

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08J 7/04 C08J 7/00		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1998년 12월 01일 특0155460 1998년 07월 15일
(21) 출원번호	특1995-008843	(65) 공개번호	특1995-029300
(22) 출원일자	1995년 04월 14일	(43) 공개일자	1995년 11월 22일
(30) 우선권주장	94-076179 1994년 04월 14일 일본(JP) 94-285616 1994년 11월 18일 일본(JP) 94-316773 1994년 12월 20일 일본(JP)		
(73) 특허권자	가부시키가이샤도요다지도속키세이사쿠쇼	이소다니 치세이	
(72) 발명자	일본국 아이치켄 가리야시 도요다초 2초메 1반지 가토 요시후미 일본국 아이치켄 가리야시 도요다초 2초메 1반지 후지타 요시후미 일본국 아이치켄 가리야시 도요다초 2초메 1반지 호즈미 아쓰시 일본국 아이치켄 가리야시 도요다초 2초메 1반지 니시오 아키테루 일본국 아이치켄 가리야시 도요다초 2초메 1반지		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 홍정표

(54) 박막의 형성방법

요약

우수한 내마모성 및 밀착력을 확실하게 발휘하는 내마모성 박막을 수지 기관 위에 형성시킨다.

아크릴계 내마모성 자외선 중합 경화도료와 폴리실록산계 내마모성 열중합 경화도료를 함유하는 내마모성 혼합도료를 제조하고 내마모성 혼합 도료로 이루어진 미경화층(3)을 수지 기판(1)위에 형성시킨다. 이어서, 미경화층(3)내의 용제를 제거한다. 다음에, 자외선을 조사하여 미경화층(3)내의 아크릴계 내마모성 자외선 중합 경화도료를 중합시키고 가열처리하여 미경화층(3)내의 폴리실록산계 내마모성 열중합 경화도료를 중합시킨다.

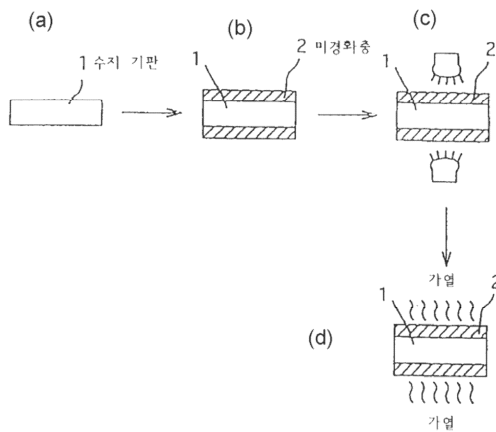
또한, 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막을 견고한 밀착력 하에서 수지 기판 위에 형성시킨다.

아크릴계 자외선 중합 경화도료, 실리콘계 내마모성 열중합 경화도료 및 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 혼합 도료를 제조하고 혼합 도료로 이루어진 미경화층(2)을 수지 기판(1) 위에 형성시킨다. 이어서, 미경화층(2) 내의 용매를 제거한다. 다음에, 자외선을 조사하여 미경화층(2) 내의 아크릴계 자외선 중합 경화도료를 중합시킨다. 또한, 가열처리하여 미경화층(2) 내의 실리콘계 내마모성 열중합 경화도료를 중합시키고 실란 커플링제와 결합시킨다.

또는 아크릴계 광중합 경화도료와 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하는 미경화 하지층(4)을 수지 기판(1)위에 형성시킨다. 실리콘계 열중합 경화도료와 퍼플루오로 알콕시실란(FAS)을 함유하는 미경화 상층(5)을 미경화 하지층(4)위에 형성한다. 자외선을 조사하여 미경화 하지층(4)을 중합시키고 가열처리하여 미경화 상층(5)을 중합시킨다.

미경화 상층(4)의 중합시에 실리콘계 열중합 경화도료 중의 실란올기와 FAS 중의 -OCH₃기가 반응하여 이들 사이에 실록산 결합이 생성되고, 이들이 견고하게 결합한다. 동시에, 폴리실록산 조성물의 실란올기와 미경화 상층(5)의 실란올기가 실록산 결합되어, 하지층(4)과 상층(5)이 견고하게 결합한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

박막의 형성방법

[도면의 간단한 설명]

- 제1도는 실시예 1의 방법을 도시한 개략적인 공정도이다.
- 제2도는 실시예 1의 방법에 따라 수득된 내마모성 박막의 개략적인 단면도이다.
- 제3도는 시험 실시예 2에서 실시예 2의 특성을 도시한 그래프이다.
- 제4도는 시험 실시예 3에서 실시예 1 및 3의 특성을 도시한 그래프이다.
- 제5도는 일반적인 내마모성 박막 형성방법을 도시한 개략적인 공정도이다.
- 제6도는 일반적인 내마모성 박막 형성방법을 도시한 개략적인 공정도이다.
- 제7도는 실시예 4의 방법을 도시한 개략적인 공정도이다.
- 제8도는 실시예 4, 5, 8 및 9에 관해 실리콘계 열중합 경화 도료와 FAS의 반응을 도시한 도면이다.
- 제9도는 실시예 4의 방법에 따라 수득된 발수성 내마모성 박막의 개략적인 단면도이다.
- 제10도는 실시예 5 및 7의 방법을 도시한 개략적인 공정도이다.
- 제11도는 실시예 5의 방법에 따라 수득된 발수성 내마모성 박막의 개략적인 단면도이다.
- 제12도는 실시예 6 및 10에 관해 FAS의 축합 반응을 도시한 도면이다.
- 제13도는 실시예 6 및 10에 관해 FAS 올리고머의 화학식을 도시한 도면이다.
- 제14도는 실시예 4 및 9에 관해 실리콘계 열중합 경화 도료와 FAS의 반응을 도시한 도면이다.
- 제15도는 실시예 6 및 10에 관해 실리콘계 열중합 경화 도료와 FAS 올리고머의 반응을 도시한 도면이다.
- 제16도는 실시예 6의 방법에 따라 수득된 발수성 내마모성 박막의 개략적인 단면도이다.
- 제17도는 실시예 7, 11 및 12에 관해 알킬기 결합된 실란 커플링제의 화학식을 도시한 도면이다.
- 제18도는 실시예 8 및 11의 방법을 도시한 개략적인 공정도이다.
- 제19도는 실시예 8의 방법에 따라 수득된 발수성 내마모성 박막의 개략적인 단면도이다.
- 제20도는 실시예 9, 10 및 12의 방법을 도시한 개략적인 공정도이다.
- 제21도는 실시예 9의 방법에 따라 수득된 발수성 내마모성 박막의 개략적인 단면도이다.
- 제22도는 실시예 10의 방법에 따라 수득된 발수성 내마모성 박막의 개략적인 단면도이다.
- 제23도는 시험실시예 8에 관한 것으로 FAS 첨가량과 접촉각의 관계를 도시한 그래프이다.
- 제24도는 변형예에 관한 것으로 FAS의 일반식이다.
- 제25도는 변형예에 관한 것으로 불소를 함유하는 다른 실란 커플링제의 화학식이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수지 제품의 표면에 주로 내마모성을 갖는 박막을 형성하는 박막 형성 방법에 관한 것이다. 자동차 등의 창에는 일반적으로 무기 유리제품을 많이 사용하며, 최근에 무기 유리제품을 대신하여 경량

이면서 동시에 가공성이 우수한 투명 수지제품을 사용하는 것이 제안되고 있다.

또한 치차 등의 기계 요소에도 금속 제품을 대신하여 성형성이 우수한 수지 제품을 사용하는 것이 제안되고 있다. 그러나 수지제품은 내마모성에 있어서 무기 유리제품이나 금속제품보다 열등하다는 결점을 가지며 이의 사용에는 한계가 있다. 그래서 수지제품의 표면에서 내마모성을 갖는 박막을 형성하는 박막 형성방법이 여러가지로 검토되고 있다.

예를 들면, 제5도에서 자외선 중합 경화 도료로서 대표적인 메타크릴계 또는 아크릴계 자외선 중합 경화 도료를 사용하는 박막 형성 방법을 도시한다. 이러한 박막 형성 방법에서 우선 제5(a)도에 도시된 바와 같이 수지 제품으로서 세정된 수지 기판(90)을 준비하고 제5(b)도에 도시된 바와 같이 수지 기판(90) 위에 메타크릴계 또는 아크릴계 자외선 중합 경화 도료로 이루어진 미경화층(91)을 형성한다. 그리고 제5(c)도에 도시된 바와 같이 자외선(UV)을 조사한다. 이와 같이 수지 기판(90)위에 미경화층(91)의 메타크릴계 또는 아크릴계 자외선 중합 경화 도료를 중합함으로써 경화시킨 박막이 형성된다. 이러한 박막 형성방법은 수지 기판과 메타크릴계 또는 아크릴계 자외선 중합 경화 도료가 수지끼리 견고하게 밀착되므로 각종 수지 기판에 대해 하도제 층을 전개하지 않고 박막을 형성할 수 있어 간편하다.

또한 제6도에 열중합 경화 도료로서 대표적인 실리콘계 열중합 경화 도료를 사용하는 박막 형성 방법을 도시한 것이다.

이러한 박막 형성 방법에서 우선 제6(a)도에 도시된 바와 같이 수지 제품으로서 세정된 수지 기판(90)을 준비하고 제6(b)도에 도시된 바와 같이 밀착성을 양호하게 하기 위해 수지 기판(90)위에 하도제층(92)을 형성시킨다. 하도제층(92)은 침지법, 분무법, 유동 피복법 등에 의해 형성된다. 이러한 하도제층(92)을 제6(c)도에 도시된 바와 같이 건조함으로써 경화시킨 다음, 제6(d)도에 도시된 바와 같이 하도제층(92) 위에 실리콘계 열중합 경화 도료로 이루어진 미경화층(93)을 형성한다. 그리고 제6(e)도에 도시된 바와 같이 가열 처리함으로써 열경화를 실시

한다. 이와 같이 수지 기판(90) 위에는 하도제층(92)을 전개하여 미경화층(93)의 실리콘계 열중합 경화 도료를 중합함으로써 경화된 박막이 형성된다. 이러한 박막 형성 방법은 박막이 실리콘계 열중합 경화 도료에 의해 형성되고 표면에 규소 산화물을 많이 가지므로 우수한 내마모성을 발휘한다.

본 발명의 제1 과제는 우수한 내마모성 및 밀착력을 확실하게 발휘하는 박막을 간편하게 수지 기판 위에 형성하는 것이다.

또한, 본 발명은 수지 제품의 표면에서 발수성과 내마모성을 함유하는 발수성 내마모성 박막을 형성하는 발수성 내마모성 박막의 형성방법에 관한 것이다.

앞에서 언급한 바와 같이, 자동차 등의 창에는 일반적으로 무기 유리제품을 많이 사용하지만 무기 유리제품은 물의 접촉각이 30° 정도이며 발수성이 충분하지 않다.

따라서 무기 유리제품에 발수성을 부여하는 방법이 개발되어 있다. 예를 들면, [닛폰 세라믹스 교카이, 냅카이고엔 요코슈(vol. 1991 제96페이지)] 또는 [journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 344-347 North-Holland]에는, 유리 기판에 졸·겔법에 따라 불소를 함유하는 SiO₂로 이루어진 발수성 내마모성 박막을 형성하는 방법이 기술되어 있다. 또한, 최근에 발수제가 시판되고 있으며 이러한 발수제를 자동차의 창에 도포하는 것도 시행되고 있다.

그러나 무기 유리제품은 종량물인 동시에 가공이 곤란하므로 최근에 무기 유리제품을 대신하여 경량이면서 동시에 가공성이 우수한 투명 수지제품을 사용하는 것이 제안되고 있다.

본 명세서에서 발수성만의 관점에서는 수지 기판이 폴리카보네이트(PC)이면 자체의 소수성으로 인해 물과의 접촉각을 75° 정도로 확보할 수 있다. 그러나 이 정도의 접촉각에서는 발수성이 아직 불충분하다. 따라서, 이러한 수지 기판을 자동차등의 창에 이용하면 우천시에 양호한 시계를 확보하기 어렵다.

또한 당해 기판에서 내마모성이 충족되지 않는다.

또한, 시판하는 발수제를 수지 기판에 도포하는 것만으로는 발수층의 내마모성이 떨어진다.

또한, 수지 기판 위에 하도제 층을 전개하여 형성된 아크릴계 경화 도료로 이루어진 박막에서는 아크릴기의 소수성으로 인해 물과의 접촉각이 60° 정도가 되고, 어느 정도의 발수성을 발휘할 수 있다. 그러나 이 정도의 접촉각에서는 역시 발수성이 아직 불충분하며 또한 내마모성이 역시 충족될 수 없다.

동일하게 수지 기판 위에 하도제 층을 전개하여 형성된 실리콘계 경화 도료로 이루어진 박막에서는 Si(CH₃)₂ 결합이나 평준화제(levelling agent) 등의 영향으로 물과의 접촉각이 82° 정도까지 높아지고, 어느 정도의 발수성을 발휘할 수 있는 동시에 SiO_{2-x}(X는 0.6 내지 0.7이다)의 구조에 따라 내마모성을 나타내어 어느 정도 충족될 수 있다. 그러나 이 정도의 접촉각에서도 역시 발수성은 아직 충분하지 않으며 특히 사용중의 자외선 노출 등으로 인해 계면활성제나 평준화제 등이 약화되고 충분한 발수성을 확실하게 얻을 수 없다.

이점에서 졸·겔법을 응용하여 유리 기판 대신에 수지 기판을 이용하고 수지 기판에서 발수성과 내마모성이 있는 발수성 내마모성 박막을 형성하는 것도 생각할 수 있다. 그러나 수지 기판을 이용하여 졸·겔법을 그대로 이용하면 상기한 간행물에도 기재된 바와 같이 소성 온도에 따라 함유된 불소가 증발하여 발수성이 저하되어 버린다.

본 발명의 제2의 과제는, 수지 기판 위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막을 형성하는 것이다.

또한 수지 기판을 이용하며 졸·겔법을 그대로 이용하는 경우, 수지 기판 위에 직접 발수성 내마모성 박막이 형성되므로 발수성 내마모성 박막이 수지 기판에 견고하게 밀착되지 않는다.

따라서 이와 같이 수득된 발수성 내마모성 박막은 장기간 사용등에 의해 박리되기 쉽다는 결점을 갖는

다.

이점에서 수지 기판 위에 형성된 아크릴계 경화 도료 또는 하도제 층을 전개하여 형성된 실리콘계 경화 도료로 이루어진 박막에서도, 수지 기판과 이들 아크릴계 경화 도료 또는 하도제 층을 전개하여 형성된 실리콘계 경화 도료로 이루어진 박막의 밀착성이 나쁘고 박리되기 쉬운 점에서 별로 다르지 않다. 특히 박막이 실리콘계 경화 도료로 이루어진 경우, SiO_{2-x} (x 는 0.6 내지 0.7이다)의 구조이며 무기 유리화 동일한 SiO_2 구조는 아니므로 물이 내부에 침투하여 팽윤되기 쉽다.

따라서 예를 들면, 아크릴계 경화 도료 위에 실리콘계 경화 도료를 도포하여 형성한다고 해도 이와 같이 수득된 박막은 열수 시험 후에 박리되기 쉽다.

본 발명의 제3 과제는 수지 기판 위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막을 견고한 밀착력 하에서 형성하는 것이다.

(1) 특허청구범위의 제1항에 기재된 박막 형성방법은, 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 중합 경화 조성물을 갖는 혼합 조성물을 제조하고 당해 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성 공정, 미경화층 내의 용제를 제거하는 용제 제거 공정, 미경화층 내의 당해 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제1 중합 경화 공정 및 미경화층 내의 당해 실리콘계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제2 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(2) 특허청구범위의 제2항에 기재된 박막 형성방법은, 제1항에 따른 박막 형성방법에서 혼합 조성물이 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기 함유 실란 커플링제를 추가로 함유함을 특징으로 한다.

(3) 특허청구범위의 제3항의 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 유기계 중합 경화 조성물, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 및 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 혼합 조성물을 제조하고 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판위에 형성하는 미경화층 형성 공정, 미경화층 내의 용매를 제거하는 용매 제거 공정, 일광 또는 전자선을 조사함으로써 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제1 중합 경화 공정 및 가열 처리하여 미경화층 내의 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 중합시키는 제2 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(4) 특허청구범위의 제4항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 제3항에 따른 발수성 내마모성 박막의 형성방법에서 불소를 함유하는 실란 커플링제가 자기 축합됨을 특징으로 한다.

(5) 특허청구범위의 제5항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 함유하는 혼합 조성물을 제조하고 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성 공정, 미경화층 내의 용매를 제거하는 용매 제거공정, 일광 또는 전자선을 조사함으로써 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제1 중합 경화 공정, 제1 중합 경화 공정 후에 불소 함유 실란 커플링제를 도포하여 발수층을 형성하는 발수층 형성 공정 및 120℃이하로 가열처리하여 미경화층 내의 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 중합시키는 제2 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(6) 특허청구범위의 제6항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 제5항에 따른 발수성 내마모성 박막의 형성방법에서 불소 함유 실란 커플링제가 자기 축합됨을 특징으로 한다.

(7) 특허청구범위의 제7항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 함유하는 혼합 조성물을 제조하고 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성 공정, 미경화층 내의 용매를 제거하는 용매 제거 공정, 및 또는 전자선을 조사함으로써 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제1 중합 경화 공정, 제1 중합 경화 공정 후에 알킬기 결합된 실란 커플링제를 도포하는 도포 공정 및 120℃이하로 가열처리하여 미경화층 내의 실란올기 함유 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 중합시키는 제2 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(8) 특허청구범위의 제8항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 미경화 층을 하도제 층을 전개하여 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성 공정 및 120℃이하로 가열처리하여 미경화층을 중합시키는 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(9) 특허청구범위의 제9항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 제8항에 따른 발수성 내마모성 박막의 형성방법에서 불소 함유 실란 커플링제가 자기 축합됨을 특징으로 한다.

(10) 특허청구범위의 제10항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 유기계 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물과 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하는 미경화하지층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화하지층 형성 공정, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 미경화상층을 미경화하지층 위에 형성하는 미경화 상층 형성 공정, 일광 또는 전자선의 조사, 또는 120℃이하로 가열처리하여 미경화하지층을 중합시키는 하지층 중합 경화 공정 및 120℃이하로 가열처리하여 미경화상층을 중합시키는 상층 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(11) 특허청구범위의 제11항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 제10항에 따른 발수성 내마모성 박막의 형성방법에 있어서, 실란올기 함유 폴리실록산 조성물이, 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기를 함유함을 특징으로 한다.

(12) 특허청구범위의 제12항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 제10항 또는 제11항에 따른 발수성 내마모성 박막의 형성방법에 있어서, 불소를 가진 실란 커플링제가 자기 축합됨을 특징으로 한다.

(13) 특허청구범위의 제13항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 알킬기 결합된 실란 커플링제를 함유하는 미경화층을 수지 기판위에 형성하는 미경화층

형성 공정 및 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화층을 중합시키는 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(14) 특허청구범위의 제14항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 유기계 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물과 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하는 미경화하지층을수지 기판 위에 형성하는 미경화하지용 형성 공정, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 알킬기 결합된 실란 커플링제를 함유하는 미경화상층을 미경화하지층 위에 형성하는 미경화상층 형성 공정, 일광 또는 전자선의 조사, 또는 120℃ 이하로 가열 처리하여 미경화 하지층을 중합시키는 하지층 중합 경화 공정 및 120℃ 이하로 가열 처리하여 미경화상층을 중합시키는 상층 중합 경화 공정을 포함함을 특징으로 한다.

(15) 특허청구범위의 제15항에 기재된 발수성 내마모성 박막의 형성방법은, 제14항에 따른 발수성 내마모성 박막의 형성방법에 있어서, 실란올기 함유 폴리실록산 조성물이, 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기를 함유함을 특징으로 한다.

제1항 내지 제15항의 박막의 형성방법에 있어서, 수지 기판으로서 자동차 등의 창에 사용하는 투명 수지 기판을 이용할 수 있다. 예를 들면, PC 기판, 아크릴계 수지 기판, 메타크릴계 수지 기판등을 이용할 수 있다.

유기계 중합 경화 조성물로서, 일광(예: 자외선)을 받아 중합 경화되는 유기계 광중합 경화 조성물 또는 전자선(EB)을 받아 중합 경화되는 유기계 전자선 중합 경화 조성물로 이루어진 유기계 라디칼 중합 경화 조성물을 이용할 수 있다.

유기계 광중합 경화 조성물로서, 아크릴계 자외선 중합 경화 도료(예: 미쓰비시레이온, 아크릴킹 및 다이니치세이카고교, DP-10), 포스파젠계 자외선 중합 경화 도료(예: 이데미쓰, PPZ)등을 이용할 수 있다. 유기계 전자선 중합 경화 조성물로서 아크릴계 전자선 중합 경화 조성물 등을 이용할 수 있다.

실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물로서, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 도료(예: 닛폰다쿠로삼록, 솔자드 NP-730, 도시바실리콘, 도스가드 510 및 신에쓰가가쿠고교, KBM-7803)등을 이용할 수 있다.

유기계 중합 경화 조성물에 맥한 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물의 비율은 내마모성과 상용성에 따라 결정될 수 있다.

불소 또는 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기 함유 실란 커플링제로서 퍼플루오로알콕시실란[FAS(예: 신에쓰가가쿠고교, :KBM-7803)]등을 이용할 수 있다.

실란올기 함유 폴리실록산 조성물로서 실란 커플링제 이외에, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물등을 이용할 수 있다.

실란올기 및 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기 함유 실란 커플링제로서, 고분자 커플링제(예: 닛폰 유니카, MMCA), 에폭시 작용성실란(예: 신에쓰가가쿠고교, KBM-403, KBZ-402, KBE-403), 아크릴 작용성 실란(예: 신에쓰가가쿠고교, KBM-5102, KBM-5103), 자외선 경화형 실리콘 경질 피복제(예: 신에쓰가가쿠고교, X-12-2400) 등을 이용할 수 있다. 메타크릴기 또는 아크릴기 함유 실란 커플링제로서 예를 들면, 신에쓰가가쿠고교: KBM-503, KBM-502, KBE-502 등, 비닐기 함유 실란 커플링제로서 예를 들면, 신에쓰가가쿠고교: KBE-1003, KBM-1003, KA-1003 등을 이용하는 것이 바람직하다.

알킬기 결합된 실란 커플링제로서 예를 들면, 닛폰 유니카: A-137, A-187 등을 이용할 수 있다. 알킬기는 탄소수 8 이상으로 결합될 정도로 긴 편이 바람직하다.

미경화층의 두께는 $2 \times 10^4 \text{ \AA}$ 이상, $5 \times 10^4 \text{ \AA}$ 미만인 것이 바람직하다. 이 범위의 두께에서는 내마모성 및 밀착성의 효과가 적다.

유기계 라디칼 중합 경화 조성물과 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하는 미경화하지층의 두께는, $0.1 \times 10^5 \text{ \AA}$ 이상인 것이 바람직하다. $0.1 \times 10^5 \text{ \AA}$ 미만의 두께에서는, 상층의 밀착성 향상 효과가 떨어진다.

실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과, 불소 함유 실란 커플링제 또는 탄소수 8 이상의 알킬기 결합된 실란 커플링제를 함유하는 미경화상층 또는 미경화층의 두께는, 0.5×10^4 내지 $5 \times 10^4 (\text{ \AA})$ 인 것이 바람직하다. 두께가 $5 \times 10^5 (\text{ \AA})$ 이상에서는, 경화시의 수축에 의한 균열이 발생하기 쉽고, 내마모성이 저하된다. 또한, 두께가 $0.5 \times 10^4 (\text{ \AA})$ 이하에서는, 균일한 도막이 수득되기 어렵고, 내마모성이 저하된다.

유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 중합 경화 조성물이 상이한 수단으로 중합되는 경우에는, 제1 중합 경화 공정을 사용하여 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키고 제2 중합 경화 공정을 사용하여 실리콘계 중합 경화 조성물을 중합시킨다.

이들 수단을 동시에 실시함으로써, 제1 중합 경화 공정과 제2 중합 경화 공정을 동시에 수행하는 것이 형성 시간의 단축화를 도모하는 점에서 바람직하다. 또한 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 중합 경화 조성물이 동일한 수단으로 중합되는 경우에는 제1 중합 경화 공정과 제2 중합 경화 공정은 일치한다.

(1) 제1항의 박막 형성방법에서는, 수지 기판 위에 형성된 미경화층이 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 중합 경화 조성물을 함유하는 혼합 조성물로 이루어진다. 유기계 중합 경화 조성물은 유기계이며, 실리콘계 중합 경화 조성물은 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유한다.

따라서 미경화층 내의 용매를 제거하는 동안, 미경화층의 수지 기판측에는 유기계 중합 경화 조성물이 많아지는 한편, 미경화층의 표면측에는 실리콘계 중합 경화 조성물이 많아지는 동시에 실리콘계 중합 경화 조성물 중의 폴리실록산 조성물의 실란올기가 표면측에 배향된다.

이러한 상태에서 미경화층을 중합시키는 경우, 수지 기판과 유기계 중합 경화 조성물이 하도제 층을 전개하지 않아도 수지끼리 견고하게 밀착되고, 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 중합 경화 조성물이 분자끼리 교락되어 견고하게 결합되며, 실리콘계 중합 경화 조성물이 표면에 규소 산화물을 많이 형성하므로 우수한 내마모성을 발휘한다.

(2) 제2항의 박막 형성방법에서는, 실란 커플링제의 유기계 작용기가 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 중합 경화 조성물과의 적절한 상용성을 확보한다.

따라서, 박막의 백택을 방지할 수 있는 동시에 분자끼리 보다 한층 교락되어 더욱 우수한 밀착성을 발휘한다. 본 명세서에서 메타크릴기 또는 아크릴기 및 비닐기의 하나 이상의 유기계 작용기 함유 실란 커플링제를 함유하는 경우에는, 유기계 작용기가 이중 결합을 가지므로 제1 및 제2 중합 경화 공정시에 메타크릴기 등이 미경화층의 내부에서 라디칼 반응에 의해 결합되고 보다 우수한 밀착성을 발휘한다.

(3) 제3항의 형성방법에서는, 수지 기판 위에 형성된 미경화 층이 혼합 조성물로 이루어진다. 당해 혼합 조성물은 유기계 중합 경화 조성물, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 및 불소 함유 실란 커플링제를 함유한다. 유기계 중합 경화 조성물은 유기계이며, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 및 실란 커플링제는 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하고 있다.

따라서 미경화층 내의 용매를 제거하는 동안, 미경화층의 수지 기판측에는 유기계 중합 경화 조성물이 많아지는 한편, 미경화층의 표면측에는 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 및 실란 커플링제가 많아지고 동시에 표면 장력으로 인해 실란 커플링제 중의 플루오로화 알킬기가 표면측에 배향된다.

이러한 상태에서 제1 및 제2 중합 경화 공정에 의해 미경화층을 중합시키는 경우, 수지 기판과 유기계 중합 경화 조성물이 하도제 층을 전개하지 않아도 수지끼리 견고하게 밀착되고, 유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 및 실란 커플링제가 분자끼리 교락되어 견고하게 결합한다.

즉, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 중의 실란올(Si-OH)기와 실란 커플링제 중의 $-\text{OCH}_3$ 기 또는 $-\text{Cl}$ 기가 반응하므로 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 실란 커플링제 사이에 Si-O-Si 의 실록산 결합이 생성된다.

이와 같이 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제가 견고하게 결합된다. 또한 이때에 탈알콜반응 또는 물의 존재로 인한 탈수반응을 발생시킨다고 생각된다.

이와 같이 수득된 발수성 내마모성 박막은 실록산 결합에 의해 결합된 실란 커플링제의 플루오로알킬기가 표면 및 내부에 존재하기 때문에, 자유 에너지가 낮아지고 우수한 발수성을 발휘한다.

또한 이러한 발수성 내마모성 박막은 표면 및 내부의 거의 전부가 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 경화시킨 것이며 우수한 내마모성을 발휘한다.

(4) 제5항의 형성방법에서는, 혼합 조성물이 불소 함유 실란 커플링제를 함유하지 않지만 유기계 중합 경화 조성물을 중합한 다음, 발수층 형성 공정에서 불소 함유 실란 커플링제를 도포한다.

제2 중합 경화 공정 전까지는 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물의 완전하게 중합되지 않으므로, 발수층 형성 공정 및 제2 중합 경화 공정에서 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 중의 실란올기와 실란 커플링제 중의 $-\text{OCH}_3$ 기 또는 $-\text{Cl}$ 기가 반응하고 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 실란 커플링제 사이에 Si-O-Si 의 실록산 결합이 생성된다. 따라서, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 실란 커플링제의 분자끼리 교락하여 발수층이 경화층에 견고하게 결합된다.

(5) 제7항의 형성방법에서는, 불소 함유 실란 커플링제 대신에 알킬기 결합된 실란 커플링제를 이용한다. 알킬기로 인해 발수성이 발휘된다. 기타 작용은 제5항의 형성방법과 동일하다.

(6) 제8항의 형성방법에서는, 수지 기판 위에, 하도제층을 전개하여, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 미경화층을 형성한다.

그리고, 120°C 이하로 가열처리하여 미경화층을 중합시키면, 미경화층에서 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 중의 실란올(Si-OH)기와 불소 함유 실란 커플링제 중의 $-\text{OCH}_3$ 기 또는 $-\text{Cl}$ 기가 반응하기 때문에, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제 사이에 Si-O-Si 의 실록산 결합을 생성한다.

가열처리 온도가 120°C 를 넘으면, 수지 기판이나 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물이 약화된다.

이렇게 하여, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제가 견고하게 결합한다. 또한, 이때, 탈알콜반응 또는 물의 존재에 의한 탈수반응을 발생시킨다고 생각된다.

이렇게 하여 수득된 발수성 내마모성 박막은, 실록산 결합에 의해 결합된 실란 커플링제의 불소 결합기가 표면 및 내면에 존재하기때문에, 자유 에너지가 낮아지고, 우수한 발수성을 발휘한다.

또한, 이러한 발수성 내마모성 박막은, 표면 및 내부의 대부분이 실리콘계 내마모성 열중합 결합 조성물을 경화시킨 것이고, 우수한 내마모성을 발휘한다.

(7) 제10항의 형성방법에서는, 수지 기판 위에, 우선 유기계 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물과 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하는 미경화층을 형성한다. 이 경우, 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물이 유기계이기 때문에, 폴리실록산 조성물의 실란올기는 표면에 위치한다.

계속해서, 일광 또는 전자선의 조사, 또는 120°C 이하로 가열처리하여 미경화층을 중합시키면, 미경화층에서 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물이 라디칼 중합되어 하지층이 된다.

또한, 미경화층 또는 하지층 위에 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 미경화층을 형성하면, 미경화층 또는 하지층에는 폴리실록산 조성물의 실란올기를

통하여 미경화상층이 피복된다.

그리고, 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화상층을 중합시키면, 미경화상층에 있어서, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제의 사이에 실록산 결합을 일으킨다. 또한, 미경화상층과 미경화하지층 또는 하지층과의 계면에 있어서, 폴리실록산 조성물 중의 실란올기와 불소 함유 실란 커플링제 중의 $-OCH_3$ 기 또는 $-Cl$ 기가 반응하기 때문에, 폴리실록산 조성물과 불소 함유 실란 커플링제의 사이에도 실록산 결합을 일으키고, 하지층과 상층이 견고하게 결합한다.

이렇게 하여 수득된 발수성 내마모성 박막은, 실록산 결합에 의해 결합된 실란 커플링제의 불소 결합기가 상층의 표면과 내부 및 상층과 하지층의 계면에 존재하기 때문에, 자유에너지가 낮아지고, 우수한 발수성을 발휘한다.

또한, 발수성 내마모성 박막은 표면이 유기계 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물이 경화된 하지층에는 없고, 상기 하지층 위에 형성된 대부분 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물이 경화된 상층이다. 여기서, 상기 발수성 내마모성 박막에서는, 하지층에 의해 수지 기판으로부터 상층까지 단계적으로 경도가 높아진다. 이 때문에, 상기 발수성 내마모성 박막은 하지층과 상층이 충분히 밀착된다.

(5) 제11항의 형성방법에서는, 실란올기 함유 폴리실록산 조성물이 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기를 가지고 있다. 이 경우에는, 미경화하지층 또는 하지층들 구성하는 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물이 유기계이기 때문에, 유기계 작용기가 미경화하지층 또는 하지층에 적합한 상용성을 확보한다. 여기서, 메타크릴기 또는 아크릴기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기를 가진 경우에는, 유기계 작용기가 이중 결합을 가지기 때문에, 하지층 중합 경화 공정시에 메타크릴기 등이 디경화 하지층 또는 하지층의 내부에서 라디칼 반응에 의해 결합하고, 하지층과 상층이 보다 견고하게 결합된다.

또한, 실란올기 함유 폴리실록산 조성물로서, 미경화 상층을 구성하는 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 이용하는 경우에는, 미경화상층을 형성하기 위한 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 폴리실록산 조성물로서 이용할 수 있기 때문에, 특별한 폴리실록산 조성물을 준비할 필요가 없어서 편리하다.

(9) 제4항, 제6항, 제9항 및 제11항의 형성방법에서는, 불소 함유 실란 커플링제가 자기 축합되어 있다. 이 경우에는 보다 우수한 발수성을 발휘할 수 있다.

즉, 시판되는 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물은, 3작용 또는 4작용 실록산 단량체를 주원료로서 제조되어 있고, 조성물중의 이들 단량체는 축합에 의해 올리고머가 된다고 생각된다. 이 때문에 제1항 및 제2항의 형성방법과 같이, 시판되는 실란 커플링제를 시판되는 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물에 단지 혼합한 것만으로는, 실란 커플링제가 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 중의 단량체, 올리고머의 메틸기나 다른 작용기에 의하여 입체 장애등을 받아 불소 결합기가 표면에 노출되기 어렵다고 생각된다.

이것에 대하여, 자기 축합된 실란 커플링제에서는, 실란 커플링제가 입체 장애등을 받기 어렵고, 불소 결합기가 표면에 노출하기 쉽다고 생각된다.

(10) 제3항의 형성방법에서는, 불소 함유 실란 커플링제 대신에, 알킬기 결합된 실란 커플링제를 이용하고 있다.

알킬기에 의해서도 발수성이 발휘된다. 다른 작용은 제8항의 형성방법과 동일하다.

(11) 제14항의 형성방법에서도, 불소 함유 실란 커플링제 대신에, 알킬기 결합된 실란 커플링제를 이용하고 있다. 다른 작용은 제10항의 형성방법과 동일하다.

(12) 제15항의 형성방법에서도, 불소 함유 실란 커플링제 대신에, 알킬기 결합된 실란 커플링제를 이용하고 있다. 다른 작용은 제11항의 형성방법과 동일하다.

실시예 1

실시예1은 제1항 및 제2항의 발명을 구체화한 것이다.

우선 제1(a)도에 도시된 바와 같이 수지 기판(1)으로서 사출성형으로 성형된 폴리카보네이트(미쓰비시가 세이: 평균 분자량 22000)로 이루어진 것[100×100×4(mm)]을 준비한다.

이러한 수지 기판(1)을 n-프로판올 속에서 3분 동안 초음파 세정하여 건조한다.

[미경화층 형성공정]

유기계 중합경화 조성물로서 아크릴계 자외선 중합 경화 도료(다이이치세이카: 세이카빔DP-10)를 준비하는 동시에 실리콘계 중합 경화 조성물로서 폴리실록산계 열중합 경화도료 (닛폰다쿠로삼록: NP-730)를 준비한다.

그리고 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 고형분으로 환산하여 2 내지 30중량부의 폴리실록산계 열중합 경화 도료를 첨가하여 혼합도료를 제조한다. 당해 혼합 도료를침지조에 넣고 욕온도 15℃에서 항온 유지시킨다.

침지조 속에서 건조시킨 후의 수지 기판(1)을 30초 동안 침지시키고 27cm/분의 인상 속도를 끌어올린다. 이와 같이 제1(b)도에 도시된 바와 같이 수지 기판(1) 위에 혼합 도료를 이루어진 미경화층(3)을 형성한다.

[용매 제거공정]

미경화층(3)을 형성시킨 수지 기판(1)을 80℃의 건조기에 3분 동안 넣고 미경화층(2)내의 용매를 제거한

다.

이때에 아크릴계 자외선 중합 경화도료는 유기계이며 폴리실록산계 열중합 경화 도료에는 실란올기 함유 폴리실록산 조성물이 함유되므로 미경화층(3)의 수지 기판(1) 측에는 아크릴계 자외선 중합 경화도료가 많아지는 한편, 미경화층(2)의 표면측에는 폴리실록산계 열중합 경화도료가 많아지는 동시에 폴리실록산계 열중합 경화도료 속의 실란올기가 표면측에 배향된다.

[제1 중합 경화과정]

다음에 제1(c)도에 도시된 바와 같이 80W/cm x 2개의 전등(마주봄)의 고압 수은등 안에서 용매를 제거한 미경화층(3)을 함유하는 수지 기판(1)에 2m/분 x 2회의 조건으로 UV를 조사한다. 이에 따라 미경화층(3) 내의 아크릴계 자외선 중합 경화도료의 중합 경화성분이 라디칼 중합되고 미경화층(3)이 어느정도 경화된다.

[제2 중합 경화과정]

다음에 제1(d)도에 도시된 바와 같이 제1 중합 경화 공정후의 수지 기판(1)을 120℃의 건조기 속에서 60 분 동안 유지시킨다. 이에 따라 미경화층(3) 내의 폴리실록산계 열중합 경화 도료가 축중합되고 미경화층(3)은 거의 완전하게 경화된다.

이와 같이 제2도에 도시된 바와 같이 수지 기판(1) 위에 형성된 아크릴계 자외선 중합 경화도료 및 폴리실록산계 열중합 경화도료의 혼합 도료로 이루어진 박막(6)이 수득된다. 제2도에서 백색 구 사이의 결합은 아크릴계 자외선 중합 경화 도료의 망상 조직을 도시한 것이고, 흑색 구 사이의 결합은 폴리실록산계 열중합 경화 도료의 망상 조직을 도시한 것이다. 이러한 박막 (6)의 막두께는 4.6μm이다.

박막(6)에서 수지 기판(1)과 아크릴계 자외선 중합 경화도료가 하도제층을 전개하지 않아도 수지끼리 견고하게 밀착되고 아크릴계 자외선 중합 경화도료와 폴리실록산계 열중합 경화도료가 분자끼리 교락하여 견고하게 결합되고 폴리실록산계 열중합 경화도료가 표면에 규소 산화물을 많이 형성하므로 우수한 내마모성을 발휘한다.

따라서 박막(6)은 하도제층을 전개하지 않아도 수지 기판(1)과 박막(3)이 충분히 밀착되고 우수한 내마모성을 발휘한다.

[실시예 2]

실시예 2는 제1항 및 제2항의 발명을 구체화한 것이다.

실시예 2에서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 고형분으로 환산하여 2 내지 30중량부의 폴리실록산계 열중합 경화 도료를 첨가하는 동시에 고형분으로 환산하여 1내지 10중량부의 실란 커플링제(신에쓰가가쿠고교: KBM-403)를 다시 첨가하여 혼합 도료를 조제한다. 기타 구성은 실시예 1과 동일하다.

[실시예 3]

실시예 3도 제1항 및 제2항의 발명을 구체화한 것이다.

실시예 3에서 실리콘계 중합 경화 조성물로서 폴리실록산 주쇄를 함유하는 분자량 2000 내지 10000의 실란 커플링제(일본 유니카: MAC-2101)를 이용한다. 즉, 아크릴계 자외선 중합경화도료 100중량부 속에 고형분 환산으로 2 내지 30중량부의 실란 커플링제(일본 유니카: MAC 2101)를 첨가하고 혼합 도료를 제조한다. 기타 구성은 실시예 1과 동일하다.

[비교실시예 1]

비교실시예 1에서는, 수지 기판(1) 위에 아크릴계 자외선 중합 경화 도료만으로 박막을 형성한다. 기타 구성은 실시예 1과 동일하다.

[비교 실시예 2]

비교실시예 2에서는, 수지 기판(1) 위에 폴리실록산계 열중합 경화도료만으로 박막을 형성한다. 기타 구성은 실시예 1과 동일하다.

[실시예 4]

실시예 4는 제3항의 발명을 구체화한 것이다.

우선 제7(a)도에 도시된 바와 같이, 수지 기판(1)으로서 사출 성형으로 성형된 PC(미쓰비시가가쿠제: FE2000, 평균 분자량 22000)로 이루어진 것[100 × 100 × 4(mm)]을 준비한다.

이러한 수지 기판(1)을 이소-프로판올 속에서 3분 동안 초음파 세정하여 건조한다.

[미경화층 형성과정]

유기계 중합 경화 조성물로서 아크릴계 자외선 중합 경화도료(다이이치세이카고교:세이카빔 DP-10)를 준비하는 동시에 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물로서 에폭시기를 함유하는 실리콘계 열중합 경화도료(닛폰다쿠로삼록사제: 솔가드 NP-730)를 준비한다. 또한 불소를 함유하는 실란 커플링제로서 FAS(신에쓰가가쿠고교:KBM-7803, 분자량 568, 비중 1.53)를 준비한다.

그리고 실리콘계 열중합 경화도료 100중량부 속에 고형분으로 환산하여 1 내지 10중량부의 FAS를 첨가하여 교반한다.

이것을 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 고형물 환산으로 5 내지 20중량부를 첨가하고 교반하여 혼합 도료를 제조한다. 당해 혼합 도료를 침지조에 넣고 욕 온도 15 ℃에서 항온 유지시킨다.

침지조 속에서 건조시킨 후의 수지 기판(1)을 30초 동안 침지시킨후 끌어올린다. 이와 같이 제7(b)도에 도시된 바와 같이 수지 기판(1) 위에 혼합 도료로 이루어진 미경화층(3)을 형성한다.

[용매 제거공정]

미경화층(3)을 형성시킨 수지 기판(1)을 80℃의 건조기에 1 내지 5분 동안 넣고 미경화층(3) 내의 용매를 제거한다. 이때에 아크릴계 자외선 중합 경화도료는 유기계이며 실리콘계 열중합 경화도료 및 FAS에는 실란올기를 함유하는 폴리실록산 조성물이 함유되므로 미경화층(3)의 수지 기판(1) 측에서 아크릴계 자외선 중합 경화 도료가 많아지는 한편, 미경화층(3)의 표면측에서 실리콘계 열중합 경화도료 및 FAS가 많아지는 동시에 실리콘계 열중합 경화도료 및 FAS 속의 플루오로화알킬기가 표면측에 배향된다.

[제1 중합 경화공정]

다음에 제7(c)도에 도시된 바와 같이, 80W/cm x 2개의 전등(마주빔)의 고압 수은등 안에서 용매를 제거한 미경화층(3)을 함유하는 수지 기판(1)에 1 내지 2.5m/분 x 2회의 조건 으로 UV를 조사한다. 이에 따라 미경화층(3)내의 아크릴계 자외선 중합 경화도료의 중합 경화 성분이 라디칼 중합되고 미경화층(3)은 어느 정도 경화된다.

[제2 중합 경화공정]

다음에 제7(d)도에 도시된 바와 같이 제1 중합 경화 공정후의 수지 기판(1)을 120℃의 건조기 속에서 60분 내지 90분동안 유지시킨다. 이에 따라 미경화층(3)내의 실리콘계 열중합 경화도료가 축중합되고 미경화층(3)은 거의 완전하게 경화된다.

본 명세서에서 실리콘계 열중합 경화도료는 제8도에 도시된 바와 같이 T 단위, Q 단위라고 불리는 3작용성 및 4작용성의 폴리실록산 화합물을 중심으로 배합되고 또한 적당한 촉매, 물이 혼합된 것이다. 이들 폴리실록산 화합물에는 애기가 존재하므로 당해 애기와 FAS 내의 $-OCH_3$ 기가 반응하여 이들 사이에 실록산 결합을 발생시켜 이들이 견고하게 결합된다.

또한 이와 같이 반응시킬 때에 탈메탄올 반응 또는 물의 존재로 인한 탈수 반응을 발생시킨다고 생각된다.

이와 같이 수지 기판(1) 위에 형성된 발수성 내마모성 박막(6)의 막 두께는 $4.6\mu m$ 이다. 이러한 발수성 내마모성 박막(6)에서 제3도에 도시된 바와 같이 수지 기판(1)과 아크릴계 자외선 중합 경화 도료가 하도제 층을 전개하지 않아도 수지끼리 견고하게 밀착되고 아크릴계 자외선 중합 경화도료와 에폭시기를 함유하는 실리콘계 열중합 경화도료 및 FAS가 분자끼리 교락되어 견고하게 결합한다.

또한 실록산 결합에 의해 결합된 FAS의 $-(CF_2)_7CF_3$ (도면내에서 해칭으로 도시한다)가 표면 및 내부에 존재한다. 표면에 노출된 폴리실록산 화합물 및 플루오로화알킬기는XPS(PHI-5500 MC, Monochromated-AIK α) 및 FT-IR(JEOL, Ltd, JIR-100)의 분석 결과에 따라 확인된다. 따라서 자유 에너지가 낮아지고 우수한 발수성을 발휘한다. 여기서 FAS의 비점이 85 내지 87℃이고 가열 처리할 때에는 120℃의 온도로 유지시키므로 미반응이면 FAS가 휘발 분산되겠지만 우수한 발수성을 발휘하는 것을 고려하면 FAS는 휘발 분산되지 않는다고 생각된다. 또한 120℃ 이하의 가열 처리이므로 수지 기판(1)이나 실리콘계 열중합 경화도료도 악화되지 않는다.

또한 발수성 내마모성 박막(6)에서 표면 및 내부의 거의 모두가 실리콘계 열중합 경화 도료를 경화시킨 것이며 실리콘계 열중합 경화 도료가 표면에 규소 산화물을 많이 형성하므로 우수한 내마모성을 발휘한다.

따라서 발수성 내마모성 박막(6)은 우수한 발수성을 발휘하는 동시에 하도제 층을 전개하지 않아도 수지 기판(1)과 발수성 내마모성 박막(6)이 충분히 밀착되고 우수한 내마모성을 발휘한다.

[실시예 5]

실시예 5는 제5항의 발명을 구체화한 것이다.

우선 제10(a)도에 도시된 바와 같이 실시예 4와 동일하게 건조후의 수지 기판(1)을 준비한다.

[미경화층 형성공정]

실시예 4와 동일한 아크릴계 자외선 중합 경화도료와 실리콘계 열중합 경화 도료를 준비한다.

그리고 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 고형분으로 환산하여 5 내지 20중량부의 에폭시기를 함유하는 실리콘계 열중합 경화 도료를 첨가하고 교반하여 혼합 조성물을 제조한다. 실시예 4와 동일하게 제10(b)도에 도시된 바와 같이 수지 기판(1) 위에 이러한 혼합 조성물로 이루어진 미경화층(3)을 형성시킨다.

[용매 제거 공정]

실시예 4와 동일하게 미경화층(3) 내의 용매를 제거한다.

이때에 아크릴계 자외선 중합 경화도료는 유기계이며 실리콘계 열중합 경화도료에는 실란올기를 함유하는 폴리실록산 조성물이 함유되므로 미경화층(3)의 수지 기판(1) 측에서는 아크릴계 자외선 중합 경화도료가 많아지는 한편, 미경화층(3)의 표면측에서는 실리콘계 열중합 경화도료가 많아지는 동시에 실리콘계 열중합 경화도료 속의 실란올기가 표면측에 배향된다.

[제1 중합 경화공정]

다음에 실시예 4와 동일하게 제10(c)도에 도시된 바와 같이 미경화층(3) 내의 아크릴계 자외선 중합 경화도료의 중합 경화성분을 라디칼 중합시키고 미경화층(3)을 어느 정도 경화시킨다.

[발수층 형성 공정]

이어서 실시예 4와 동일한 FAS를 준비하고 당해 FAS를 메탄올로 용해시킨 희석액을 제조한다. 메탄올 이외에도 에탄올, n-부탄올 등의 알콜로 희석시킬 수 있다. 제10(d)도에 도시된 바와 같이 플란넬 포를 사용하여 어느 정도 경화된 미경화층(3) 위에 당해 희석액을 도포하여 발수층(5)을 형성시킨다.

또한 아크릴계 자외선 중합 경화 도료만으로 미경화층을 형성하는 경우에는 도료의 소수성으로 인해 희석액을 도포하는 것은 곤란하다.

[제2 중합 경화공정]

다음에 실시예 4와 동일하게 제10(e)도에 도시된 바와 같이 가열 처리한다. 제2 중합 경화공정 전까지 실리콘계 열중합 경화 도료가 완전하게 중합되지 않으므로 표면에는 애기가 잔존하고 있다. 이것은 FT 및 IR을 사용하여 확인된다.

따라서 이때에 제8도에 도시된 바와 같이 실리콘계 열중합 경화도료 속의 실란올기와 FAS 속의 $-OCH_3$ 기가 반응하고 이들 사이에 실록산 결합을 생성한다.

이와 같이 수지 기판(1) 위에 형성된 발수성 내마모성 박막(6)에서 제11도에 도시된 바와 같이 실리콘계 열중합 경화도료와 FAS의 분자끼리 교락되어 발수층(5)이 경화층(3)에 견고하게 결합되고 실시예 4와 동일한 구조로 된다.

[실시예 6]

실시예 6은 제3항 및 제4항의 발명을 구체화한 것이다.

실시예 6에서는 FAS를 미리 자기 축합시킨다. 즉, 시판되는 FAS 속에 실온에서 물과 n-부탄올을 첨가하고 교반하여 축합 FAS를 제조한다. 여기서 물은 FAS의 고형분 100중량부에 대해 0.5중량부 가한다. 또한 n-부탄올은 FAS의 고형분 100중량부에 대해 500중량부 가한다. 이때에 FAS는 제12도에 도시된 반응을 실시하고 제13도에 도시된 바와 같이 자기 축합하여 FAS 올리고머가 된다.

그리고 침지조 내에 미리 준비한 실리콘계 열중합 경화도료 속에 FAS 올리고머를 실온에서 첨가하고 교반하여 상부 경질 피복액을 제조한다. 여기서 FAS 올리고머는 실리콘계 열중합 경화도료의 고형분 100중량부에 대해 1 내지 10중량부를 가한다. 기타 구성을 실시예 4와 동일하다.

시판되는 실리콘계 열중합 경화 도료는 단량체를 축합함으로써 올리고머가 된다고 생각한다. 따라서 실시예 4의 형성방법과 같이 시판되는 FAS를 시판되는 실리콘계 열중합 경화도료에 단순히 혼합시키는 경우에는, 제14도에 도시된 바와 같이, FAS가 실리콘계 열중합 경화 도료 속의 단량체 및 올리고머의 메틸기나 기타 작용기로 인해 입체 장애 등을 받아 $-(CF_2)_7CF_3$ 가 표면에 노출되기 어렵다고 생각한다.

이에 대해 실시예 6의 형성방법에서는 FAS 올리고머를 이용기 때문에 제15도에 도시된 바와 같이, FAS가 실리콘계 열중합 경화 도료와 망목상으로 결합된다고 생각한다. 따라서 실시예 6의 형성방법에서 FAS 올리고머가 입체장애 등을 받기 어려우며 $-(CF_2)_7CF_3$ 가 표면에 노출되기 쉽다고 생각한다.

이와 같이 수득된 발수성 내마모성 박막(6)은 제16도에 도시된 바와 같이 망목상의 실록산 결합으로 결합된 FAS가 표면 및 내부에 존재한다.

[실시예 7]

실시예 7은 제7항의 발명을 구체화한 것이다.

실시예 7에서 FAS 대신에 제17도에 화학식으로 기재된 바와 같은 탄소수 8인 알킬기 결합된 실란 커플링제(닛폰유니카: A-137)를 이용한다. 기타 구성은 실시예 5와 동일하다.

[실시예 8]

실시예 8은 제8항의 발명을 구체화한 것이다.

우선, 제18도(a)에 도시한 바와 같이, 수지 기판(1)으로서 폴리메타크릴산 메틸계 수지[롬·앤하스(PMMA): 상품명 KAMAXT-240]으로 이루어진 것($100 \times 100 \times 4(\text{mm})$)을 준비한다.

상기 수지 기판(1)을 $110^\circ\text{C} \times 3$ 구간 어닐링(annealing) 처리한 후 건조기(desiccator) 중에 보관한다. 이 수지 기판(1)을 건조기로부터 반출하고, 렌즈용의 탈지제(헨켈하쿠스미: 상품명 밀리온 HS) 수용액 중에 3분간 침지후에 물 세척 2회, 순수 세정을 1회 수행함에 의해 세정한다. 그리고, 세정후의 수지 기판(1)을 이소프로판올(IPA)에 1분간 침지후에 드라이어(dryer)로 건조한다.

그리고, 제18도(b)에 도시한 바와 같이, 건조한 수지 기판(1)에 열경화성 아크릴수지로 이루어진 하도제액을 도포하고, 열 경화시킴에 의해, 하도제 층(2)을 형성한다. 하도제 층(2)의 두께는 0.5×10^{-4} 내지 $2 \times 10^{-4} \text{Å}$ 로 조절한다.

[미경화층 형성 공정]

다음에 침지조내에 있어서 미리 준비한 실리콘계 열중합 경화도료(닛폰다쿠로삼류: 솔가드 NP-730) 중에, FAS(신에쓰가가쿠교: KBM-7803; 분자량 568, 비중 1.53)를 실온에서 첨가하고, 교반하여 경질 피복액을 조제한다. 여기서, FAS는, 실리콘계 열중합 경화도료의 고형분 100중량부에 대하여 1 내지 10중량부 가한다.

상기 경질 피복액 중에 하도제 층(2)을 가진 수지 기판(1)을 30초간 침지시키고, 7.2 내지 28m/초로 끌어올린다. 그 다음 60 내지 $80^\circ\text{C} \times 3$ 내지 5분간 IR(적외선) 건조하고, 불필요한 용매를 제거한다. 이렇게 하여, 제18도(c)에 나타낸 것 같이, 수지 기판(1) 위에 하도제 층(2)을 통하여 실리콘계 열중합 경화

도료와 FAS로 이루어진 미경화층(3)을 형성한다.

미경화층(3)의 두께는, 침적후의 끌어올리는 속도에 따라 2×10^4 내지 $3 \times 10^4 \text{ \AA}$ 으로 조절한다.

[중합 경화 공정]

그리고, 제18도(d)에 나타난 것 같이, 미경화층(3)을 가진 수지 기판(1)에 100 내지 120℃ x 60 내지 90 분간의 가열처리를 수행한다. 이것에 의해, 미경화층(3)은 거의 중합하고, 거의 완전하게 경화하여 발수성 내마모성 박막(6)으로 된다.

이때, 제8도에 나타난 것 같이, 실리콘계 열중합 경화 도료층의 실란올기와 FAS 중의 $-\text{OCH}_3$ 기가 반응하여 이들 사이에 실록산 결합을 일으키고, 이들이 견고하게 결합한다. 또한, 관계된 반응시, 탈메탄을 반응 또는 물의 존재에 의해 탈수반응을 일으키고 있다고 생각된다.

이렇게 하여 수지 기판(1) 위에 형성된 발수성 내마모성 박막(3)은, 제19도에 나타난 것 같이, 실록산 결합에 의해 결합된 FAS의 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (도면중에 해칭으로 나타냄)가 표면 및 내부에 존재한다. 여기서, FAS의 비점이 85 내지 87℃이고, 가열처리시에는 100 내지 120℃의 온도로 유지하고 있기 때문에, 미반응된 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (도면중 해칭으로 나타냄)가 휘발 분산되지만, 우수한 발수성을 발휘하는 것을 고려하면, FAS중의 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 는 휘발 분산되지 않는다고 생각된다. 또한, 120℃ 이하로 가열처리하기 때문에, 수지 기판(1)이나 실리콘계 열중합 경화 도료도 악화되지 않는다.

그리고, 상기 발수성 내마모성 박막(6)은, 표면 및 내부의 대부분이 실리콘계 열중합 경화 도료가 경화한 것이다.

[실시예 9]

실시예 9는 제9항 및 제10항의 발명을 구체화한 것이다.

우선, 제20도(a)에 나타난 것 같이, 실시예 8과 동일하게 건조시킨 후의 수지 기판(1)을 준비한다.

다음에, 침지조에 있어서 미리 준비한 아크릴계 자외선 중합 경화도료(다이니치세이카: 세이카빔 DP-10)중에, 메톡시기 및 에폭시기를 함유한 폴리실록산 조성물로서 고분자 커플링제 (닛폰유니카: MMCA)를 실온에서 첨가하고, 교반하여 하부 경질 피복액을 제조한다. 여기서, 고분자 커플링제는 메톡시기를 pH 4.2의 H_2O 로 탈메탄을 처리하고, 아크릴계 자외선 중합 경화 도료의 고형분 100중량부에 대하여 1 내지 10중량부 가한다.

상기 하부 경질 피복액중에 건조후의 수지 기판(1)을 30초 동안 침지하고, 7.2 내지 28m/초로 끌어올린다. 그 다음, 60 내지 80℃ c 3 내지 5분간 IR(적외선) 건조하고, 불필요한 용매를 제거한다. 이와 같이 제20도(b)에 나타난 것 같이, 수지 기판(1) 위에 미경화하지층(4)을 형성한다. 미경화하지층(4)의 두께는, 침지후의 끌어올리는 속도에 의해 4×10^4 내지 $5 \times 10^4 \text{ \AA}$ 으로 조절한다. 이때, 아크릴계 자외선 중합 경화 도료가 유기계이기 때문에, 고분자 커플링제의 실란올기는 표면층에 위치하고, 에폭시기가 미경화하지층(4)에 적합한 상용성을 확보한다.

[하지층 중합 경화 공정]

그 다음, 제20도(c)에 나타난것 같이, 용매를 제거한 미경화하지층(4)을 가진 수지 기판(1)을 80w/cm x 2개(전등)의 조사로에 넣어, 2m/분의 속도로 자외선(UV)을 조사한다. 이것에 의해, 미경화하지층(4)의 아크릴계 자외선 중합 경화 성분은 라디칼 중합하고, 미경화하지층(4)은 어느 정도 경화한다.

[미경화 상층 형성 공정]

다음에, 실시예 8의 경질 피복액을 상부 경질 피복액으로 하고, 상기 상부 경질 피복액중에, 미경화하지층(4)이 어느 정도 경화한 수지 기판(1)을 30초간 침적시키고, 7.2 내지 28m/초로 끌어올린다. 그 다음, 60 내지 80℃ x 3 내지 5분 동안 IR(적외선) 건조하고, 불필요한 용매를 제거한다. 이와 같이 제20도(d)에 나타난것 같이, 어느정도 경화한 미경화하지층(4)위에 실란올기를 통하여 미경화상층(4')을 형성한다. 미경화상층(4')의 두께는, 침적후 끌어올리는 속도에 의해 2×10^4 내지 $3 \times 10^4 \text{ \AA}$ 으로 조절한다.

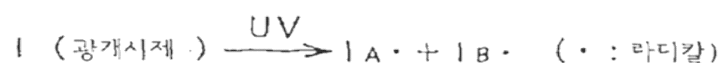
이때, 미경화하지층(4)을 미리 어느 정도 경화시킨 다음, 미경화상층(4')을 형성하고 있기 때문에, 미경화상층(4')을 형성하기 쉽다.

[하지층 중합 경화 공정]

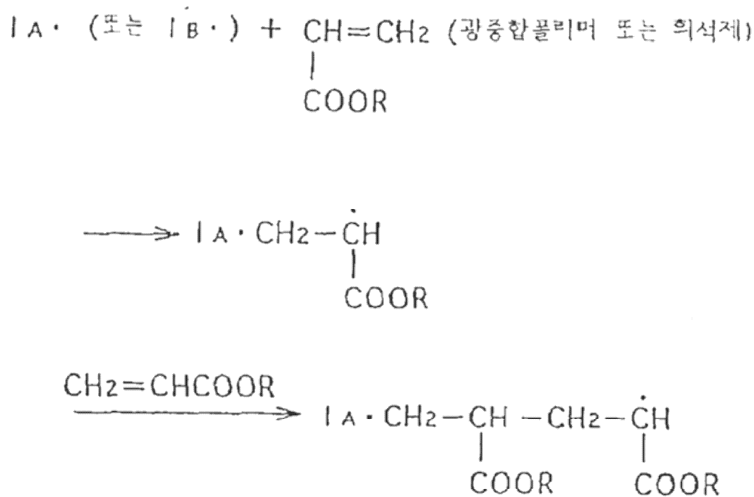
제20도(e)에 나타난것 같이, 용매를 제거한 미경화하지층(4) 및 미경화상층(4')을 가진 수지 기판(1)을 재차 80W/cm 2개의 전등의 조사로에 넣어, 0.75 내지 3m/분의 속도로 UV를조사한다.

이때, 다음에 나타내는 일반식에 의해 아크릴계 자외선 중합 경화 도료중에 라디칼을 생성한다.

반응식 1



반응식 2



이것에 의해, 미경화하지층(4)은 UV를 받아서 대부분 중합하고, 거의 완전하게 경화하여 하지층(4)을 이룬다. 이상의 하지층 중합 경화 공정은, 미경화하지층(4)의 하지층 중합 경화공정의 경우, 자외선 조사의 정도에 의해 생략할 수 있다.

[상층 중합 경화공정]

그리고 제20도(f)에 나타난 것 같이, 하지층(4) 및 미경화 상층(4')을 가진 수지 기판(1)에 100 내지 120℃ x 60 내지 90분 동안의 가열처리를 시행한다. 이에 따라 미경화상층(4')은 대부분 중합하고, 거의 완전하게 경화하여 상층(4')이 된다.

이때, 제8도 및 제21도에 나타난 것 같이, 미경화상층(4')에 있어서, 실리콘계 열중합 경화 도료와 FAS와의 사이에 실록산 결합을 일으킨다. 또한, 제21도에서 ▲로 표시한 것 같이, 미경화상층(4')과 하지층(4)과의 계면에 있어서, 탈메탄을 반응한 고분자 커플링제중의 실란올기와, FAS 중의 -OCH₃기가 반응하기 때문에, 이들 사이에도 실록산 결합을 일으키고, 하지층(4)과 상층(4')이 견고하게 결합한다.

이렇게 하여 수득된 발수성 내마모성 박막(6)은, 실록산 결합에 의해 결합된 FAS가 상층(4')의 표면 및 내부 및 상층(4')와 하지층(4)과의 계면에 결합한다.

또한, 상기 발수성 내마모성 박막(6)에서는, 표면은 아크릴계 자외선 중합 경화도료가 경화된 하지층(4)에는 없고, 상기 하지층(4) 위에 형성된 대부분 실리콘계 열중합 경화도료가 경화한 상층(4')이다. 여기서, 상기 발수성 내마모성 박막(6)에서는, 하지층(4)에 의해 수지 기판(1)으로부터 상층(4')까지 단계적으로 경도가 높다.

[실시에 10]

실시에 10은 제 10항 내지 제 12항의 발명을 구체화한 것이다.

실시에 10에서는 FAS를 미리 자기 축합시키고 있다. 즉, 시판되는 FAS중에 실온에서 물과 n-부탄올을 첨가하고, 교반하여 축합 FAS를 제조한다. 여기서, 물은 FAS의 고형분 100 중량부에 대하여 0.5중량부가 하고 있다. 또한, n-부탄올은 FAS의 고형분 100중량부에 대하여 500 중량부가 하고 있다. 이때, FAS는 제12도에 나타난 반응을 수행하고, 제13도에 나타난 것 같이, 자기 축합하여 FAS 올리고머가 된다.

그리고, 첨지조 내에서 미리 준비한 실리콘계 열중합 경화도료 중에, FAS 올리고머를 실온에서 첨가하고, 교반하여 상부 경질 피복액을 조제한다. 여기서, FAS 올리고머는, 실리콘계 열중합 경화도료의 고형분 100중량부에 대하여 1 내지 10중량부가 하고 있다. 다른 구성은 실시예 9와 동일하다.

시판되는 실리콘계 열중합 경화도료는, 단량체가 축합에 의해 올리고머가 된다고 생각된다. 이 때문에, 상기 실시예 9의 형성방법과 같이, 시판되는 FAS를 시판되는 실리콘계 열중합 경화도료에 단지 혼합한 것만으로는, 제14도에 도시된 바와 같이, FAS가 실리콘계 열중합 경화도료가 직선상으로 밖에는 결합하지 않는다고 생각된다. 이 때문에, 실시예 9의 형성방법에서는, FAS가 실리콘계 열중합 경화도료중의 단량체, 올리고머의 메틸기나 다른 작용기에 의하여 입체장애등을 받아, -(CF₂)₇ CF₃가 표면에 노출되기 어렵다고 생각된다.

이에 대하여, 상기 실시예 10의 형성방법에서는, FAS 올리고머를 이용하고 있기때문에, 제15도에 나타난 것 같이, FAS가 실리콘계 열중합 경화도료와 망목상으로 결합된다고 생각된다. 이 때문에, 실시예 10의 형성방법에서는, FAS 올리고머가 입체장애등을 받기 어렵고, -(CF₂)₇ CF₃가 표면에 노출되기 쉽다고 생각된다.

이렇게하여 수득된 발수성 내마모성 박막(6)은, 제22도에 도시된 바와 같이, 망목상의 실록산 결합에 의해 결합된 FAS가 상층(4')의 표면과 내부 및 상층(4')과 하지층(4)과의 계면에 존재한다.

[실시예 11]

실시예 11는 제13항의 발명을 구체화한 것이다.

실시예 11에서는 FAS 대신에, 제17도에 화학식을 나타낸 바와 같이, 탄소수 8인 알킬기 결합된 실란 커플링제(닛폰유기카: A-137)를 이용하고 있다. 다른 구성은 실시예8과 동일하다.

[실시예 12]

실시예 12는 제 14항 및 제 15항의 발명을 구체화한 것이다.

실시예 12에서는 FAS 대신에, 실시예 11과 동일한 실란 커플링제를 이용하고 있다. 다른 구성은 실시예9와 동일하다.

[시험실시예 1]

실시예 1 내지 3의 박막 및 비교실시예 1 및 2의 박막의 밀착성을 평가한다. 밀착성의 평가는 JIS에 규정된 도막 밀착 시험법인 바둑판 눈금 테이프 박리 시험법에 따른다.

결과를 표 1에 기재한다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교 실시예 1	비교 실시예 2
박리수 / 100	0	0	0	0	63

표 1로부터 실시예 1 내지 3의 박막 및 비교실시예1의 박막에서 우수한 밀착성을 발휘하는데 대해 비교 실시예 2의 박막에서 하도제층이 없음으로써 밀착성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[시험실시예 2]

실시예 1에서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 첨가하는 폴리실록산계 열중합 경화도료의 양을 여러가지로 변화시킨다. 또한 실시예 2에서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 첨가하는 폴리실록산계 열중합 경화도료 및 실란 커플링제의 양을 여러가지 변화시킨다. 또한 실시예 3에서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 첨가하는 폴리실록산 주쇄의 실란 커플링제의 양을 여러가지로 변화시킨다.

그리고 각각의 상용성을 평가한다. 실시예 1에 대한 결과를 표 2에, 실시예 2에 대한 결과를 제3도에, 실시예 3에 대한 결과를 표 3에 기재한다.

또한 표 2 및 표 3에서 ○표시는 상용성이 양호함으로써 혼합 도료가 투명한 것을 나타내며 △는 상용성이 열악함에 따라 혼합 도료가 백탁인 것을 나타낸다.

[표 2]

	폴리실록산계 열중합 경화도료 (고형분, 중량부)						
	2	5	10	15	20	25	30
실시예 1	○	○	○	○	△	△	△

[표 3]

	폴리실록산 주체의 실란 커플링제 (고형분, 중량부)						
	2	5	10	15	20	25	30
실시예 3	○	○	○	○	○	○	○

표 2에 기재된 바와 같이 실시예1에서 폴리실록산계 열중합 경화 도료 20중량부를 첨가하면 상용성이 악화됨으로써 혼합 도료에 백탁이 발생하고, 30중량부 이상을 첨가하면 경화후의 박막의 투명성이 불량해진다.

제3도에 도시된 바와 같이, 실시예 2에서 폴리실록산계 열중합 경화도료 30중량부를 첨가한 경우에도 실란 커플링제 5중량부를 첨가하면 양호한 상용성을 나타낸다. 따라서 실시예 2에서 실란 커플링제의 유기계 작용기가 미경화층(3)내의 아크릴계 자외선 중합 경화도료와 폴리실록산계 열중합 경화도료의 적절한 상용성을 확보하고 박막(6)의 백탁을 방지할 수 있는 동시에 분자끼리 보다 한층 교락되어 더욱 우수한 밀착성을 발휘하는 것을 알수 있다. 단, 폴리실록산계 열중합 경화도료가 30중량부를 초과하여 첨가된 경우에는 박막에서 상분리에 기인한다고 생각되는 구상 분리물이 확인된다.

표 3에 기재된 바와 같이, 실시예3에서 폴리실록산 주체의 실란 커플링제는 30중량부 첨가해도 양호한 상용성을 나타낸다.

따라서 실시예 3에서도 실란 커플링제의 유기계 작용기가 미경화층(3)내의 아크릴계 자외선 중합 경화도료와 폴리실록산 성분의 적절한 상용성을 확보하고 박막(6)의 백탁을 방지할 수 있는 동시에 분자끼리 보다 한층 교락되어 더욱 우수한 밀착성을 발휘하는 것을 알수 있다.

[시험실시예 3]

실시예 1 및 3의 박막 및 비교실시예 1의 박막에 대해서 내마모성을 조사하기 위해 테버 마모시험실시예를 실시한다. 테버 마모시험실시예이란 회전 테이블에 시료를 적재하고 그위에하중이 걸린 연마입자 포함 고무제의 마모륜을 2개 접촉시켜 회전 운동시키는 것이다. 본 명세서에서 마모 시험실시예후에 박막의 표면에 형성된 마모 흔적으로 인한 흐림값[헤이즈값(H)]의 증가량을 구하여 평가한다. 결국 소정의 하중에서 소정의 회전수만큼 회전 운동시킨 뒤에 박막의 헤이즈값을 측정한다.

또한 헤이즈값이란 백색광을 사용하여 박막표면의 상처로 인한 광산란율을 하기 일반식으로 산출한 것이다.

$$H(\%) = (T_4/T_2 - T_3/T_1) \times 100$$

상기식에서,

T_1 은 박막에 대한 입사광선의 양이며,

T_2 는 박막의 투과광선의 양이며,

T_3 는 측정기에서의 확산광의 양이며,

T_4 는 박막의 확산 투과광의 양이다.

당해 시험실시예에서 마모륜에 의해 생긴 마모 상처가 적을수록 헤이즈값이 낮아진다. 즉, 시험전의 박막의 헤이즈값과 비교하여 시험후의 박막의 헤이즈값의 증가량(%)이 낮을수록 내마모성이 양호할 수 있다. 결과를 제4도에 도시한다.

제4도로부터 실시예 1 및 3에서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 속에 첨가하는 폴리실록산계 열중합 경화도료 또는 폴리실록산 주체의 실란 커플링제가 증가시킨 박막에서 비교실시예 1의 박막과 비교하여 우수한 내마모성을 발휘하는 것을 알수 있다.

[시험실시예 4]

실시예 2에서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부 속에 고형분으로 환산하여 10중량부의 폴리실록산계 열중합 경화도료와 고형분으로 환산하여 10중량부의 실란 커플링제를 첨가한 혼합 도료에서 수득된 박막에 대해 XPS(PHI-5500MC, Monochromated-AIK α)를 사용하는 표면의 원소 조성분석을 실시한다. 결과를 표 4에 기재한다.

[표 4]

	원소조성 (약 %)		
	C	O	Si
실시예 2	45.0	39.0	16.0

실시예 2의 혼합 도료속에 함유된 폴리실록산계 열중합 경화도료 및 실란 커플링제에는 Si가 약 10 내지, 20%(H를 제외한다)함유되어 있다. 표 4에서, 실시예 2의 박막에서는 표면에 Si가 약 16.0% 포함되며 표면에 폴리실록산계 열중합 경화도료 및 실란 커플링제의 탈수 결합물로 이루어진 규소 산화물이 많이 형성된 것을 알 수 있다.

또한 실시예 2의 박막에서는, C1s 스펙트럼을 분석한 바, 혼합 도료에는 함유되지 않은 -O-C=O-의 탄소에 유래하는 피크도 확인되고 아크릴 성분도 표면에 일부 노출된다고 생각한다.

따라서 실시예 2의 박막은 수지기판(1)측에 아크릴 성분이 도달하고 표면측에 폴리실록산 성분이 도달하는 구조로 되어 있는 것을 알 수 있다. 이에 따라 수지 기판(1)측에는 폴리카보네이트와 아크릴 성분이 견고하게 밀착되고, 내부에서는 아크릴 성분과 폴리실록산 성분이 견고하게 밀착되고, 표면에서는 폴리실록산 성분의 규소 산화물로 인해 우수한 내마모성을 발휘하는 것을 알 수 있다.

[시험실시예 5]

시험실시예 5에서는, 실시예 4 내지 7의 형성방법에 있어서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 100중량부에 대해 실리콘계 열중합 경화도료를 15중량부, FAS 또는 FAS 올리고머를 함께 3중량부로 하여 형성한 직후의 발수성 내마모성 박막(6)에 대해 물의 접촉각을 측정한다.

또한, 비교실시예 3으로서 무기 유리만으로 이루어지고, 비교실시예 4로서 PC만으로 이루어지고, 비교실시예 5로서 PMMA만의 메타크릴계 수지 기판[예: 롬·앤 하스(PMMA)]으로 이루어지고, 비교실시예 6으로서 아크릴계 자외선 중합 경화도료 만으로 이루어지고, 비교실시예 7로서 실리콘계 열중합 경화도료 만으로 이루어지고, 비교실시예 8로서 실리콘 열중합 경화도료 만으로 이루어진 박막위에 시판되는 「슈퍼레인 X」를 도포한 것에 대해 측정한다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

		접촉각 (°)
실시예	4	91
	5	91
	6	98
	7	80

		접촉각 (°)
비교실시예	3	30
	4	75
	5	75
	6	60
	7	82
	8	100

또한 실시예 4 및 6에서 제2중합 경화공정 전의 미경화층(3)의 접촉각은 84° 정도이다.

표 5로부터, 실시예 4 내지 7의 형성방법에서 수지 기판(1)위에 형성된 발수성 내마모성 박막(6)은 자유

에너지가 낮아지고 우수한 발수성을 발휘하는 것을 알 수 있다.

따라서 실시예 4 내지 7의 형성방법에 따르면 수지 기판(1)위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막(6)을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[시험실시예 6]

시험실시예 6에서는, 실시예 4 내지 7의 형성방법을 사용하여 형성된 직후의 발수성 내마모성 박막(6)에 대해서 80° x 100시간의 열수 시험을 실시한 다음, 박리시험을 시행한다.

박리 시험은 열수 시험후에 발수성 내마모성 박막(6)에 절단기 칼로 바둑판 눈금을 만들고 이러한 바둑판 눈금위에 정착 테이프를 붙이고 이것을 벗긴 다음에 발수성 내마모성 박막(6)에 박리가 생기는지 여부를 평가한다.

그 결과, 실시예 4 내지 7의 발수성 내마모성 박막(6)에서 박리가 생기지 않는다. 이들 발수성 내마모성 박막(6)에서 표면 및 내부의 우수한 발수성으로 인해 물을 내부로 침투시키기 어렵기 때문이라고 생각된다.

따라서 실시예 4 내지 7의 형성방법에 따르면 발수성 내마모성 박막(6)이 충분히 밀착되고, 열수 시험후에도 박리되기 어렵다는 것을 알 수 있다.

[시험실시예 7]

시험실시예 7에서는, 실시예 4 내지 7의 형성방법으로 형성된 직후의 발수성 내마모성 박막(6)에 대해 내마모성을 조사하기 위해 ASTM D1044의 방법을 사용하여 1500 회전의 테버 마모시험을 실시하고 헤이즈 값의 증가량[ΔH(%)]을 평가한다. 또한 비교실시예 3 내지 7에 대해서도 측정한다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[표 6]

		ΔH (%)
실 시 예	4	10.3
	5	10.3
	6	10.3
	7	10.3
비 교 실 시 예	3	0.9
	4	3.8
	5	3.3
	6	2.5
	7	5.5

표 6으로부터 실시예 4 내지 7의 형성방법에 따라 형성된 발수성 내마모성 박막(6)은 발수성을 가지면서 아직 우수한 내마모성을 발휘할 수 있는 것을 알 수 있다.

따라서 실시예 4 내지 7의 형성방법에 따르면 수지 기판(1) 위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막(6)을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

또한 실시예 4 내지 7에서 유기계 중압 경화 조성물로서 유기계 광중합 경화 조성물을 이용하고, 유기계 전자선 중합 경화 조성물을 이용할 수 있다.

또한 불소를 함유하는 실란 커플링제로서 FAS의 일반식을 제24도에 기재하는 이외에 제25도에 기재한 화합물을 이용할 수 있다.

[시험실시예 8]

시험실시예 8에서는, 실시예 8, 9, 11 및 12의 형성방법에 의해 형성된 직후의 발수성 내마모성 박막(6)에 대하여, 물의 접촉각을 측정한다. FAS 또는 알킬기를 결합한 실란 커플링제의 첨가량(중량부)과 접촉각(°)과의 관계를 제24도에 나타낸다.

또한, FAS 또는 FAS 올리고머를 함께 3중량부로 하고, 실시예 9 및 10의 형성방법에 의해 형성된 직후의 발수성 내마모성 박막에 대하여, 물의 접촉각을 측정한다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[표 7]

		접촉각 (°)
실 시 예	9	102
	10	107

또한, 비교실시에 9로서 무기가스만으로 이루어진 것, 비교실시에 10로서 PC(미쓰비시 가가쿠 : FE2000)만으로 이루어진 것, 비교실시에 11로서 PMMA만으로 이루어진 것, 비교실시에 12로서 아크릴계 자외선 중합경화 도료만으로 이루어진 것, 비교실시에 13으로서 실리콘계 열중합 경화도료만으로 이루어진 것, 비교실시에 14로서 실리콘계 열중합 경화도료만으로 이루어진 박막 위에 시판하는 「수퍼레인 X」를 도포한 것에 대해서도 측정한다. 결과를 표 8에 나타낸다.

[표 8]

		접촉각 (°)
비 교 실 시 예	9	30
	10	75
	11	75
	12	60
	13	82
	14	100

제23도 및 표 7과 8에 비해, 실시예 8 및 10의 방법에서는 FAS를 6중량부이상 첨가하면, 103°의 접촉각이 얻어지고, 실시예 11 및 12의 방법에서는 알킬기 결합된 실란 커플링제를 1중량부 이상 첨가하면, 90°의 접촉각이 얻어지는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 8 내지 12의 형성방법에서 수지 기판(1)위에 형성된 발수성 내마모성 박막(6)은, 자유에너지가 낮아지고, 우수한 발수성을 발휘할 수 있는것을 알 수 있다.

따라서, 실시예 8 내지 12의 형성방법에 의하면, 수지 기판(1) 위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막(6)을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 10의 형성방법에 의하면, 보다 우수한 발수성을 발휘하는 발수성 내마모성 박막(6)을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[시험실시예 9]

시험실시예 9에서는, 실시예 9 및 10의 형성방법에 의해 형성된 직후의 발수성 내마모성 박막(6)에 대하여 80℃ x 100시간의 열수시험을 수행하고, 그 다음 박리시험을 수행한다.

박리시험은, 열수시험후의 발수성 내마모성 박막(6)에 절단기 칼로 바둑판 눈금을 붙이고, 상기 바둑판 눈금위에 접착 테이프를 점착하고, 이것을 벗긴후에 발수성 내마모성 박막(6)에 박리가 생겼는지 아닌지를 평가한다.

또한, 비교실시에 15로서, 실시예 9와 동일한 조건으로 형성한 아크릴계 자외선 중합경화도료로 이루어진 하지층 위에, FAS를 첨가하지 않은 실리콘계 열중합 경화도료를 이루어진 상층을 형성한 내마모성 박막에 대해서도 평가한다.

상기 결과, 비교실시에 15의 내마모성 박막에서는 박리가 일어나고 있다. 비교실시에 15의 내마모성 박막에서는, 표면이 $\text{SiO}(x=0.6 \text{ 내지 } 0.7)$ 의 구조이고, 물이 내부에 침투하여 팽윤하기 쉽고, 하지층과 상층과의 사이 등에서 결합이 절단되기 때문이라고 생각된다.

이에 대하여, 실시예 9 및 10의 발수성 내마모성 박막(6)에서는 박리를 일으키지 않았다. 실시예 9 및 10의 발수성 내마모성 박막(6)에서는, 표면 및 내부의 우수한 발수성에 의해 물이 내부로 침투하기 어렵기 때문이라고 생각된다.

따라서, 실시예 9 및 10의 형성방법에 의하면, 하지층(4)과 상층(4')이 충분하게 밀착하고, 열수시험후에도 박리하기 어려운 발수성 내마모성 박막(6)을 형성할 수 있다.

[시험실시에 10]

시험실시에 10에서는, 실시예 8 내지 12의 형성방법에 의해 형성한 직후의 발수성 내마모성 박막(6)에 대하여, 내마모성을 조사하기 위해, ASTM D 1044의 방법에 의해 1500 회전의 테버 마모시험을 수행하고, 테이즈값의 증가량[$\Delta H(\%)$]을 평가한다. 또한, 상기 비교실시에 9 내지 13의 것에 대해서도 측정한다. 결과를 표 9에 나타낸다.

[표 9]

		$\Delta H (\%)$
실 시 예	8	7.0
	9	2.7
	10	2.7
	11	7.8
	12	3.5
		$\Delta H (\%)$
비 교 실 시 예	9	0.9
	10	3.8
	11	3.3
	12	2.5
	13	5.5

표 9에서, 실시예 8 내지 12의 형성방법에 의해 형성한 발수성 내마모성 박막(6)은 발수성을 가지면서, 여전히 우수한 내마모성을 발휘할 수 있는 것을 알았다.

따라서, 실시예 8 내지 12의 형성방법에 의하면, 수지 기판(1) 위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막(6)을 형성할 수 있다.

또한, 상기 실시예 9 및 12에서는 미경화하지층(4)으로서 내마모성 광중합 경화조성물을 이용하지만, 내마모성 전자선 중합 경화조성물 또는 내마모성 열중합 조성물을 이용할 수도 있다.

상기한 바와 같이 본 발명의 발수성 내마모성 박막 형성방법에서 특허청구의 범위에 기재된 구성을 이용하므로 다음과 같은 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

즉, 제1항의 박막 형성방법에서 제1항에 기재된 구성을 이용하므로 하도제층을 전개하지 않아도 수지 기판과 박막이 충분하게 밀착되는 동시에 우수한 내마모성을 발휘하는 박막을 형성시킬 수 있다.

따라서 본 방법에 따라 수지기판에 박막을 형성하면 방법이 간편한 동시에 박막이 우수한 내마모성 및 밀착성을 발휘할 수 있는 점에서 경량성, 우수한 가공성 및 우수한 성형성의 목적으로 자동차 등의 창에 투명 수지유리를 사용하거나 치차등의 기계 요소에 수지제품을 사용하는 것도 용이하게 수행할 수 있다.

또한 제2항의 박막 형성방법에서 적절한 상용성이 확보되므로 박막의 백택을 방지할 수있는 동시에 보다 우수한 밀착성을 발휘할 수 있다.

또한, 제3항 내지 제7항의 형성방법에서 불소 결합기가 표면에 노출되기 쉽다고 생각하며 보다 우수한 발수성을 발휘하는 발수성 내마모성을 형성시킬 수 있다.

추가하여 이들 형성방법에서 발수성 내마모성 박막을 형성할 때에 스퍼터 장치를 사용하는 것이 필요없으며 동시에 연속적으로 형성할 수 있으므로 저렴한 제조비용 및 우수한 양산성을 실현할 수 있다.

따라서 당해 방법을 사용하여 수지기판에 발수성 내마모성 박막을 형성시키면 우수한 발수성 및 내마모

성의 효과로부터 경량성, 우수한 가공성 및 우수한 성형성을 목적으로 자동차 등의 창에 투명수지 유리를 사용하는 것도 용이하게 수행할 수 있다.

또한, 제8항 및 제13항의 형성방법에서는, 수지 기판 위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막을 형성할 수 있다.

또한, 제9항 및 제 14항의 형성방법에서는, 수지 기판 위에 우수한 발수성과 내마모성을 확실하게 발휘하는 발수성 내마모성 박막을 견고한 밀착력하에서 형성할 수 있다.

또한, 제10항 및 제15항의 형성방법에서는, 하지층과 상층을 보다 견고하게 결합할 수 있다.

또한, 제9항 및 제12항의 형성방법에서는, 불소 결합기가 표면에 노출되기 쉽다고 생각되고, 보다 우수한 발수성을 발휘하는 발수성 내마모성 박막을 형성할 수 있다.

추가해서, 이들의 형성방법에서는, 발수성 내마모성 박막의 형성에 대하여 스퍼터 장치를 사용할 필요가 없고, 동시에 연속적으로 형성이 가능하기 때문에, 저렴한 제조비용, 우수한 양산성을 실현할 수 있다.

따라서, 상기 방법에 의해 발수성 내마모성 박막을 수지 기판 위에 형성하면, 우수한 발수성 및 내마모성의 효과로부터, 경량성, 우수한 가공성 및 우수한 성형성의 목적으로 자동차 등의 창에 투명수지 유리를 사용하는 것도 용이하게 수행할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 중합 경화 조성물을 함유하는 혼합 조성물을 제조하고, 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성공정, 미경화층 내의 용매를 제거하는 용매 제거공정, 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제1 중합 경화공정 및 미경화층 내의 실리콘계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제 2 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 박막 형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 혼합 조성물이 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기를 함유하는 실란 커플링제를 추가로 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

유기계 중합 경화 조성물, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물 및 불소 함유 실란커플링제를 함유하는 혼합 조성물을 제조하고, 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성공정, 미경화층 내의 용매를 제거하는 용매 제거공정, 일광 또는 전자선을 조사함으로써 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제 1 중합 경화공정 및가열처리하여 미경화층 내의 실리콘계 내마모성 열중합 경화조성물을 중합시키는 제2 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 발수성, 내마모성 박막의 형성방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 불소 함유 실란 커플링제가 자기축합 됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 함유하는 혼합 조성물을 제조하고, 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성공정, 미경화층 내의 용매를 제거하는 용매 제거공정, 일광 또는 전자선을 조사함으로써 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제 1 중합 경화공정, 제 1 중합 경화공정후에 불소 함유 실란 커플링제를 도포하여 발수층을 형성하는 발수층 형성공정 및 120℃ 이하로 가열 처리하여 미경화층 내의 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 중합시키는 제2 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 발수성, 내마모성 박막의 형성방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 불소 함유 실란 커플링제가 자기축합 됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

유기계 중합 경화 조성물과 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 함유하는 혼합 조성물을 제조하고, 혼합 조성물로 이루어진 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성공정, 미경화층 내의 용매를 제거하는 용매 제거공정, 일광 또는 전자선을 조사함으로써 미경화층 내의 유기계 중합 경화 조성물을 중합시키는 제 1 중합 경화공정, 제 1 중합 경화공정 후에 알킬기 결합 실란 커플링제를 도포하는 도포공정 및 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화층 내의실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물을 중합시키는 제 2 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 발수성, 내마모성 박막의 형성방법.

청구항 8

실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 미경화층을 하도제 층을 통하여 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성공정 및 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화층을 중합시키는 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 발수성, 내마모성 박막의 형성방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 불소 함유 실란 커플링제가 자기축합 됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

유기계 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물과 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하는 미경화 하지층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화 하지층 형성공정, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 불소 함유 실란 커플링제를 함유하는 미경화 상층을 미경화 하지층 위에 형성하는 미경화 상층 형성공정, 일광 또는 전자선을 조사하거나 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화 하지층을 중합시키는 하지층 중합 경화 공정 및 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화 상층을 중합시키는 상층 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 발수성, 내마모성 박막의 형성방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 실란올기 함유 폴리실록산 조성물이 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기를 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 불소 함유 실란 커플링제가 자기축합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

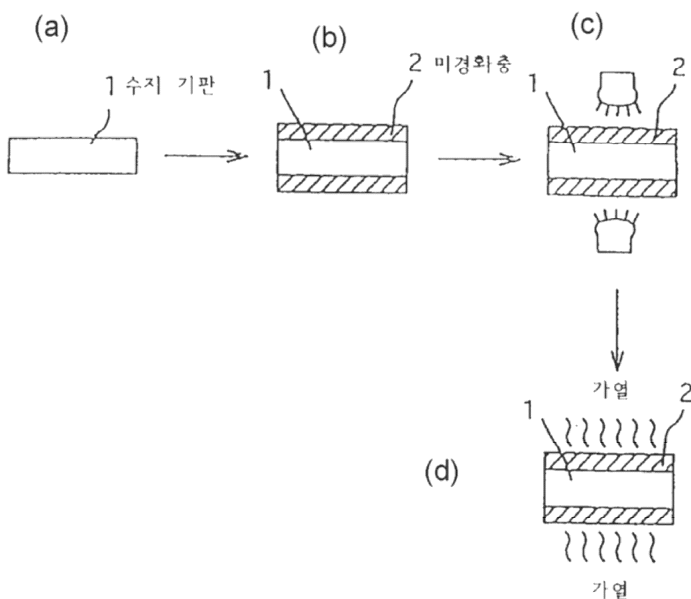
실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 알킬기 결합 실란 커플링제를 함유하는 미경화층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화층 형성공정 및 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화층을 중합시키는 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 발수성, 내마모성 박막의 형성방법.

청구항 14

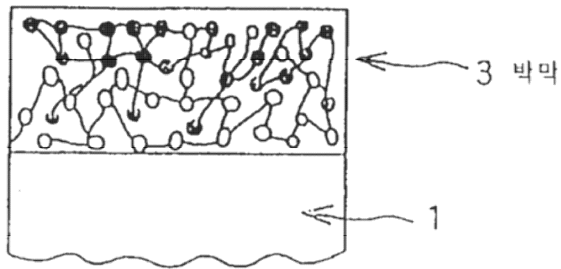
유기계 내마모성 라디칼 중합 경화 조성물과 실란올기 함유 폴리실록산 조성물을 함유하는 미경화 하지층을 수지 기판 위에 형성하는 미경화하지층 형성공정, 실리콘계 내마모성 열중합 경화 조성물과 알킬기 결합 실란 커플링제를 함유하는 미경화 상층을 미경화 하지층 위에 형성하는 미경화 상층 형성공정, 일광 또는 전자선을 조사하거나 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화 하지층을 중합시키는 하지층 중합 경화 공정 및 120℃ 이하로 가열처리하여 미경화 상층을 중합시키는 상층 중합 경화공정을 포함함을 특징으로 하는, 발수성, 내마모성 박막의 형성방법.

청구항 15

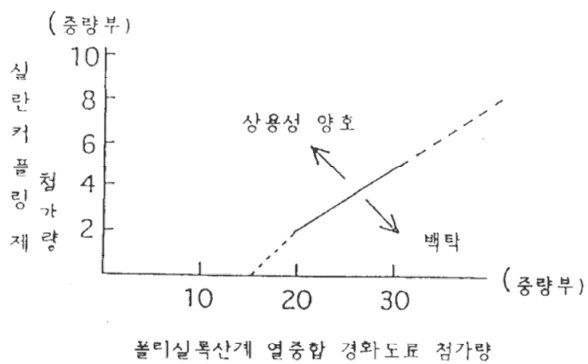
제14항에 있어서, 실란올기 함유 폴리실록산 조성물이 메타크릴기, 아크릴기, 에폭시기, 아미노기 및 비닐기 중의 하나 이상의 유기계 작용기를 함유함을 특징으로 하는 방법.

도면**도면1**

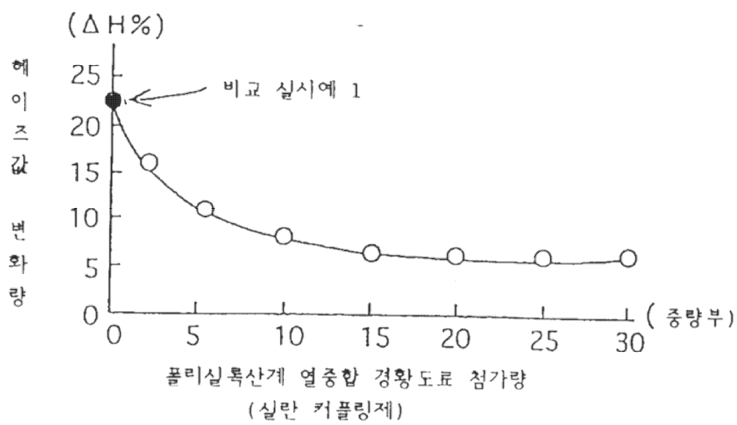
도면2



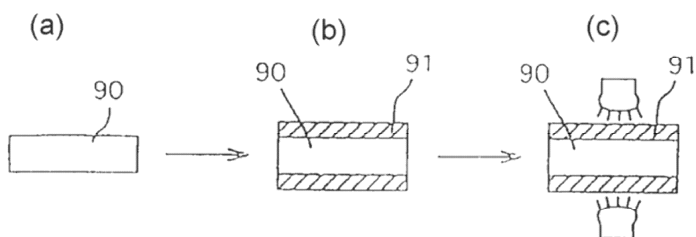
도면3



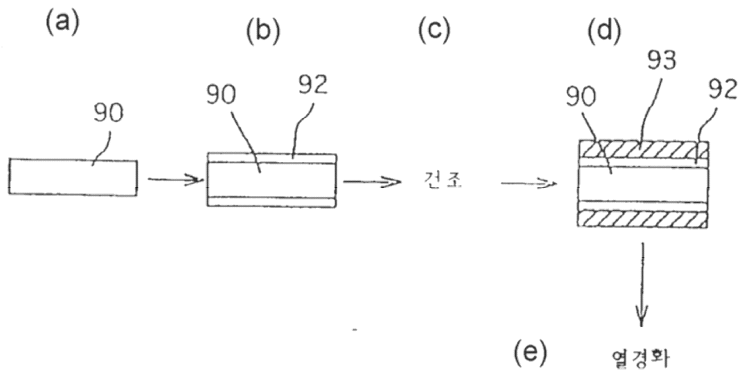
도면4



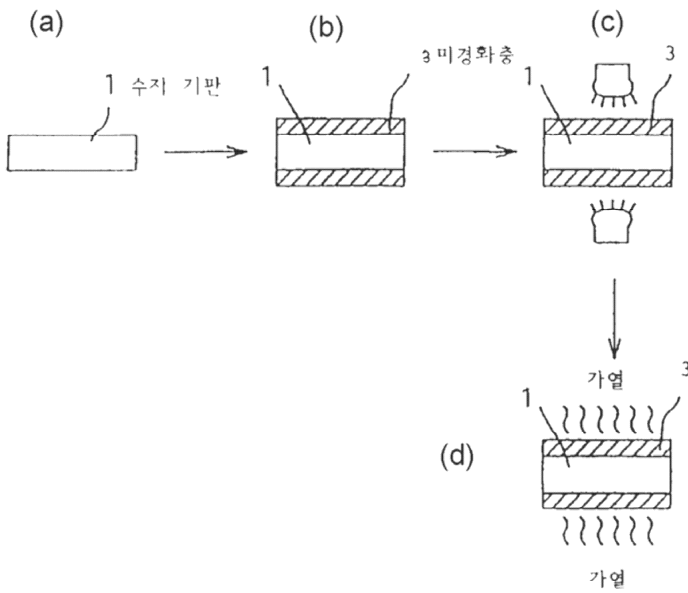
도면5



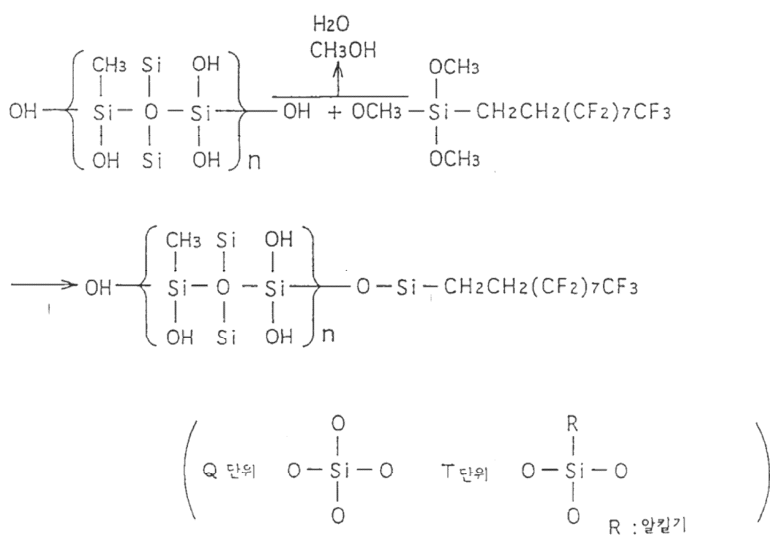
도면6



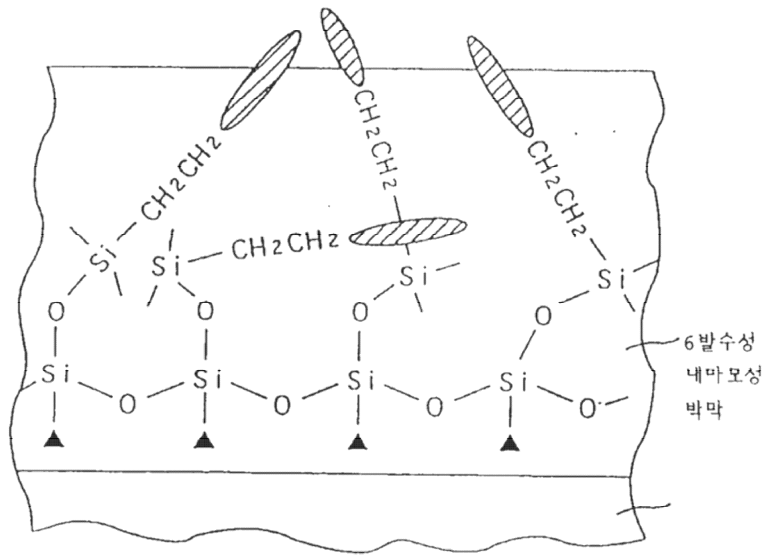
도면7



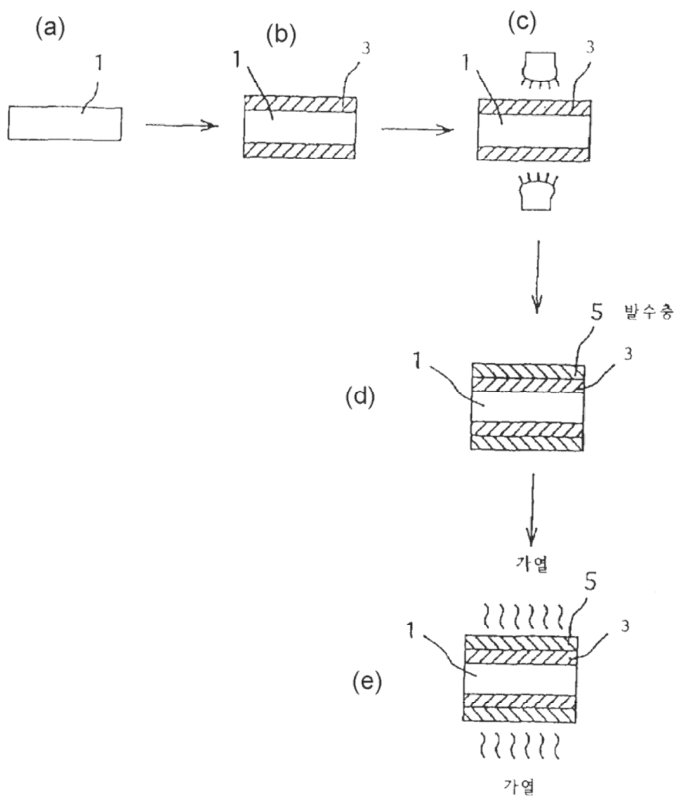
도면8



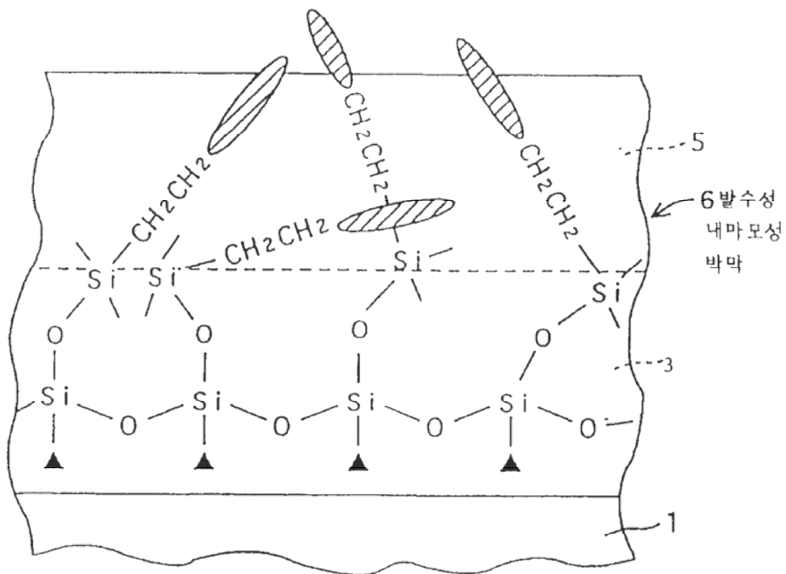
도면9



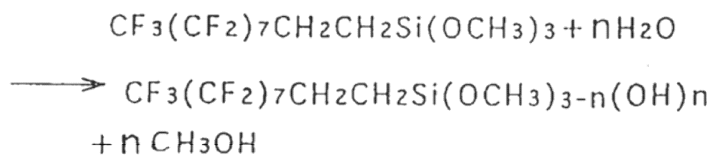
도면10



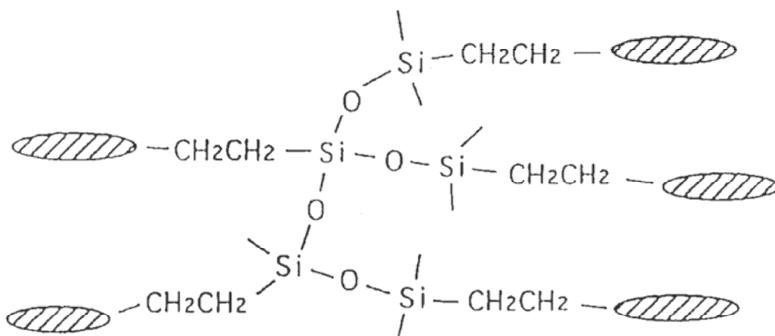
도면11



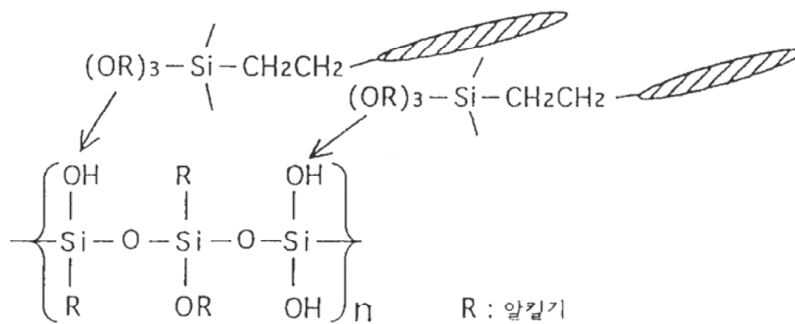
도면12



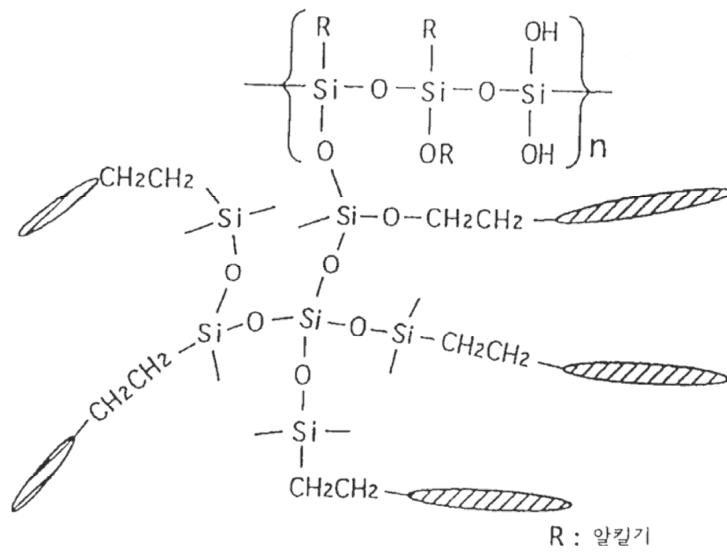
도면13



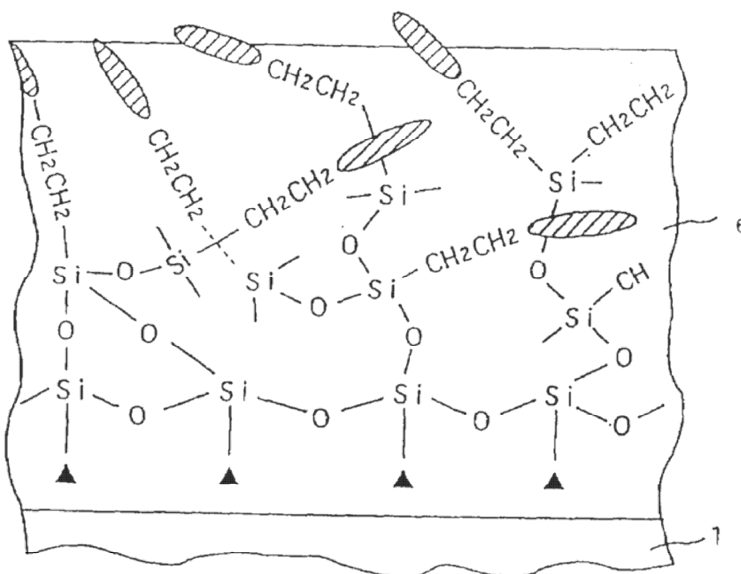
도면14



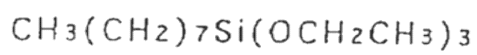
도면 15



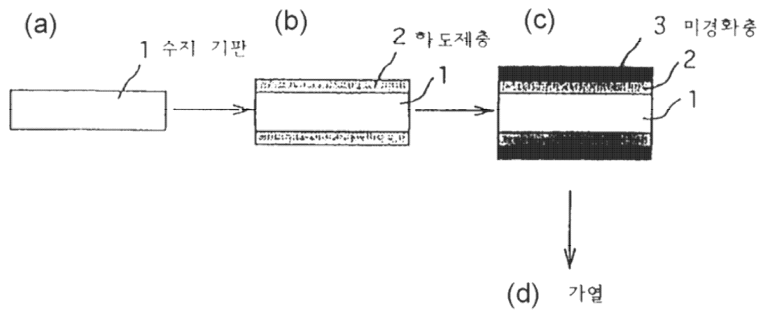
도면 16



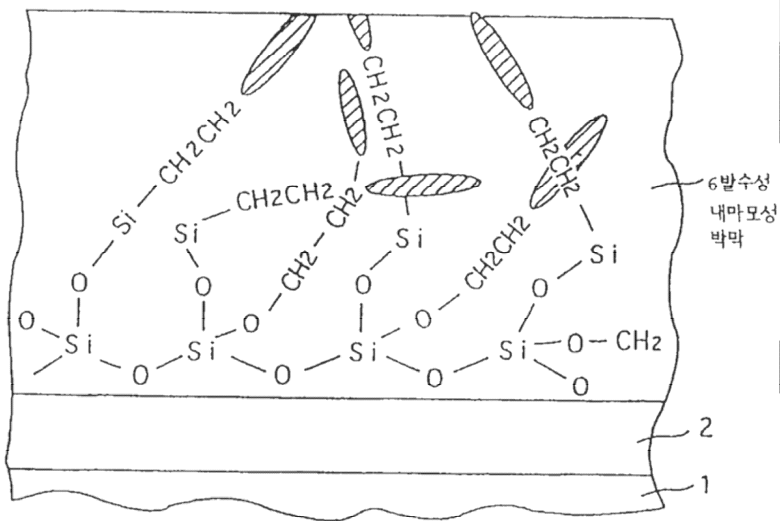
도면 17



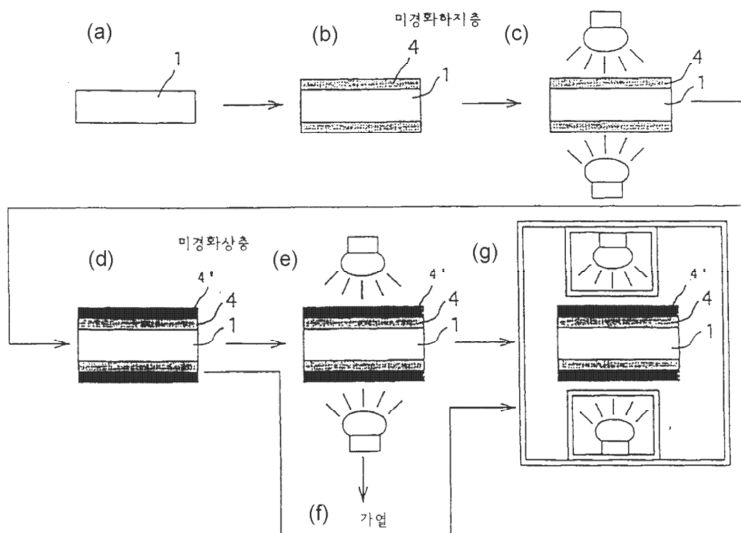
도면18



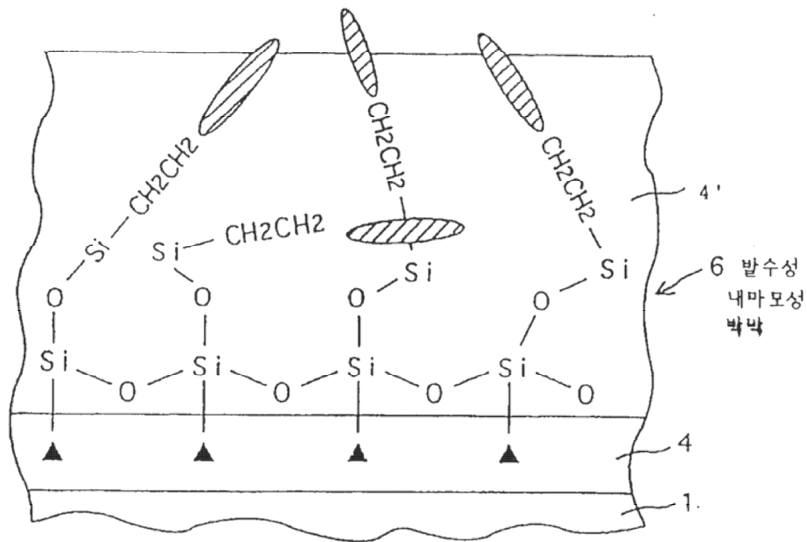
도면19



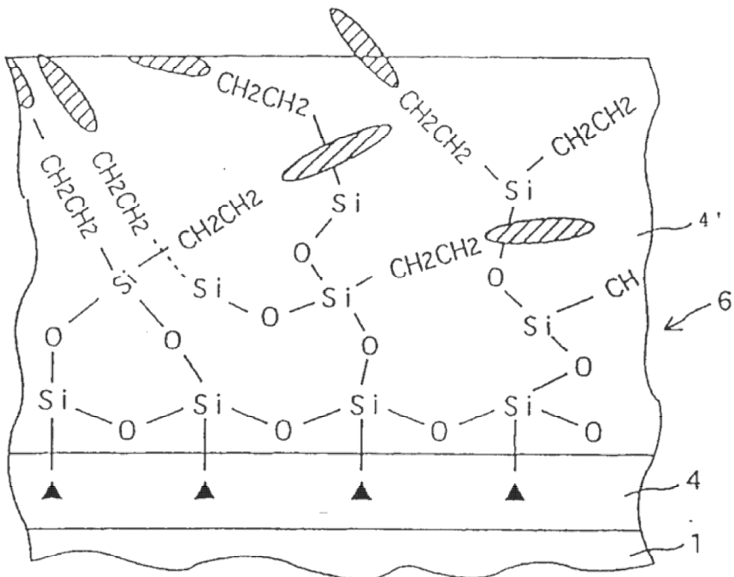
도면20



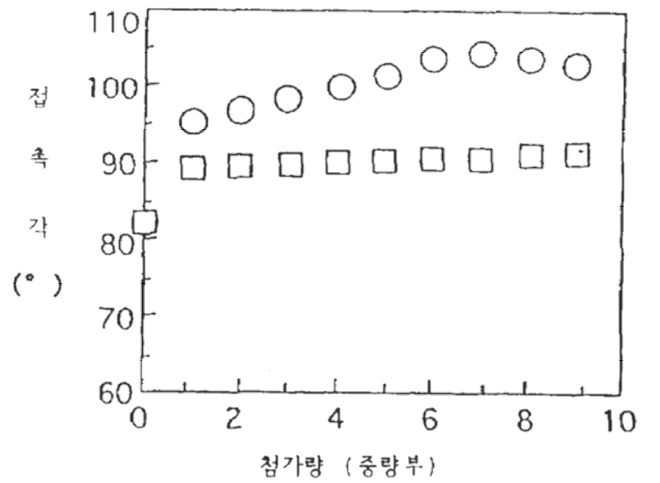
도면21



도면22

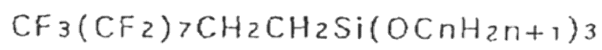


도면23



○ : 실험예 8, 9
 □ : 실험예 11, 12

도면24



도면25

