



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0030503
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/44 (2006.01) C01B 33/18 (2006.01)
C08F 292/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 2/44 (2013.01)
C01B 33/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7003497
(22) 출원일자(국제) 2023년07월21일
심사청구일자 2025년02월04일

(85) 번역문제출일자 2025년02월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026738
(87) 국제공개번호 WO 2024/019140
국제공개일자 2024년01월25일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-117481 2022년07월22일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시킴가이사 닛폰 쇼쿠바이
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-
초메 1-1

(72) 발명자
미와, 하야토
일본 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5
반 8고 가부시킴가이사 닛폰 쇼쿠바이 내

니시무라, 마사키
일본 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5
반 8고 가부시킴가이사 닛폰 쇼쿠바이 내

(74) 대리인
양영준, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **조성물**

(57) 요약

실리카 입자와 모노머를 포함하는 조성물이며, 점도가 저감된 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 실리카 입자 (a)와, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)와, 암모니아 (c)를 포함하는 조성물로서, 조성물 100 질량% 중의 암모니아 (c)의 양은 0.05~4.5질량%인 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C08F 292/00 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 5/16 (2013.01)

C08K 9/04 (2013.01)

C09C 3/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 입자 (a)와, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)와, 암모니아 (c)를 포함하는 조성물로서,
조성물 100질량% 중의 암모니아 (c)의 양은 0.05~4.5질량%인, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물에 용제가 포함되어 있지 않거나, 또는 조성물 100질량% 중, 3.0질량% 이하의 용제가 포함되어 있는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물 100질량% 중의 실리카 입자 (a)의 농도는 10질량% 이상, 70질량% 이하인, 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리카 입자 (a)는 아릴기, (메타)아크릴로일기, 알킬기, 비닐기, 스티릴기, 에폭시기, 메르캡토기, 아미노기, 이소시아네이트기 및 할로겐화 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는, 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)가

우레탄 결합을 갖는 모노머 또는 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조를 갖는 모노머 (b-1),

우레탄 결합 및 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조의 어느 것도 가지고 있지 않은 모노머이며, 에틸렌성 불포화기 수가 모노머 1분자 중 3 이상이고, 또한 에틸렌성 불포화기 농도가 4.8 mmol/g 이상인 모노머 (b-2), 및

우레탄 결합 및 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조의 어느 것도 가지고 있지 않은 모노머이며, 에틸렌성 불포화기 수가 모노머 1분자 중 3 미만이라는 요건 및 에틸렌성 불포화기 농도가 4.8 mmol/g 미만이라는 요건 중 적어도 하나를 만족하는 모노머 (b-3)

으로부터 선택되는 적어도 1종인, 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)는 모노머 (b-1) 및 모노머 (b-2) 중 적어도 1종과 모노머 (b-3)으로 구성되거나, 또는 모노머 (b-3)만으로 구성되는, 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)의 온도 25℃에서의 점도가 2000 mPa·s 이하인, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 실리카 입자는 수지 제품의 내찰상성 등의 다양한 특성을 부여할 수 있기 때문에 유용하게 사용되고 있다. 일 예로서, 수지 기재 등의 표면 경도나 내찰상성을 개선하기 위한 하드 코트층에 실리카 입자가 사용되

고 있다. 하드 코트층은 하드 코트를 구성하는 모노머에 실리카를 첨가한 조성물을 수지 기재 등에 도포하고 경화시킴으로써 형성할 수 있는데, 실리카 입자를 첨가한 조성물은 점도가 상승하여 취급이 어려워지는 경우가 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 실리카 입자와 모노머를 포함하는 조성물에 용제를 첨가함으로써 점도를 감소하는 것이 필수로 되어 있다. 그러나, 특허문헌 1에 개시되는 바와 같은 하드 코트용 조성물은 기재에의 도포 후에 용제의 건조가 필요하기 때문에 생산성이 저하된다는 문제가 있다. 또한, 환경에 대한 배려의 관점에서, 용제를 함유하지 않는 하드 코트용 조성물이 요망되고 있다.

[0004] 상기한 용제 사용의 과제를 해결하기 위해, 용제를 포함하지 않는 조성물이 제안되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 2에는, 무용제 조건하에서, ²⁹Si-고체 NMR 스펙트럼이 특정 피크를 가지고 있는 실리카 입자, 즉 잔존 실라놀기가 적은 실리카 입자와 점성 물질을 혼합한 실리카 입자 함유 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2017-48300호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2018-16502호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 바와 같이, 실리카 입자를 첨가한 조성물은 점도가 상승하여 취급이 어려운 경우가 있으며, 특허문헌 2에서는 잔존 실라놀기가 적은 실리카 입자를 사용함으로써 점도의 증대를 억제하고 있다.

[0007] 본 발명은 실리카 입자와 모노머를 포함하는 조성물로서, 특허문헌 2와는 상이한 수단으로 점도가 저감된 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 특정량의 암모니아를 포함시킴으로써 조성물의 점도를 크게 저하시킬 수 있다는 것을 밝혀내고, 본 발명을 완성시켰다. 본 발명은 이하와 같다.

[0009] [1] 실리카 입자 (a)와, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)와, 암모니아 (c)를 포함하는 조성물로서,

[0010] 조성물 100질량% 중의 암모니아 (c)의 양은 0.05~4.5질량%인 조성물.

[0011] [2] 상기 조성물에 용제가 포함되어 있지 않거나, 또는 조성물 100질량% 중, 3.0질량% 이하의 용제가 포함되어 있는, [1]에 기재된 조성물.

[0012] [3] 조성물 100질량% 중의 실리카 입자 (a)의 농도는 10질량% 이상, 70질량% 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 조성물.

[0013] [4] 상기 실리카 입자 (a)는 아틸기, (메타)아크릴로일기, 알킬기, 비닐기, 스티릴기, 에폭시기, 메르캅토기, 아미노기, 이소시아네이트기 및 할로겐화 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0014] [5] 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)가

[0015] 우레탄 결합을 갖는 모노머 또는 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조를 갖는 모노머 (b-1),

[0016] 우레탄 결합 및 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조의 어느 것도 가지고 있지 않은 모노머이며, 에틸렌성 불포화기 수가 모노머 1분자 중 3 이상이고, 또한 에틸렌성 불포화기 농도가 4.8 mmol/g 이상인 모노머 (b-2), 및

[0017] 우레탄 결합 및 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조의 어느 하나도 가지고 있지 않은 모노머이며, 에틸렌성 불포화기 수가 모노머 1분자 중 3 미만이라는 요건 및 에틸렌성 불포화기 농도가 4.8 mmol/g 미만이라는 요건 중

적어도 하나를 만족하는 모노머 (b-3)

- [0018]로부터 선택되는 적어도 1종인, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0019] [6] 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)는 모노머 (b-1) 및 모노머 (b-2) 중 적어도 1종과 모노머 (b-3)으로 구성되거나, 또는 모노머 (b-3)만으로 구성되는, [5]에 기재된 조성물.
- [0020] [7] 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)의 온도 25°C에서의 점도가 2000 mPa·s 이하인, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 의하면, 암모니아를 소정량 포함하고 있기 때문에, 실리카 입자 함유 모노머 조성물의 점도를 저감할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 조성물은 실리카 입자 (a)와, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)와, 암모니아 (c)를 포함한다. 이하, 각각에 대하여 설명한다.

1. 조성물

1-1. 실리카 입자 (a)

- [0025] 실리카 입자 (a)는 나노미터 오더의 입자인 것이 바람직하며, 평균 1차 입자 지름은 예를 들어 1 nm 이상이고, 바람직하게는 5 nm 이상이고, 보다 바람직하게는 10 nm 이상이고, 또한 예를 들어 100 nm 이하이고, 바람직하게는 90 nm 이하이고, 보다 바람직하게는 70 nm 이하이다(즉, 1~100 nm가 바람직하고, 5~90 nm가 보다 바람직하고, 10~70 nm가 더욱 바람직하다). 평균 1차 입자 지름은 후술하는 실시예에서 나타내는 바와 같이, 전자 현미경으로 관찰하여, 임의의 입자 50개에 대하여 측정된 직경의 산술 평균값을 이용할 수 있다. 또한, 실리카 입자의 형상이 대략 구상이 아닌 경우에는, 직경으로서 긴 지름을 측정하면 무방하다. 실리카 입자의 평균 구형비는 실리카 입자를 전자 현미경으로 관찰하여, 1개의 실리카 입자에 대하여 긴 지름과 짧은 지름을 측정하고 구형비(긴 지름/짧은 지름)를 산출하여, 50개의 실리카 입자에 대하여 측정된 구형비를 평균함으로써 구할 수 있으며, 그의 값은 1.2~1이 바람직하고, 1.1~1이 보다 바람직하고, 1.05~1이 더욱 바람직하다.

- [0026] 실리카 입자 (a)는 표면 처리되어 있을 수도 있으며, 아릴기, (메타)아크릴로일기, 알킬기, 비닐기, 스티릴기, 에폭시기, 메르캅토기, 아미노기, 이소시아네이트기 및 할로겐화 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 실란 커플링제로 표면 처리된 실리카 입자 (a)는 표면에 상기 관능기를 갖는다. 실리카 입자 (a)는 적어도 (메타)아크릴로일기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다.

- [0027] 상기 실란 커플링제는 중심 규소 원자에 가수 분해성기(가수 분해에 의해 실라놀기를 형성할 수 있는 기) 및 관능기가 결합한 화합물인 것이 바람직하며, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 등의 아릴알콕시실란 화합물; 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 등의 (메타)아크릴로일기 함유 알콕시실란 화합물; 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란 등의 알킬알콕시실란 화합물; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등의 비닐알콕시실란 화합물; p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴알콕시실란 화합물; 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 에폭시기 함유 알콕시실란; 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란 등의 메르캅토기 함유 알콕시실란 화합물; 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실란-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노기 함유 알콕시실란 화합물; 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트기 함유 알콕시실란 화합물; 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란 등의 염화 알킬알콕시실란 화합물이나, 트리플루오로프로필트리메톡시실란 등의 불화 알킬알콕시실란 화합물

등의 할로겐화 알킬알콕시실란 화합물; 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는 1종만 사용할 수도 있고, 2종 이상 병용할 수도 있다.

- [0028] 조성물 100질량% 중의 실리카 입자 (a)의 농도는 10질량% 이상, 70질량% 이하(즉, 10~70질량%)인 것이 바람직하다. 실리카 입자 농도는 15질량% 이상이 보다 바람직하며, 20질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또한 65질량% 이하가 보다 바람직하며, 60질량% 이하가 더욱 바람직하다(즉, 15~65질량%가 보다 바람직하고, 20~60질량%가 더욱 바람직하다). 실리카 입자 (a)가 표면 처리되어 있는 경우에는, 표면 처리된 실리카 입자의 농도가 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0029] 특히, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)가 (b-3)만으로 구성되는 경우에는, 조성물 100질량% 중의 실리카 입자 (a)의 농도는 20~70질량%가 바람직하며, 30~70질량%가 보다 바람직하고, 40~70질량%가 더욱 바람직하다.
- [0030] 또한, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)가 (b-1) 및 (b-2) 중 적어도 1종과 (b-3)으로 구성되는 경우에는, 조성물 100질량% 중의 실리카 입자 (a)의 농도는 20~60질량%가 바람직하다.
- [0031] 1-2. 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)
- [0032] 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)로서는 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있으며, 에틸렌성 불포화기를 1분자 중에 1개 갖는 단관능 단량체 및 에틸렌성 불포화기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 가교성 단량체를 모두 사용할 수 있다.
- [0033] 단관능 단량체로서는 (메타)아크릴산 에스테르; N-비닐-2-피롤리돈(NVP) 등의 비닐계 단량체; 스티렌, p-tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, p-하이드록시스티렌 등의 스티렌계 단량체(스티렌류); (메타)아크릴산 등의 카복시기 함유 단량체; 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트(HEA), 3-하이드록시-2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-페녹시-2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 수산기 함유 단량체; 환상 트리메틸올프로판 포말 아크릴레이트(CTFA) 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기한 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 구체적으로는, 예를 들어 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트(BA), 이소부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 알킬 에스테르;
- [0035] 사이클로헥실(메타)아크릴레이트(CHA) 등의 (메타)아크릴산 사이클로알킬 에스테르;
- [0036] 2,4-디브로모-6-sec-부틸페닐(메타)아크릴레이트, 2,4-디브로모-6-이소프로필페닐(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐(메타)아크릴레이트, 펜타브로모페닐(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 아릴 에스테르;
- [0037] 벤질(메타)아크릴레이트, 펜타브로모벤질(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 아르알킬 에스테르;
- [0038] 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시-2-메틸에틸(메타)아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 2,4-디브로모페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 2-브로모페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 1-나프틸옥시에틸(메타)아크릴레이트, 2-나프틸옥시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시-2-메틸에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸(메타)아크릴레이트 등의 아릴옥시 단위를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르;
- [0039] 페닐티오에틸(메타)아크릴레이트, 1-나프틸티오에틸(메타)아크릴레이트, 2-나프틸티오에틸(메타)아크릴레이트 등의 아릴티오옥시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르;
- [0040] 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트, 페녹시 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트 등의 알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트;
- [0041] 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0042] 단관능 단량체로서는, (메타)아크릴산 에스테르, N-비닐-2-피롤리돈(NVP), 환상 트리메틸올프로판 포말 아크릴레이트(CTFA), 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트(HEA), 3-하이드록시-2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-페녹시-2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 또는 스티렌계 단량체(스티렌류)가 바람직하며, 특히 n-부틸(메타)아크릴레이트(BA), 사이클로헥실(메타)아크릴레이트(CHA) 또는 N-비닐-2-피롤리돈(NVP)이 바람직하다.

- [0043] 가교성 단량체로서는, 테트라메틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(EGDA), 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TeEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PEGDA), 프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TPGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PPGDA), 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트(BDDA), 폴리부틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PBGDA), 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트(HDDA) 등의 알킬렌 글리콜 폴리(메타)아크릴레이트;
- [0044] 네오펜틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트(NPGDA), 디네오펜틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DNPGDA) 등의 네오펜틸 글리콜 폴리(메타)아크릴레이트;
- [0045] 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA), 에톡시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA-EO), 프로폭시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA-PO), 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트 등의 트리메틸올프로판 폴리(메타)아크릴레이트;
- [0046] 글리세릴 트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화 글리세릴 트리(메타)아크릴레이트 등의 글리세릴 폴리(메타)아크릴레이트;
- [0047] 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA), 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA), 에톡시화 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA-EO), 프로폭시화 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA-PO), 에톡시화 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA-EO), 프로폭시화 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA-PO), 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트(DTMPTEA), 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA), 에톡시화 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA-EO), 프로폭시화 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA-PO) 등의 펜타에리트리톨 폴리(메타)아크릴레이트 등의 다관능 (메타)아크릴레이트;
- [0048] 디비닐벤젠(DVB) 등의 다관능 스티렌계 단량체;
- [0049] 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 메틸, 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 사이클로헥실, 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 에스테르 유도체 등의 알릴 에스테르계 단량체;
- [0050] 디알릴 프탈레이트, 디알릴 이소프탈레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 등의 다관능 알릴 에스테르계 단량체;
- [0051] 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 (메타)아크릴레이트(VEEA);
- [0052] 우레탄 아크릴레이트 올리고머(예를 들어, 시코(SHIKOH, 등록 상표) 시리즈(닛폰고세이카가쿠코교 가부시카이가이샤(The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.) 제품), CN 시리즈(사토머(Sartomer)사 제품), 유니딕(UNIDIC, 등록 상표) 시리즈(DIC 가부시카이가이샤(DIC Corporation) 제품), KAYARAD(등록 상표) UX 시리즈(닛폰 카야쿠 가부시카이가이샤(Nippon Kayaku Co.,Ltd.) 제품) 등);
- [0053] 에폭시 아크릴레이트 올리고머(예를 들어 EBECRYL 시리즈(다이셀올넥스 가부시카이가이샤(DAICEL-ALLNEX LTD.) 제품), NK 올리고 시리즈(신나카무라카가쿠코교 가부시카이가이샤(Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.) 제품), 네오 폴 시리즈(니혼유피카 가부시카이가이샤(Japan U-pica co.,ltd.) 제품), 에폭시 에스테르 시리즈(교에이샤카가쿠 가부시카이가이샤(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD) 제품));
- [0054] 아크릴 수지 아크릴레이트 올리고머(예를 들어 HA 시리즈(쇼와덴코머테리얼즈 가부시카이가이샤(Showa Denko Materials Co.,Ltd.) 제품), EBECRYL 시리즈 및 KRM 시리즈(모두 다이셀올넥스 가부시카이가이샤 제품)) 등을 들 수 있다.
- [0055] 또한, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)에는 상기한 바와 같은 올리고머도 포함하는 의미로 사용한다.
- [0056] 가교성 단량체로서는, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트(BDDA), 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트(HDDA), 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(EGDA), 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TEGDA), 디프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TPGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TeEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PPGDA), 폴리부틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PBGDA), 테트라메틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA), 에톡

시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA-EO), 프로폭시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA-PO), 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA), 에톡시화 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA-EO), 프로폭시화 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA-PO), 에톡시화 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA-EO), 프로폭시화 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA-PO), 에톡시화 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA-EO), 프로폭시화 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA-PO), 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트(DTMPTEA), 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 메틸, 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 (메타)아크릴레이트(VEEA), 네오펜틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트(NPGDA), 또는 디네오펜틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DNPGDA), 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA), 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA), 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 디비닐벤젠(DVB), 디알릴 프탈레이트, 또는 디알릴 이소프탈레이트, 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 사이클로헥실, 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 에스테르 유도체가 바람직하고, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트(BDDA), 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트(HDDA), 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(EGDA), 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TEGDA), 디프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TPGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(TeEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PPGDA), 폴리부틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(PBGDA), 테트라메틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA), 에톡시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA-EO), 프로폭시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA-PO), 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA), 에톡시화 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA-EO), 프로폭시화 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA-PO), 에톡시화 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA-EO), 프로폭시화 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA-PO), 에톡시화 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA-EO), 프로폭시화 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA-PO), 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트(DTMPTEA), 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 메틸, 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 (메타)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

- [0057] 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)는 하기 (b-1)~(b-3) 중 어느 하나로 분류할 수 있다. (b-1) 또는 (b-2)로 분류되는 모노머는 비교적 점도가 높은 모노머이며, (b-3)으로 분류되는 모노머는 비교적 점도가 낮은 모노머이다.
- [0058] 모노머 (b-1)은 우레탄 결합(-O-C(=O)NH-) 또는 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조(-O-CH₂-C(OH)-구조)를 갖는 모노머이다.
- [0059] 우레탄 결합을 갖는 모노머로서는, 상기한 바와 같은 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 들 수 있다.
- [0060] (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조는 에폭시기와 카복실기의 개환 중합에 의해 형성되는 구조이다. 이러한 구조를 갖는 모노머로서는, 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 아크릴 수지 아크릴레이트 올리고머 등을 들 수 있다.
- [0061] 모노머 (b-2)는 우레탄 결합 및 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조의 어느 하나도 가지고 있지 않은 모노머이며, 에틸렌성 불포화기 수가 모노머 1분자 중 3 이상이고, 또한 에틸렌성 불포화기 농도가 4.8 mmol/g 이상인 모노머이다.
- [0062] 모노머 (b-2)로서는, 상술한 가교성 단량체로부터 모노머 (b-2)의 요건을 갖는 것을 선택할 수 있으며, 예를 들어 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트(TMPTA), 에톡시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화 (3) 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 에톡시화 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA-EO), 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트(DTMPTEA), 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA), 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트(PETTA) 또는 에톡시화 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETA-EO) 등이 이에 해당한다.
- [0063] 모노머 (b-3)은 우레탄 결합 및 (1-하이드록시, 2-옥시)에틸렌 구조를 가지고 있지 않은 모노머이며, 에틸렌성 불포화기 수가 모노머 1분자 중 3 미만이라는 요건 및 에틸렌성 불포화기 농도가 4.8 mmol/g 미만이라는 요건 중 적어도 하나를 만족하는 모노머이다.
- [0064] 모노머 (b-3)으로서, 상술한 단관능 단량체 및 가교성 단량체로부터 모노머 (b-3)의 요건을 갖는 것을 선택할 수 있으며, 예를 들어 2-(알릴옥시메틸)아크릴산 메틸(AOMA), 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트(BDDA), 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트(HDDA) 또는 환상 트리메틸올프로판 포말 아크릴레이트(CTFA) 등이 이에 해당한다.

다.

- [0065] 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)는 모노머 (b-1)만, 모노머 (b-2)만, 또는 모노머 (b-3)만을 사용할 수도 있고, (b-1), (b-2) 및 (b-3)의 2 이상을 사용할 수도 있지만, 본 발명의 조성물을 기재에 도공하기 쉽다는 관점에서, 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)는 모노머 (b-1) 및 모노머 (b-2) 중 적어도 1종과 모노머 (b-3)으로 구성되거나, 또는 모노머 (b-3)만으로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0066] 본 발명의 조성물을 기재에 도공하기 쉽다는 관점에서는, 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)의 온도 25℃에서의 점도가 2000 mPa·s 이하인 것도 바람직하다. 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)로서 2종 이상 사용하는 경우에는, 2종 이상의 모노머 (b)를 혼합한 상태에서 상기 범위의 점도를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0067] 또한, 모노머의 점도 측정은 (b-1) 또는 (b-2)에 해당하는 모노머를 사용하는 경우와, (b-1) 및 (b-2) 중 적어도 1종과 (b-3)을 사용하는 경우에는, 도키산교 가부시키가이샤(Toki Sangyo Co., Ltd) 제품, TVE-22H를 이용하여, 샘플양 0.2 mL, 로터 지름이 직경 1.9 cm이고, 회전 속도가 20 rpm, 레인지 "H"인 조건으로 측정하면 무방하다. 또한, (b-3)에 해당하는 모노머만을 사용하는 경우에는, 도키산교 가부시키가이샤 제품, TV-100EL을 이용하여, 샘플양 1.1 mL, 로터 지름이 직경 4.7 cm이고, 회전 속도가 5 rpm, 또한 레인지는 점도가 ~100 mPa·s일 때에는 "M", 100~200 mPa·s일 때에는 "2.5 M", 200 mPa·s 이상일 때에는 "5 M"인 조건으로 측정하면 무방하다.
- [0068] 상기 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)의 온도 25℃에서의 점도는 1000 mPa·s 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 500 mPa·s 이하이고, 하한은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 0.5 mPa·s일 수도 있다.
- [0069] 1-3. 암모니아 (c)
- [0070] 본 발명의 조성물은 암모니아 (c)를 조성물 100질량% 중, 0.05~4.5질량% 포함한다. 조성물이 상기 범위의 암모니아 (c)를 포함함으로써, 조성물의 점도 상승을 억제할 수 있다.
- [0071] 암모니아 (c)의 조성물 100질량% 중의 함유량은 0.05질량% 이상이 바람직하며, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.2질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한 3질량% 이하가 바람직하며, 1.5질량% 이하가 보다 바람직하다. 즉, 암모니아 (c)의 조성물 100질량% 중의 함유량은 0.05~3질량%가 바람직하며, 0.1~1.5질량%가 보다 바람직하고, 0.2~1.5질량%가 더욱 바람직하다. 암모니아양이 과잉이 되면, 악취, 경화 조성물의 황변, 경화 조성물의 외관 악화의 문제가 발생하기 쉬워진다.
- [0072] 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)가 모노머 (b-3)만으로 구성되는 경우에는, 암모니아 (c)의 양은 조성물 100질량%에 대하여 0.05질량% 이상, 1.5질량% 이하가 바람직하며, 0.05질량% 이상, 0.5질량% 이하가 보다 바람직하다. 또한, 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)가 모노머 (b-1) 및 (b-2) 중 적어도 1종과 모노머 (b-3)으로 구성되는 경우에는, 암모니아 (c)의 양은 조성물 100질량%에 대하여 0.1질량% 이상, 1질량% 이하가 바람직하다.
- [0073] 암모니아양은 후술하는 실시예에서 나타내는 바와 같이, 가스 크로마토그래피를 사용하여 검량선법(내부 표준)에 의해 정량할 수 있다.
- [0074] 1-4. 중합 개시제
- [0075] 본 발명의 조성물은 중합 개시제를 포함하고 있을 수도 있다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 광중합 개시제, 열중합 개시제 등을 들 수 있으며, 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 병용할 수도 있다. 또한, 광중합 개시제 중에는 열중합 개시제로서 작용하는 것이 있으며, 또한 열중합 개시제 중에는 광중합 개시제로서 작용하는 것이 있기 때문에, 양성질을 갖는 것은 광조사 또는 가열에 의해 활성 에너지전 경화형 수지 조성물을 경화시킬 수 있다. 중합 개시제 중에서는, 형성된 피막, 활성 에너지전 경화형 수지 조성물이 적용되는 기재 등에 열이력을 부여하지 않기 때문에, 광중합 개시제가 바람직하다.
- [0076] 열중합 개시제로서는, 예를 들어 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4'-디메틸발레로니트릴), 벤조일 퍼옥사이드, 1,1-비스(tert-부틸 퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로hex산, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유용성 개시제, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄, 과황산 나트륨 등의 과황산염; 과산화수소 등의 수용성 과산화물, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 이염산염 등의 수용성 아조 화합물 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이와 같은 예시에만 한정되는 것은 아니다. 이들 열중합 개시제는 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다.
- [0077] 광중합 개시제로서는, 예를 들어 벤조페논, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-

1-온, 옥시페닐-아세틱 에시드 2-[2-옥소-2-페닐아세톡시에톡시]-에틸 에스테르, 옥시페닐아세틱 에시드 2-[2-하이드록시에톡시]-에틸 에스테르, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐) 2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐] 2-모폴리노프로판-1-온, 2-모폴리노프로판-1-온, 요오도늄, 설포늄염, 디아조늄염, (4-메틸페닐[4-(2-메틸프로필)페닐])-헥사플루오로포스페이트, 디에틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이와 같은 예시에만 한정되는 것은 아니다. 이들 광중합 개시제는 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다.

[0078] 중합 개시제의 양은 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b) 100질량부에 대하여, 예를 들어 1질량부 이상, 25질량부 이하이다.

[0079] 1-5. 그 외 성분

[0080] 본 발명의 조성물은 실리카 입자 (a), 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b), 암모니아 (c) 및 바람직하게 사용되는 중합 개시제 이외에, 용제를 포함하고 있을 수도 있는데, 본 발명의 조성물은 소정량의 암모니아에 의해 점도 저감 효과를 발휘할 수 있기 때문에, 용제는 포함되어 있지 않거나, 포함되어 있어도 소량인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 조성물에는 용제가 포함되어 있지 않거나, 또는 포함되어 있는 경우에는 조성물 100질량% 중, 3.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 2.0질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 용제가 포함되지 않거나, 또는 포함되는 용제량이 적은 것은 환경에 대한 부하를 저감할 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한 용제가 소정 이상 포함되어 있으면, 건조 공정이 필요해지고 생산성이 저하되는 외에, 용제가 소정 이상 포함되어 있는 경우에 건조 공정을 생략하면, 조성물의 경화물의 외관이 악화되거나 강도가 저하된다는 결함이 있다. 이러한 관점에서 용제가 포함되지 않은 또는 용제량이 적은 것은 바람직하다.

[0081] 용제량은 후기하는 실시예에서 나타내는 바와 같이, 가스 크로마토그래피를 이용하여 검량선법(내부 표준)에 의해 정량할 수 있다.

[0082] 또한, 본 발명의 조성물은 실리카 입자 (a), 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b), 암모니아 (c), 중합 개시제, 용제 이외의 다른 첨가제가 포함되어 있을 수도 있는데, 다른 첨가제는 조성물 100질량% 중, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이다.

[0083] 1-6. 조성물의 점도

[0084] 본 발명의 조성물은 암모니아 (c)가 포함되어 있기 때문에, 점도 상승이 억제되고 있다. 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)의 점도(2중 이상 이용하고 있는 경우에는 혼합물의 점도)에 대한 조성물의 점도의 비는 90 이하가 바람직하며, 70 이하가 보다 바람직하고, 60 이하가 더욱 바람직하고, 하한은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 3 이상일 수도 있고, 5 이상일 수도 있다(즉, 90~3이 바람직하고, 70~5가 보다 바람직하고, 60~5가 더욱 바람직하다). 또한, 조성물의 점도의 측정은 조성물에 포함되는 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)의 종류에 따라, 그 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)에 적합한 상술한 측정 방법을 그대로 채용하면 무방하다.

[0085] 2. 제조 방법

[0086] 본 발명의 조성물은 실리카 입자 (a)의 합성 공정 (A), 및 모노머 치환 공정 (E)를 포함하는 제조 방법에 의해 조제할 수 있다. 당해 제조 방법은 공정 (A)와 공정 (E)의 사이에, 추가로 표면 처리 공정 (B)를 포함하고 있을 수도 있고, 모노머 치환 공정 (E)의 전(인 동시에, 표면 처리 공정 (B)를 포함하는 경우에는 공정 (B)의 후)에, 한외 여과 공정 (C) 및 이온 교환 공정 (D)를 포함하고 있을 수도 있다. 본 발명의 조성물이 포함하는 암모니아 (c)는 어느 하나의 단계에서 혼합될 수도 있다.

[0087] 2-1. 실리카 입자 (a)의 합성 공정 (A)

[0088] 실리카 입자 (a)의 합성 공정 (A)(이하, 단순히 공정 (A)라고도 한다)에서는, 알콕시실란을 염기성 촉매 및 물의 존재하에서 가수 분해 축합함으로써 실리카 입자를 제조한다.

[0089] 상기 알콕시실란은 규소 원자의 치환기로서 알콕시기를 갖는 화합물이며, 규소 원자의 치환기로서 알콕시기 외에, 탄소수 2~6의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기를 가지고 있을 수도 있다. 또한, 상기 알킬기의 수소 원자는 할로겐 원자, 비닐기, 글리시딜기, 메르캡토기, 아미노기 등으로 치환되어 있을 수도 있다.

[0090] 알콕시실란으로서, 알콕시기와, 무치환 또는 치환 알킬기가 규소 원자에 결합한 화합물을 들 수 있으며, 1~4 관능의 알콕시실란을 사용할 수 있고, 특히 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등의 4관능성 알콕시실란이 바

람직하다.

- [0091] 알콕시실란을 가수 분해·축합하는 반응액 중 알콕시실란의 농도는 예를 들어 0.1 mmol/g 이상이며, 3 mmol/g 이하이다. 반응액 중 알콕시실란의 농도가 이 범위에 있으면, 반응 속도의 제어가 용이해지고, 입자 지름을 균일하게 할 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 반응액 중 물의 농도는 투입 시(가수 분해·축합 시작 전)의 양을 기준으로 2 mmol/g~25 mmol/g인 것이 바람직하고, 물과 알콕시실란의 몰비(물/알콕시실란)는 4~10이 바람직하다.
- [0093] 상기 염기성 촉매로서는, 암모니아류, 아민류, 제4급 암모늄 화합물 등을 들 수 있으며, 그 중에서도, 입자 지름의 제어가 용이한 관점 및 얻어지는 실리카 입자의 순도를 높이는 관점에서, 암모니아류, 아민류가 바람직하다. 촉매 효과와 제거 용이성을 겸비하는 관점에서는, 암모니아류가 바람직하고, 암모니아가 특히 바람직하다.
- [0094] 반응액 중 염기성 촉매의 농도는 0.8 mmol/g~2 mmol/g인 것이 바람직하다. 또한, 염기성 촉매와, 염기성 촉매와 물의 합계 질량비(염기성 촉매/(염기성 촉매+물))는 0.2 이상이며, 0.32 이하인 것이 바람직하다.
- [0095] 알콕시실란을 가수 분해·축합할 때에는, 추가로 희석제를 공존시킬 수도 있다. 희석제로서는 수용성 유기 용매가 바람직하며, 수용성 유기 용매로서는 알코올 용매가 바람직하고, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올, n-부틸 알코올, t-부틸 알코올, 펜틸 알코올 등의 모노올류가 보다 바람직하고, 특히 메탄올이 바람직하다.
- [0096] 반응액 중 희석제는 40질량% 이상, 90질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 희석제는 알콕시실란과 물의 합계 100질량부에 대하여 120질량부 이상, 500질량부 이하인 것이 바람직하다. 단, 알콕시실란의 가수 분해·축합에 의해 알코올의 양이 변화하므로, 상기 희석제의 양은 투입 시(가수 분해·축합 시작 전)의 양을 기준으로 한다.
- [0097] 반응액에는, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류; 아세트산 에틸 등의 에스테르류; 이소옥탄, 사이클로헥산 등의 파라핀류; 디옥산, 디에틸 에테르 등의 에테르류; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류; 등의 소수성 유기 용매가 포함되어 있을 수도 있다. 이들 소수성 유기 용매를 사용하는 경우, 분산성을 향상시키기 위해 계면 활성제를 첨가할 수도 있다.
- [0098] 상기 각 성분은 적당한 순서로 혼합할 수도 있으나, 예를 들어 알콕시실란 이외의 성분을 미리 혼합한 예비 혼합액을 조제한 후, 이 예비 혼합액에 알콕시실란을 첨가함으로써 혼합할 수도 있다.
- [0099] 알콕시실란을 가수 분해·축합할 때, 반응 온도는 20~70℃가 바람직하고, 가수 분해·축합 계속 시간은 30분~100시간인 것이 바람직하다.
- [0100] 2-2. 표면 처리 공정 (B)
- [0101] 본 발명의 바람직한 제조 방법은 표면 처리 공정 (B)(이하, 단순히 공정 (B)라고도 한다)를 가지고 있는 것이 바람직하다. 공정 (B)에서는, 상술한 실란 커플링제와, 상기 공정 (A)에서 얻어지는 알콕시실란의 가수 분해·축합 후의 반응액을 혼합하는 것이 바람직하다. 혼합 시에는, 공정 (A)에서 얻어지는 알콕시실란의 가수 분해·축합 후의 반응액에 실란 커플링제를 첨가하는 것이 바람직하며, 특히 적하하는 등 하여 실란 커플링제를 복수회로 나누어 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0102] 실란 커플링제는 공정 (A)에서 사용한 알콕시실란의 양(투입량) 100질량부에 대하여 1~30질량부 정도, 바람직하게는 7~15질량부 사용하는 것이 바람직하다. 실란 커플링제의 전량과 공정 (A)의 상기 반응액을 혼합한 후에는, 예를 들어 10~30시간 정도 교반하는 것이 바람직하다. 공정 (B)는 30~60℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0103] 2-3. 한외 여과 공정 (C)
- [0104] 공정 (A)의 후, 또는 공정 (B)의 후, 한외 여과막에 의해 여과하는 한외 여과 공정 (C)(이하, 단순히 공정 (C)라고도 한다)를 수행하는 것이 바람직하다. 공정 (C)를 수행함으로써, 가수 분해·축합 후의 반응액에 포함되어 있던 물, 염기성 촉매나 필요에 따라 첨가되는 희석제, 케톤류 등이 제거되는 동시에, 상기 공정 (B)에서 실리카 입자 표면을 피복하지 못한 잉여의 표면 처리제를 제거할 수 있다. 공정 (C)에서, 한외 여과막에 의해 여과하면서, 상기 반응액의 분산매(반응 용매)와는 상이한 알코올계 용매 등의 분산매를 첨가할 수도 있다. 용매 전환에서는, 실리카 입자(표면 처리되어 있는 경우에는, 표면 처리 실리카 입자)의 농도가 5~20질량% 정도가 될 때까지 농축하여, 실리카 입자 분산체로 하는 것이 바람직하다.

- [0105] 2-4. 이온 교환 공정 (D)
- [0106] 공정 (C) 후의 실리카 입자 분산체에, 추가로 양이온 교환 수지로 처리하는 이온 교환 공정 (D)(이하, 단순히 공정 (D)라고도 한다)를 수행하는 것이 바람직하며, 공정 (D)에 의해 입자 표면에 흡착한 염기성 촉매 등을 제거할 수 있다. 양이온 교환 수지는 종래 공지의 것을 사용 가능하며, 약산성 양이온 교환 수지, 강산성 양이온 교환 수지 중 어느 하나를 사용할 수도 있다. 약산성 양이온 교환 수지로서는, 예를 들어 앰버라이트(Amberlite) IRC-76(오가노 가부시카가이샤(ORGANO CORPORATION) 제품), 다이아이온(DIAION) WK10, WK20(미츠비시카카쿠 가부시카가이샤(Mitsubishi Chemical Corporation) 제품), 레바티트(Lewatit) CNP80(바이엘(주)(BAYER) 제품) 등을 들 수 있다. 강산성 양이온 교환 수지로서는, 예를 들어 앰버리스트(Amberlyst) 16, 앰버라이트 IR-120B(오가노 가부시카가이샤 제품), 다이아이온 PK-208, PK-228, PK-216(미츠비시카카쿠 가부시카가이샤 제품), 듀올라이트(DUOLITE) C-26, 듀올라이트 ES-26(스미토모카카쿠 가부시카가이샤(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 제품), MSC-1, 88(다우사(Dow) 제품) 등을 들 수 있다.
- [0107] 2-5. 모노머 치환 공정 (E)
- [0108] 모노머 치환 공정 (E)(이하, 단순히 공정 (E)라고도 한다)에서는, 공정 (A)~공정 (D) 중 어느 하나로 얻어지는 실리카 입자 분산체와 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)를 혼합하고, 공정 (A)~공정 (D) 중 어느 하나에 포함되는 분산매를 증류 제거한다. 분산매의 증류 제거는 원심 분리나, 감압 증류 등에 의한 용매 증류 제거 등의 고액 분리 수단에 의해 제거하면 무방하며, 이로써 공정 (A)~공정 (D) 중 어느 하나에 포함되는 분산매가 에틸렌성 불포화기 함유 모노머 (b)로 치환된다. 공정 (E)에서 분산매를 증류 제거하는 조건은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 온도는 20~60℃, 압력은 1~400 hPa, 시간은 1~60시간으로 하면 무방하다.
- [0109] 또한, 본 발명의 조성물이 포함하는 암모니아 (c)는 공정 (A)의 염기 촉매로서의 암모니아일 수도 있고, 공정 (B)~공정 (E) 중 적어도 어느 하나의 공정에서 암모니아를 혼합함에 의한 것일 수도 있다. 암모니아 (c)의 양은 공정 (A)~(E) 중 어느 하나의 단계에서 혼합되는 암모니아의 혼합량, 공정 (E)에서의 모노머 혼합 전의 pH, 공정 (E)의 실시 조건 등에 의해 조정할 수 있다. 공정 (E)에서의 모노머 혼합 전의 pH는 5.5~11.5인 것이 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 조성물은 점도 상승을 억제할 수 있기 때문에, 접착 재료, 치과용 재료, 광학 부재, 코팅 재료(하드 코트용, 눈부심 방지용), 나노 복합 재료, 연마재, 나노임프린트, 잉크젯, 레지스트 등의 정밀 미세 구조를 형성하는 용도 등의 코팅 조성물로서 유용하다.
- [0111] 본원은 2022년 7월 22일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-117481호를 기초로 하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2022년 7월 22일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-117481호의 명세서의 전체 내용이 본원에 참고를 위해 인용된다.
- [0112] **실시예**
- [0113] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명이 이하의 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니며, 상기, 후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가해 실시하는 것도 물론 가능하며, 이들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0114] 하기 실시예 및 비교예를 이하의 방법으로 평가했다.
- [0115] (1) 실리카 입자의 입자 지름의 측정
- [0116] 실리카 입자를 니혼덴시 가부시카가이샤(JEOL Ltd.) 제품 주사형 전자 현미경 JSM-7600F로 촬영하고, 촬영한 SEM상으로부터 임의의 입자 50개에 대하여 직경(긴 지름)을 버니어 캘리퍼스로 측정하고, 50개의 직경의 산술 평균값을 평균 1차 입자 지름으로 했다. 또한, 1개의 실리카 입자에 대하여 긴 지름과 짧은 지름을 측정하여 구형비(긴 지름/짧은 지름)를 산출하고, 50개의 실리카 입자에 대하여 측정한 구형비를 평균함으로써 평균 구형비를 구했다. 또한 주사형 전자 현미경에서의 사진 촬영에서, 사진 1매의 시야 중에 입자가 50~100개가 되도록 측정 배율을 설정하여 수행했다.
- [0117] (2) 모노머의 점도 측정
- [0118] 상기 (b-3)에 해당하는 모노머를 하기 방법으로 측정했다. 샘플을 소정량 스테이지 위에 올려 놓고, 하기 조건 하, 회전 시작부터 1분 후의 점도를 기록했다.

- [0119] 장치: 도키산교 가부시킴가이샤 제품, TV-100EL
- [0120] 측정 온도: 25℃
- [0121] 로터 지름: 직경 4.7 cm
- [0122] 회전 속도: 5 rpm
- [0123] 레인지: M(~100 mPa · s)
- [0124] 2.5 M(100~200 mPa · s)
- [0125] 5 M(200~mPa · s)
- [0126] 샘플양: 1.1 mL
- [0127] (3) 실리카 입자의 모노머 분산체의 점도 측정
- [0128] 실리카 입자의 모노머 분산체의 점도는 점도의 값에 따라, (2)와 동일한 방법으로 측정했다.
- [0129] (4) 암모니아 함유량의 측정 방법
- [0130] 유리 바이알에 분산체 1 g, 아니솔(내부 표준 물질) 0.02 g, 아세토니트릴 4 g 칭량함으로써 측정용 샘플을 얻었다. 구멍 지름 0.45 μm의 시린지 필터로 샘플을 여과 후, 가스 크로마토그래피(GC: NexisGC-2030(가부시킴가이샤 시마즈세이사쿠쇼(Shimadzu Corporation) 제품, 컬럼: DB-WAX(애질런트 테크놀로지스(주)(Agilent Technologies, Inc.) 제품)에 의해 암모니아양을 분석했다.
- [0131] 측정법: 검량선법(내부 표준)
- [0132] 컬럼 길이: 30 m
- [0133] 컬럼 내경: 0.45 mm
- [0134] 캐필러리 내막 두께: 0.85 μm
- [0135] 캐리어 가스: 헬륨
- [0136] 컬럼 온도: 40℃ 2분 유지, 10℃/min으로 180℃까지 승온, 50℃/min으로 230℃까지 승온, 230℃에서 10분 유지
- [0137] 주입구 온도: 230℃
- [0138] 검출기 온도: BID(230℃)
- [0139] 검출 물질과 시간예: 암모니아(0.4 min), 아니솔(6.6 min)
- [0140] (5) 용제(메탄올) 함유량의 측정 방법
- [0141] 유리 바이알에 분산체 0.2 g, 내부 표준 물질로서의 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 0.02 g을 n-부탄올 5 g과 혼합했다. 혼합액을 구멍 지름 0.45 μm의 필터로 여과하고, 여과액 중의 용매의 함유량을 가스 크로마토그래피를 이용하여 검량선법(내부 표준)에 의해 결정했다. 가스 크로마토그래피의 조건은 이하와 같이 했다.
- [0142] 장치: GC-2014(가부시킴가이샤 시마즈세이사쿠쇼 제품)
- [0143] 컬럼: 캐필러리 컬럼 InertCap Pure-WAX(지엘 사이언스 가부시킴가이샤(GL Sciences Inc.) 제품, 컬럼 길이: 30 m, 컬럼 내경: 0.25 mm, 캐필러리 내막 두께: 0.25 μm)
- [0144] 캐리어 가스: 헬륨
- [0145] 컬럼 온도: 50℃에서 5분간 유지, 10℃/분으로 승온, 240℃에서 6분간 유지
- [0146] 주입구 온도: 280℃
- [0147] 검출기 온도: 280℃(FID)
- [0148] 검출되는 물질과 유지 시간예: 메탄올(2.5분), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(12.3분)
- [0149] (6) 모노머 치환 전 pH의 측정 방법
- [0150] 유리 바이알에 분산체 1 g, 물 1 g을 칭량하고, 균일화하여 측정용 샘플을 얻었다. 취득한 측정용 샘플의 pH를

시험지(Johnson TEST PAPERS사 제품 Comparator Strips)를 이용하여 측정했다.

- [0151] 실시예 1
- [0152] 공정 1A 입자 합성 공정
- [0153] 교반기, 적하구, 온도계를 구비한 50 L의 SUS제 용기에 메탄올 16500 g, 물 4200 g, 25% 암모니아수 2000 g, 30분간 교반함으로써 균일한 혼합 용액을 얻었다. 상기 혼합 용액의 액체 온도를 49~51℃로 조정하고 교반하면서, 테트라메틸 오르토실리케이트(TMOS) 5700 g을 적하구로부터 90분간 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후에도 계속해서 상기 액체 온도를 유지하면서 30분간 교반을 수행함으로써, 실리카 입자의 알코올성 용액 현탁체(현탁체 1A)를 얻었다.
- [0154] 공정 1B 표면 처리 공정
- [0155] 상기 공정에서 얻어진 현탁체 1A를 다시 교반하면서 50℃로 승온하고, 액체 온도 및 교반을 유지하면서, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(신에츠키가쿠코교 가부시키가이샤(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제품, KBM-503) 660 g을 적하구로부터 120분간 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후에도 계속해서 상기 액체 온도를 유지하면서 15시간 교반을 수행함으로써, 입자 표면에 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 알코올성 용액 현탁체(현탁체 1B)를 얻었다.
- [0156] 공정 1C 한외 여과 공정
- [0157] 상기 공정 B에서 얻어진 현탁체 1B를 분획 분자량 약 10000의 세라믹제 관상 한외 여과막이 장착된 시판의 한외 여과막을 이용하여, 실온에서 메탄올을 적절히 가하면서 용매 치환을 수행하고, SiO₂ 농도가 약 11%가 될 때까지 농축함으로써, pH 9.3, 입자 표면에 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 메탄올 현탁체(현탁체 1C)를 얻었다.
- [0158] 공정 1D 이온 교환 공정
- [0159] 현탁체 1C를 수소형 강산성 양이온 교환 수지 앰버라이트 IR-120B(오가노 가부시키가이샤 제품)를 충전한 컬럼에, 실온 조건하에, 1시간당 공간 속도가 3인 통액 속도로 통과시킴으로써, pH 6.1의 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 메탄올 현탁체(현탁체 1D)를 얻었다.
- [0160] 공정 1E 모노머 치환 공정
- [0161] 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 메탄올 현탁체(현탁체 1D)를 1800 g 칭량하고, 포함되는 실리카 입자와 동량의 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA)(모노머 (b-3))를 첨가하고, 로터리 에바포레이터로 용매를 증류 제거함으로써 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 HDDA 분산체(분산체 1E)를 얻었다.
- [0162] 실시예 2, 3
- [0163] 공정 1C 및 공정 1D 중 적어도 어느 하나의 실시를 생략하고 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 메탄올 현탁체(현탁체 1D)의 pH를 각각 9.3, 10.8로 변경하는 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 현탁체 2D(실시예 2), 3D(실시예 3)를 얻고, 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 HDDA 분산체 2E(실시예 2), 3E(실시예 3)를 얻었다.
- [0164] 실시예 4
- [0165] 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 메탄올 현탁체(현탁체 3D)의 용매를 증류 제거하는 시간을 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여, 메타크릴기를 갖는 실리카 입자의 HDDA 분산체 4E(실시예 4)를 얻었다.
- [0166] 비교예 1
- [0167] 실시예 1의 공정 1D에서의 1시간당 공간 속도를 2로 변경한 것 이외는 동일한 조작을 수행했다.
- [0168] 실시예 및 비교예를 상기 (1)~(6)에 따라 평가한 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

성분	실시에 1		실시에 2		실시에 3		실시에 4		비교예 1
	실리카 입자 (a)	입자 지름 (nm) 양(결량부)	50	50	50	50	50	50	
모노머 (b)	종류	HDDA	HDDA	HDDA	HDDA	HDDA	HDDA	HDDA	HDDA
		(b-3)	(b-3)	(b-3)	(b-3)	(b-3)	(b-3)	(b-3)	(b-3)
암모니아 (c)	양(ppm)	50	50	50	50	50	50	50	50
모노머 치환 전 pH		1624	3499	12538	891	404			
모노머 점도(mPa·s)		6.1	9.3	10.8	10.8	5.2			
모노머 점도(mPa·s)		6	6	6	6	6			
모노머 분산체 점도(mPa·s)		71	68	273	170	560			
MeOH(%)		1.72	1.27	1.40	1.33	1.40			
점도 상승률		12	11	46	28	93			

[0169]

[0170] 또한, 실시에 1~4 중 어느 것에 대해서도, 실리카 입자의 평균 구형비는 1.05~1의 범위였다.