치바가이기사 제품의 「이르가큐어 184」)

[0612] 〔광 중합성 조성물의 조제〕

[0613] 가교 중합성 화합물로서 「V-4263」 20부 및 「HDDA」 20부, 중합성 화합물로서 「M114」 60부, 및 광 중합 개시제로서 「Irg. 184」 5부를 혼합하여 광 중합성 조성물을 조제했다.

[0614] 〔친수성층 형성 재료의 조제〕

[0615] 「PMNE10」 5부, 친수성 화합물로서 「MR200」 5부, 및 물 90부로 이루어지는 용액을 조제하여, 친수성 층 형성 재료로 했다.

[0616] 〔2층 코팅막의 제작〕

[0617] 광 중합성 조성물을, 두께 2㎜의 PC판에 바 코터로 도포하여, 실시예 1의 자외선 조사 장치로 200mJ/㎠(적산 광량) 자외선을 조사하여, 완전히 경화하지 않은 반경화 상태의 도포막을 얻었다.

[0618] 다음으로, 해당 반경화 도포막을 친수성 층 형성 재료 중에 1분간 투입하여, 끌어올린 후, 다시 상기 자외선을 1500mJ/㎠(적산 광량) 조사하여, 도포막을 완전히 경화시켰다.

[0619] 얻어진 도포막을 유수로 세정하고, 건조시켜, 피막을 완성시켰다.

[0620] 해당 피막의 물성은 이하와 같았다.

[0621] ·외관 : 투명

[0622] ·수접촉각 : 44°

[0623] ·바둑판눈 박리 : ×(0/100)

[0624] ·연필 경도 : <6B

[0625] ·찰상성 : ×(스틸 울 #0000×1Kg 하중×10 왕복)

[0626] ·방담성 : ×

[0627] ·방오성 : ×

[0628] ·기타 : 약간 탁성(tackiness) 있음

[0629] [실시예 128~133]

[0630] 표 12의 기재에 따라 조성물을 조제하여 도포했다. 또, 표에 기재되어 있지 않은 조건에 대해서는 실시예 1과 같이 행했다. 물성 평가의 결과를 표 12 및 이들 실시예의 막의 각부에서의 음이온 농도 및 양이온 농도의 측정값을 표 12-1에 나타낸다. 또한, 실시예 128의 피막의 절삭면의 2차 이온상(음이온 및 양이온 농도의 분포)을 도 3 및 도 4에 나타내고, 또한 피막의 IR 분석 차트를 도 5에 나타낸다.

[0631] <스틸 울 찰상성 시험>

[0632] 스틸 울 #0000을 이용하여, 1Kgf의 하중을 걸어 10 왕복 문지른다. 상처가 나지 않은 경우를 ○, 난 경우를 × 로 했다.

[0633] <음이온 및 양이온 농도비의 측정>

[0634] 기재 표면의 피막층에 있어서의 표면과 심부의 음이온 농도비는, 도 2에 나타내는 시료 조제와 같이 샘플을 비스듬히 절단하여, 표면과 코팅층 내부(심부)를, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석 장치(TOE-SIMS)를 이용하여 분석을 행했다.

[0635] 또한, 피막층 내부(심부)의 측정점은 피막층 막 두께의 1/2의 지점으로 했다.

[0636] 분석 장치와 측정 조건

[0637] TOF-SIMS; ULVAC-PHI사 제품 TRIFT2

[0638] 1차 이온; $^{69}Ga^{+}$(가속 전압 15kV)

[0639] 측정 면적; 230·m각

[0640] 측정에는 대전 보정용 전자총을 사용

[0641] 시료 조제 등

[0642] 피막 샘플에 대하여 정밀 경사 절삭을 행한 후, 10×10㎟ 정도의 크기로 잘라내고, 측정면에 메시를 대어, 샘플 홀더에 고정하여 측정했다.

[0643] 평가

[0644] 평가는 이하의 계산식으로 행했다.

[0645] 음이온 농도비=표면의 음이온 농도/코팅층 내부(심부)의 음이온 농도

[0646] 양이온 농도비=표면의 양이온 농도/코팅층 내부(심부)의 양이온 농도

[0647] [비교예 19]

[0648] (일본 특허 공개 소 52-138538 호 공보)

[0649] 반응 플라스크에, 메타크릴산메틸 40g, 아크릴산-n-뷰틸 10g, 톨루엔 600g을 장입하고, 질소 가스를 버블링하면서 혼합 교반했다. 이어서, 중합 개시제로서 아조비스아이소뷰틸로나이트릴 1g(2%)을 가하여, 70℃에서 7시간 혼합 교반(중합)했다.

[0650] 반응액을 냉각 후, 실온에서 교반 중의 헥세인 1500g에 적하했다. 석출한 결정을 여별하고, 감압 건조하여, 메타크릴산메틸과 아크릴산-n-뷰틸의 공중합물(이후 「PMMB」라고 약기함, 중량 평균 분자량 2000)을 37.5g(수율 75%) 얻었다.

[0651] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SEA-Na 0.1g(0.0005몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 트라이메틸올프로페인트라이아크릴레이트(「A-TMPT」라고 약기함) 3.0g(0.010몰), 또한 얻어진 PMMB 10.0g(0.0005몰)으로 이루어지는 혼합물에, 중합 개시제로서 에사큐어 KTO/46(람베르티사 제품) 0.4g(3wt%), 용제로서 메톡시에탄올 30.0g(고형분 30wt%)을 가하여, 초음파를 걸어 용해했다. 용해하여 얻어진 도포막용 조성물을, 바 코터로 도포하여, 80℃ 온풍 건조기로 1분간 건조한 후, 실시예 1과 같이 자외선을 조사하여 PC 시트상에 두께 3㎛의 피막을 형성시켰다.

[0652] 얻어진 피막의 물성은 이하와 같았다.

[0653] ·외관 : 투명

[0654] · 수접촉각 : 32°

[0655] · 바둑판눈 박리 : ○(100/100)

[0656] · 연필 경도 : 2B

[0657] · 찰상성 : ×

[0658] · 방담성 : ×

[0659] · 방오성 : △

[0660] · 음이온 농도비=0.1

[0661] · 양이온 농도비=0.2

[0662] · 기타 : 탁성 없음

[0663] 결과를 표 12, 표 12-1에 나타낸다.

표 12

		실시예128	실시예129	실시예130	실시예131	실시예132	실시예133	비교예19
코팅액의 조성	모노머1	SPA-K 1.3	SPA-K 5.1	SPA-K 1.1	P-1M·Na 2.5	AA·Na 1.3	HOA-MS·Na 5.6	SEA-Na 0.1
	모노머2	ATM-35E 10.2	80-MFA 38.2	A-GLY-9E 15.3	80-MFA 30.6	80-MFA 31.0	80-MFA 31.0	A-TMPT 3.0
	모노머3	A-9530 40.7	A-9530 34.5	A-9530 61.2	A-9530 20.4	A-9530 20.6	A-9530 20.6	PMMB 10.0
	모노머4	U-15HA 25.5	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	중합개시제	KTO46 2.3	←	←	KTO46 1.5	KTO46 1.5	KTO46 1.9	KTO46 0.4
	용제1	메탄올 20.0	←	메탄올 100.0	물 6.4	물 12.9 DMF 6.5	물 10.0 DMF 6.5	없음
	용제2	메톡시에탄올 170.0	←	없음	메톡시에탄올 38.2	메탄올 26.0 메톡시에탄올 10.0	메톡시에탄올 10.0	메톡시에탄올 30.0
기재		OPP필름	PC시트	1)이접착PET	←	←	PC시트	←
건조		80℃×1분	40℃×2분	50℃×2분	70℃×2분	50℃×2분	←	80℃×1분
막 두께		3㎛	2㎛	5㎛	←	←	2㎛	3㎛
막의 특성	수접촉각(°)	5	7	10	16	25	28	32
	*표면저항	4.2E+10	6.8E+10	1.6E+11				
	바둑판눈 박리	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	표면 탁성	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	방담성	○	○	○	○	×	×	×
	방오성	○	○	○	○	○	○	△
	**음이온 농도비 **양이온 농도비	SO_3^-=2.0 K+=1.6 도 4 참조	SO_3^-=2.2 K+=1.4	SO_3^-=6.4 K+=6.8	PO_3^-=1.2 Na+=1.3	$O2^-$=1.4 Na+=3.3		SO_3^-=0.1 Na+=0.2
	막의IR분석	도 5 참조						

*23℃-50±5%RH

**표면과 코팅막 내부(심부)의 강도비

1) 도요보, 코스모샤인「A4300」

[0664]

표 12a

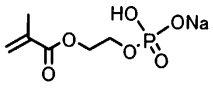
표12-1

			표면	막 상부 (표면측)	막 중앙	막 하부 (기재측)	농도비	접촉각
실시예128	SPA-K	SO3-	6.6E+03	3.9E+03	3.3E+03	1.5E+03	2.0	5
		K+	1.2E+06	9.1E+05	7.8E+05	3.5E+05	1.6	
실시예129	SPA-K	SO3-	7.4E+03	2.6E+03	3.4E+03	3.4E+03	2.2	7
		K+	4.0E+05	2.2E+05	2.8E+05	2.5E+05	1.4	
실시예130	SPA-K	SO3-	3.8E+03	3.1E+02	5.9E+02	7.1E+02	6.4	10
		K+	6.1E+05	5.0E+04	8.9E+04	9.7E+04	6.8	
실시예131	P-1M·Na	PO3-	6.8E+03	6.3E+03	5.4E+03	1.7E+03	1.2	16
		Na+	3.8E+05	3.5E+05	3.0E+05	1.4E+05	1.3	
실시예132	AA·Na	O2-	2.4E+03	2.3E+03	1.7E+03	2.1E+03	1.4	25
		Na+	4.3E+05	2.3E+05	1.3E+05	1.5E+05	3.3	
실시예133	HOA-MS·Na						-	28
비교예19	SEA-Na	SO3-	5.3E+01	9.6E+01	4.7E+02	7.0E+02	0.1	32
	52-138538	Na+	4.2E+04	5.8E+04	2.4E+05	3.2E+05	0.2	

[0665]

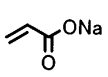
화학식 65

[0666] 실시예 131의 화합물 실시예 132의 화합물 실시예 133의 화합물



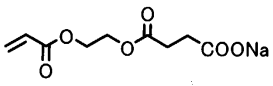
P-1M·Na

$C_6H_{10}NaO_6P$= 232.10



AA·Na

$C_3H_3NaO_2$= 94.04



HOA-MS·Na

$C_9H_{11}NaO_6$=238.17

[0667]

[0668] [실시예 134]

[0669] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SDA-K 3.6g(0.011몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 펜타에리트리톨테트라(폴리에톡시화 아크릴레이트)(이후 「ATM-35E」라고 약기함) 20.0g(0.011몰), A-9530 80.0g(0.153몰), U-15HA 50.0g(0.024몰), 및 메탄올 38.4g을 혼합 용해하여 고형분(NV) 80%의 조성물을 조제했다.

[0670] 얻어진 조성물 10.0g에, 중합 개시제로서 n-뷰탄올로 고형분(NV) 80%로 희석된 에사큐어 KTO46 0.3g(3%), 및 메톡시에탄올 17.0g을 가하여 혼합 용해하여, 고형분(NV) 30%의 도포막용 조성물을 얻었다.

[0671] 얻어진 도포막용 조성물을, 실시예 1과 같이 도포하여, PC 시트 표면에 두께 5㎛의 피막을 형성시켰다.

[0672] 해당 피막의 물성은 이하와 같았다.

[0673] · 외관 : 투명

[0674] · 수접촉각 : 7°

[0675] · 바둑판눈 박리 : ○(100/100)

[0676] · 연필 경도 : F

[0677] · 찰상성 : ○

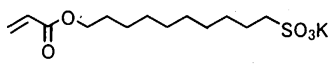
[0678] · 방담성 : ○

[0679] · 방오성 : ○

[0680] · 기타 : 탁성 없음

화학식 66

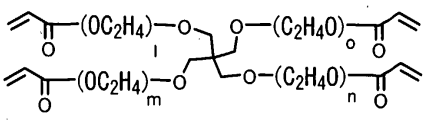
[0681] (실시예 134의 화합물)



SDA-K

$C_{13}H_{23}KO_5S$=330.48

[0682]



ATM-35E

l+m+n+o=35 MW=1894.20

[0683]

[0684] [실시예 135]

[0685] SDA-K 대신에 STA-K 3.4g(0.011몰) 이용한 것 외에는 실시예 134와 같이 시험을 행했다.

[0686] 얻어진 피막의 물성은 이하와 같았다.

[0687] · 외관 : 투명

[0688] · 수접촉각 : 5°

[0689] · 바둑판눈 박리 : ○(100/100)

[0690] · 연필 경도 : F

[0691] · 찰상성 : ○

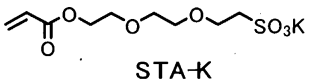
[0692] · 방담성 : ○

[0693] · 방오성 : ○

[0694] · 기타 : 탁성 없음

화학식 67

[0695] (실시예 135의 화합물)



STA-K

$C_9H_{15}KO_7S$=306.37

[0696]

[0697] <건조 방법에 관하여>

[0698] [실시예 136]

[0699] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 2.2g(0.0095몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 글리세린트리스(폴리에톡시화 아크릴레이트)(이후 「A-GLY-20E」라고 약기함) 20.0g(0.018몰), A-9530 80.0g(0.153몰), U-15HA 50.0g(0.024몰), 및 메탄올 38.0g을 혼합 용해하여 고형분(NV) 80%의 조성물을 조제했다.

[0700] 얻어진 조성물 10.0g에, 중합 개시제로서 n-뷰탄올로 고형분(NV) 80%로 희석된 에사큐어 KTO46 0.3g(3%), 및 메톡시에탄올 17.0g을 가하여 혼합 용해하여, 고형분(NV) 30%의 도포막용 조성물을 얻었다.

[0701] 얻어진 도포막용 조성물을, 두께 3㎜의 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트) 시트에 바 코터로 도포하여, 온풍 건조기로 온도와 시간을 변경하여 건조한 후, 실시예 1과 같이 UV 조사하고, PMMA 시트 표면에 막 두께 7㎛의 피막을 형성시켰다. 결과를 표 13에 게재한다.

표 13

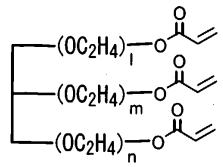
건조 온도	45℃	←	←	60℃	←	80℃
시간	1 분	2 분	3 분	1 분	2 분	1 분
외관	투명	투명	투명	투명	투명	투명
수접촉각 (°)	6	5	5	6	6	5
*찰상성	○	○	○	○	○	○
바둑판눈박리	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)
방담성	○	○	○	○	○	○
방오성	○	○	○	○	○	○
표면 탁성	없음	없음	없음	없음	없음	없음

* 스틸 울 찰상 시험

[0702]

[0703] (실시예 136의 화합물)

화학식 68



A-GLY-20E
l+m+n+o=20 MW=1135.31

[0704]

[0705] <잔용제에 대하여>

[0706] [실시예 137]

[0707] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 3.0g(0.013몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 펜타에리트리톨테트라(폴리에톡시화 아크릴레이트)(이후 「ATM-35E」라고 약기함) 20.0g(0.011몰), A-9530 80.0g(0.153몰), 메탄올 26.0g, 및 중합 개시제로서 에사큐어 KTO46 3.0g(3%)을 혼합 용해하여 고형분(NV) 80%의 도포막용 조성물을 조제했다.

[0708] 얻어진 도포막용 조성물을, 이접착 고투명 PET 필름(도요보 코스모샤인 「A4300」, 100㎛, 수접촉각 70°)에 바코터로 도포하여, 40℃의 건조 오븐(비대류형)으로 건조시킨 후, 실시예 1과 같이 UV 조사하여, PET 필름 표면에 막 두께 5㎛의 피막을 형성시켰다.

[0709] 이때, UV 조사 직전의 메탄올량을 GC(가스 크로마토그래피)로 정량하고, UV 경화 후에 얻어진 막의 친수성과의 관계에 대하여 조사를 행했다. 결과를 표 14에 게재한다.

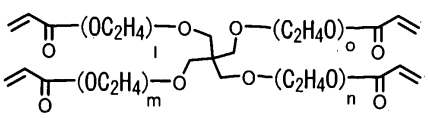
표 14

잔존용제량 (wt%)	8.64	0.98	0.32	0.06
수접촉각 (°)	10	7	6	6

[0710]

화학식 69

[0711] (실시예 137의 화합물)



ATM-35E
l+m+n+o=35 MW=1894.20

[0712]

[0713] <막 두께에 관하여>

[0714] [실시예 138]

[0715] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 2.6g(0.011몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 펜타에리트리톨테트라(폴리에톡시화 아크릴레이트)(이후 「ATM-35E」라고 약기함) 20.0g(0.011몰), A-9530 80.0g(0.153몰), U-15HA 50.0g(0.024몰), 및 메탄올 38.4g을 혼합 용해하여 고형분(NV) 80%의 조성물을 조제했다.

[0716] 얻어진 조성물 10.0g에, 중합 개시제로서 n-뷰탄올로 고형분(NV) 80%로 희석된 에사큐어 KTO46 0.3g(3%), 및 메톡시에탄올 17.0g을 가하여 혼합 용해하여, 고형분(NV) 30%의 도포막용 조성물을 얻었다.

[0717] 얻어진 도포막용 조성물을, 코로나 처리된 OPP 필름(2축 연신 폴리프로필렌 필름, 50㎛)에 바 코터로 도포하여, 80℃의 온풍 건조기로 2분간 건조한 후, 실시예 1과 같이 UV 조사하여, OPP 필름 표면에 막 두께 1~10㎛의 피막을 형성시켰다. 결과를 표 15에 게재한다.

표 15

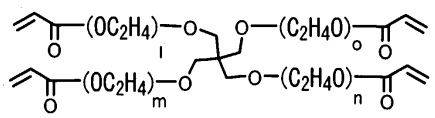
막 두께	1㎛	2㎛	3㎛	5㎛	10㎛
외관	투명	투명	투명	투명	투명
수접촉각 (°)	5	5	3	3	3
*찰상성	×	○	○	○	○
바둑판눈 박리	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)
방담성	○	○	○	○	○
방오성	○	○	○	○	○
표면 탁성	없음	없음	없음	없음	없음

* 스틸 울 찰상 시험

[0718]

[0719] (실시예 138의 화합물)

화학식 70



ATM-35E
l+m+n+o=35 MW=1894.20

[0720]

[0721] <내후 처방에 관하여>

[0722] [실시예 139]

[0723] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 2.6g(0.011몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 펜타에리트리톨테트라(폴리에톡시화 아크릴레이트)(이후 「ATM-35E」라고 약기함) 20.0g(0.011몰), A-9530

80.0g(0.153몰), U-15HA 50.0g(0.024몰), 및 메탄올 38.4g을 혼합 용해하여 고형분(NV) 80%의 조성물을 조제했다.

[0724] 상기 조성물 10g에, 자외선 흡수제로서 상품명 티누빈 405(치바·스페셜리티·케미컬사 제품) 0.80g(10%), HALS로서 상품명 나일로스탭 S-EED(클라리언트·저팬사 제품) 0.16g(2%), 및 중합 개시제로서 n-뷰탄올로 고형분(NV) 80%로 희석된 에사큐어 KTO46(람베르티사 제품) 0.50g(5%), 및 희석 용제로서 메톡시에탄올 18.0g, DMF(N,N-다이메틸포름아마이드) 2.0g을 가하여 혼합 용해하여, 고형분(NV) 30%의 도포막용 조성물을 얻었다.

[0725] 얻어진 도포막용 조성물을, 두께 2㎜의 PC 시트에 바 코터로 도포하여, 45℃의 온풍 건조기로 2분간 건조시킨 후, 실시예 1과 같이 UV 조사하여, PC 시트 표면에 막 두께 3~10㎛의 피막을 형성시켰다. 결과를 표 16에 게재한다.

표 16

UV흡수제	10%	←	←	←
HALS	2%	←	←	←
중합개시제	5%	←	←	←
막 두께	3μm	5μm	7μm	10μm
외관	투명	투명	투명	투명
수접촉각 (°)	7	6	7	7
*찰상성	○	○	○	○
바둑판눈 박리	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)
방담성	○	○	○	○
방오성	○	○	○	○
표면 탁성	없음	없음	없음	없음

[0726] * 스틸 울 찰상 시험

[0727] <프라이머 처리(언더코팅) 등에 대하여>

[0728] [실시예 140]

[0729] 두께 50㎛의 CPP(캐스트폴리프로필렌) 필름의 한 면에, 미리 프라이머 처리(언더코팅)하는 것 이외에는 실시예 139와 같이 행했다.

[0730] 또, 프라이머 처리(언더코팅)는 아래와 같이 행했다.

[0731] 우레탄계의 언더코팅제(미쓰이다케다 케미컬(주) 제품 「타케네이트 A-3」)(아이소사이아네이트 화합물 고형분 75%)와 타케락 A-310(폴리에스터폴리올 고형분 50%)을 중량비 5/1로 혼합하고, 혼합 후, 고형분 농도가 5%가 되도록 초산에틸로 조정했다. 이것을 바 코터 No.3으로 도공 후, 80℃에서 2~3초간 건조했다. 프라이머(언더코팅)의 막 두께는 0.2㎛이었다.

[0732] 프라이머층의 위에 형성된 막의 물성은 이하와 같았다.

[0733] ·외관 : 투명

[0734] ·코팅층의 막 두께 : 3㎛

[0735] ·수접촉각 : 7°

[0736] ·바둑판눈 박리 : ○(100/100)

[0737] ·탁성 : 없음

[0738] <희석 용제에 관하여>

[0739] [실시예 141]

[0740] 희석 용제를 변경하여 상기 실시예 139와 같이 시험을 행했다. 또, 기재는 두께 2㎜의 PC 시트를 사용하고, 해당 시트의 표면에 막 두께는 3㎛의 막을 형성시켰다. 결과를 표 17에 게재한다.

[0741] 또, 용해 파라미터 σ는 이하의 계산식에 의해 산출했다.

[0742] 1) 1mol당 증발 잠열 Hb=21*(273+Tb) (단위 : cal/mol), Tb 비점(℃)

[0743] 2) 25℃에서의 1mol당 증발 잠열 H25=Hb*[1+0.175*(Tb-25)/100] (단위 : cal/mol), Tb : 비점(℃)

[0744] 3) 분자간 결합 에너지 E=H25-596 (단위 : cal/mol)

[0745] 4) 용제 1㎖(㎤)당 분자간 결합 에너지 E1=E*D/MW (단위 : cal/㎤), D : 밀도(g/㎤), MW : 분자량

[0746] 5) 용해 파라미터 $\sigma=(E1)^{1/2}$ (단위 : cal/㎤)

표 17

용제	아세트산 뷰틸	톨루엔	메틸에틸 케톤	메톡시 에탄올	DMF
**용해 파라미터 σ (cal/cm3)	8.4	9.0	9.1	10.8	11.6
수접촉각 (°)	68	68	64	7	10
*찰상성	○	○	○	○	○
방담성	×	×	×	○	○
방오성	×	×	×	○	○
표면 탁성	없음	없음	없음	없음	없음

*스틸 울 찰상 시험

[0747]

[0748] <실리카 하이브리드>

[0749] [실시예 142]

[0750] 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 SPA-K 4.0g(0.017몰), (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 화합물로서 80-MFA 40.0g(0.115몰), A-9530 60.0g(0.114몰), 및 중합 개시제로서 에사큐어 KTO46 3.0g(3%), 용제 메탄올 27g(NV80%)을 혼합하여 조성물을 조제했다.

[0751] 상기 조성물 2.5g에 희석 용제 메톡시에탄올 18.2g을 가하여 용해하고, 이어서 메탄올실리카겔졸(닛산화학공업사 제품, 입자 직경 15~30㎚, 고형분 NV30wt%, 메탄올 용액) 0.33g(유기 고형분에 대하여 5wt%)을 가하여 잘 혼합하여, 고형분 NV10wt%의 유기·무기 하이브리드 도포막용 조성물을 조제했다.

[0752] 얻어진 도포막용 조성물을, 실시예 1과 같이 도포하여, PC 시트 표면에 두께 3㎛의 피막을 형성시켰다.

[0753] 얻어진 피막의 물성은 이하와 같았다.

[0754] · 외관 : 거의 투명

[0755] · 수접촉각 : 9°

[0756] · 바둑판눈 박리 : ○(100/100)

[0757] · 방담성 : ○

[0758] · 방오성 : ○

산업상 이용 가능성

[0759] 본 발명에 의해 얻어지는 유기계 단층막은, 고친수성과 높은 경도를 가지므로, 방담성, 방오성, 및 대전 방지성을 갖는 피막 및 해당 피막이 기재 표면에 피복된 적층체를 얻는데 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0087] 도 1은 방담 시험의 방법을 나타내는 도면,

[0088] 도 2는 음이온 농도비의 측정용 시료 조제의 방법을 나타내는 약도,

[0089] 도 3은 실시예 128의 피막의 절삭면의 2차 이온상(200㎛각, 음이온 및 양이온 농도의 분포),

[0090] 도 4는 도 3의 2차 이온상의 스케치,

[0091] 도 5는 본 발명의 실시예 128의 피막의 IR 차트이다.

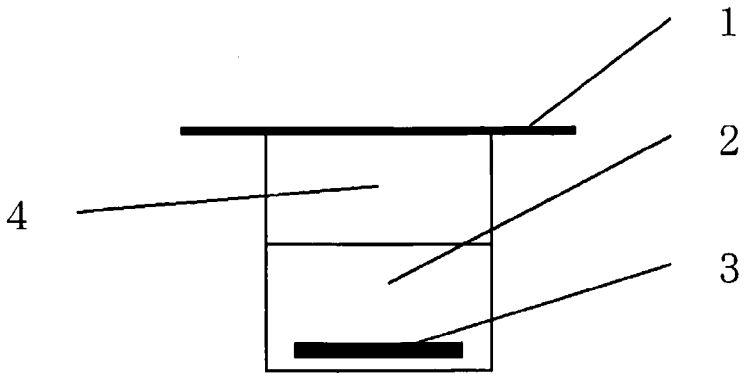
[0092] 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

[0093] 1 : 시험체 2 : 열수(75℃)

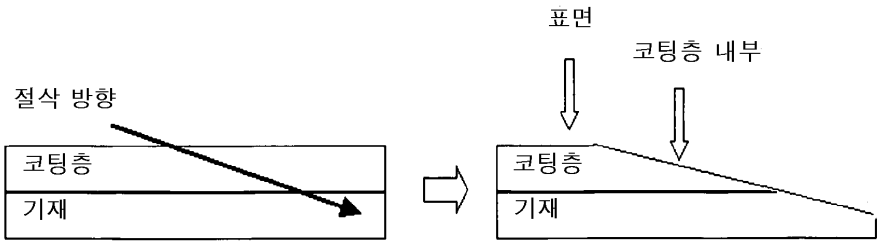
[0094] 3 : 히터 4 : 공간

도면

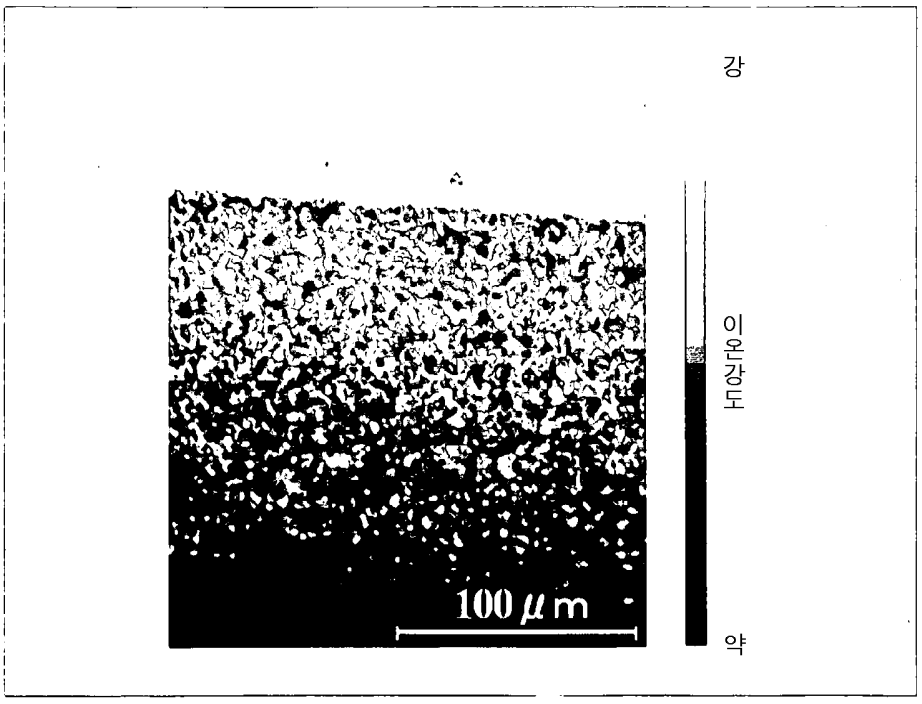
도면1



도면2



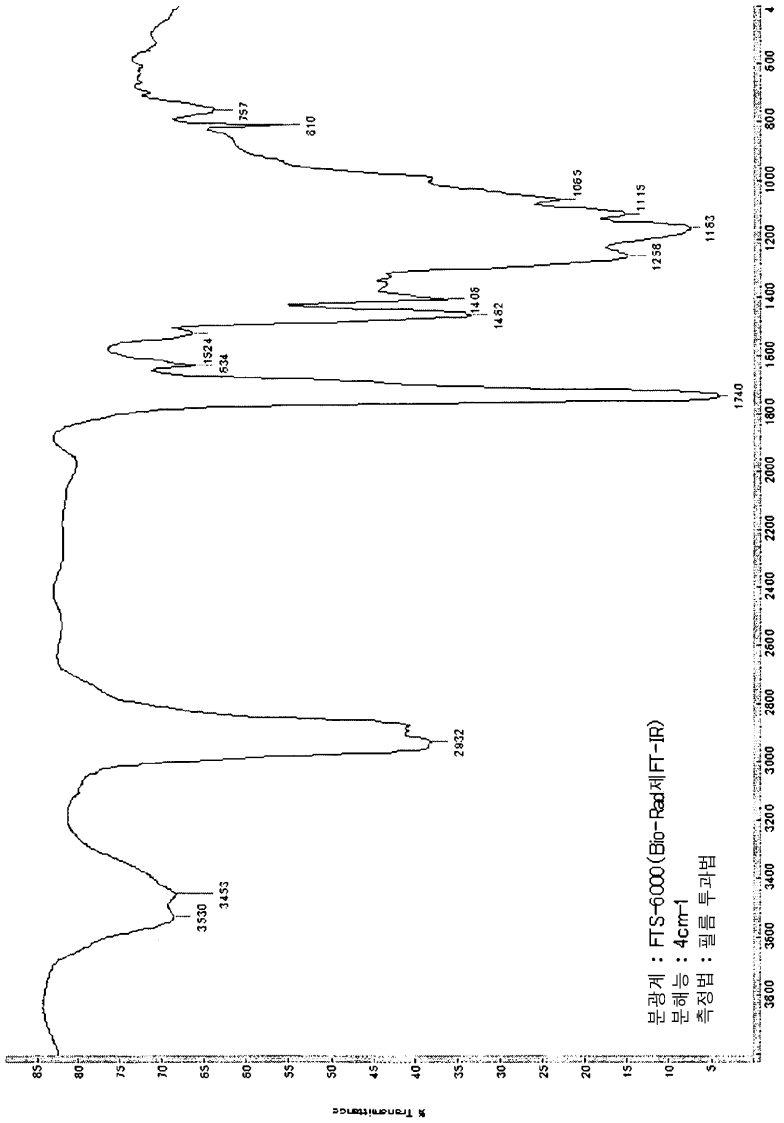
도면3



도면4

	SO3-	K+
표면	6.6E+03	1.2E+06
절삭면(표면측)	3.9E+03	9.1E+05
절삭면(중앙부)	3.3E+03	7.8E+05
절삭면(기재측)	1.5E+03	3.5E+05
기재 (OPP)		

도면5


분광계 : FTS-6000 (Bio-Rad제 FT-IR)
분해능 : 4cm-1
측정법 : 필름 투과법
3530
3453
2932
1740
1524
634
1406
1462
1258
1183
1115
1065
757
810