

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09D 4/00

(45) 공고일자 2003년08월21일

(11) 등록번호 10-0377042

(24) 등록일자 2003년03월10일

(21) 출원번호	10-1995-0704306	(65) 공개번호	특1996-0701957
(22) 출원일자	1995년10월02일	(43) 공개일자	1996년03월28일
번역문제출일자	1995년10월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1995/00130	(87) 국제공개번호	WO 1995/21220
(86) 국제출원일자	1995년02월01일	(87) 국제공개일자	1995년08월10일
(81) 지정국	국내특허 : 캐나다 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		

(30) 우선권 주장 94-011246 1994년02월02일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 미나토구 고난 1쵸메 6방 41고

(72) 발명자 와타나베히로유키

일본국히로시마켄오타케시미유키초20-1

이게히토시

일본국히로시마켄오타케시미유키초20-1

야나가세아키라

일본국히로시마켄오타케시미유키초20-1

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김봉기

(54) 피복용 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 사용한 표면 피복 성형품

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 활성 에너지 선 조사에 의해 내마모성 및 내후성인 우수한 경화 피막을 형성할 수 있는 피복용 조성물 및 당해 피복용 조성물의 경화물로 표면이 피복된 성형품(특히, 합성 수지 성형품)에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근, 투명한 유리의 대체물로서 내파괴성이 큰 투명한 플라스틱 재료가 널리 사용되고 있다. 그러나, 투명한 플라스틱 재료는 유리에 비하여 표면이 덜 단단하고, 굽힘에 의해 쉽게 손상되며, 내마모성이 불충분하다는 점에서 심각한 단점들을 가지고 있다,

<3> 따라서, 종래부터 투명한 플라스틱 재료의 내마모성을 향상시키기 위해 많은 시도가 이루어지고 있다. 가장 통상적인 방법들중의 하나는 분자내에 복수의 아크릴로일옥시 그룹 또는 메타크릴로일옥시 그룹을 갖는 화합물을 주성분으로 하는 경화액을 성형품의 표면에 도포하고, 열을 적용시키거나 자외선과 같은 활성 에너지 선 조사에 의해 경화시켜 내찰상성이 우수한 피복물을 갖는 성형품을 수득하는 방법이 있다[참조: 일본국 공개특허공보 제(소)53-102936호, 제(소)53-104638호 및 제(소)54-97633호].

<4> 이 방법에서 사용된 경화액은 비교적 저렴하고 용이하게 입수가 가능하다. 그러나, 생성되는 경화 피막은 유기 물질이기 때문에, 이러한 피복물을 갖는 성형품의 내마모성에는 한계가 있다는 점이 사실이다.

<5> 한편, 플라스틱 성형품에 보다 높은 표면 경도를 부여하기 위한 몇가지 방법들이 공지되어 있다. 여기에는, 예를 들면, 일본국 공개특허공보 제(소)48-26822호 및 제(소)59-64671호에 기재된 바와 같이, 알콕시실란 화합물을 플라스틱 성형품의 표면에 도포하고, 열에 의해 이를 경화시켜 피복물을 갖는 성형품을 수득하는 방법 및 일본국 공개특허공보 제(소)56-106969호 및 제(평)2-272041호에 기재된 바와 같이 콜로이드성 실리카 및 경화액으로 이루어진 피복용 조성물을 플라스틱 성형품의 표면에 도포하고, 열에 의해 경화시켜 피복물을 갖는 성형품을 수득하는 방법이 포함된다.

<6> 그러나, 이들 방법에서 사용된 피복용 조성물은 이들의 도장성을 향상시키기 위해 유기 용매를 함유하고 있다. 그 결과, 건조단계에서 피복되는 플라스틱 성형품에 균열이 발생할 수 있고, 피복 필름에 불균일한 피복과 같은 피막 결함이 생기기 쉬워서, 생성되는 피복 성형품의 외관이 불량해지는 경향이 있다. 더욱이, 도장 단계에서 유기 용매가 불가피하게 대기중으로 방출되어, 최근 주목되고 있는 지구

환경 보호의 측면에서 바람직하지 않다. 추가로, 경화액에 의한 피막은 열경화시키기 위해 에너지 소비량이 크고 경화에 장시간이 요구되기 때문에 공업적으로 불리하다.

<7> 한편, 콜로이드성 실리카, 아크릴 또는 메타크릴 그룹을 갖는 알콕시실란 및 다관능성 아크릴레이트를 포함하는 피복용 조성물들이 일본국 특허공보 제(소)62-21815호, 제(평)1-55307호, 제(평)3-2168호 및 제(평)3-6190호 및 일본국 공개특허공보 제(소)59-204669호, 제(소)62-256874호, 제(평)2-64138호, 제(평)4-18423호, 제(평)4-214743호, 제(평)4-220411호, 제(평)5-98189호, 제(평)5-306374호, 제(평)6-25363호, 제(평)6-41468호 및 제(평)6-151694호에 기재되어 있다.

<8> 이들 피복용 조성물은 또한 무용매형 피복 재료로서 사용될 수 있고, 이들 피복 재료로는 표면 경도가 상당히 높은 플라스틱 성형품을 수득할 수 있다. 그러나, 이들은, 경화 피막이 콜로이드성 실리카와 알콕시실란과의 계면에서 가수분해될 수 있기 때문에, 경화 피막에 균열과 백화 현상이 발생하여 내후성이 불충분하다는 단점이 있다.

<9> 이러한 문제점들을 해결하기 위해, 본 발명자들은, 스티릴 그룹을 갖는 알콕시실란의 가수분해물로 표면이 개질된 실리카 미립자, 다관능성 아크릴레이트 및 활성 에너지 선 중합 개시제를 포함하는 피복용 조성물이 우수한 특성들을 나타낸다는 사실을 밝혀내어 일본국 특허원 제(평)4-252764호로서 특허출원하게 되었다. 이러한 피복용 조성물도 종래의 것보다는 우수한 성능을 갖는 것이지만, 이의 성능은 여전히 만족스럽지는 못하다. 따라서, 표면 경도가 높고 내후성이 우수한 경화피막을 형성할 수 있고 무용매하에서도 사용할 수 있는 피복용 조성물은 아직까지 수득되지 않고 있는 것이 현상 상황이다.

<10> 발명의 개시

<11> 본 발명의 목적은 용매를 사용하지 않고서 도장할 수 있고, 표면 경도가 높고 외관 및 내후성이 우수하여 내마모성 및 내찰상성이 우수한 경화 피막을 형성할 수 있는 활성 에너지 선 경화형 피복용 조성물을 제공하는 것이다.

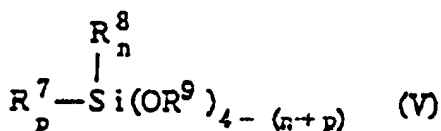
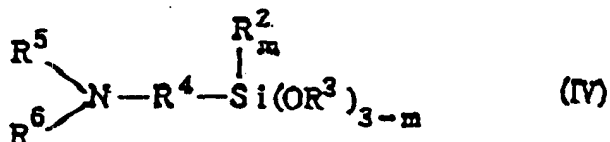
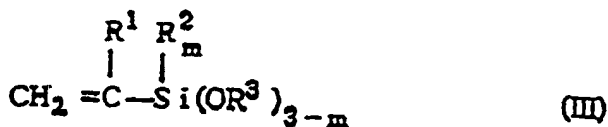
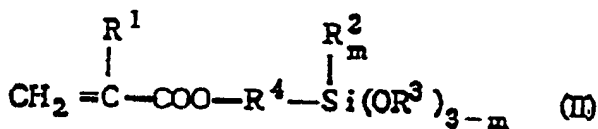
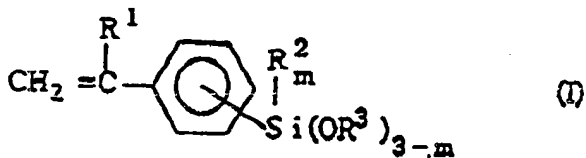
<12> 본 발명의 또다른 목적은 상기 피복용 조성물의 경화물로 표면이 피복된 성형품을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명에 따라,

<14> 성분(a)로서, 분자내에 2개 이상의 아크릴로일옥시 그룹 및/또는 메타크릴로일옥시 그룹을 갖는 가교중합성 화합물(a-1) 또는 당해 가교중합성 화합물(a-1) 50중량% 이상과 이와 공중합가능한 화합물(a-2) 50중량% 이하로 이루어진 혼합물,

<15> 성분(b)로서, 일반식(I) 내지 일반식(IV)의 실란 화합물로부터 선택된 1개 이상의 실란 화합물(b-1) 5 내지 95몰부와 일반식(V)의 실란 화합물(b-2) 95 내지 5몰부로 이루어진 혼합물의 가수분해물로 표면을 개질시킨 실리카 미립자 및

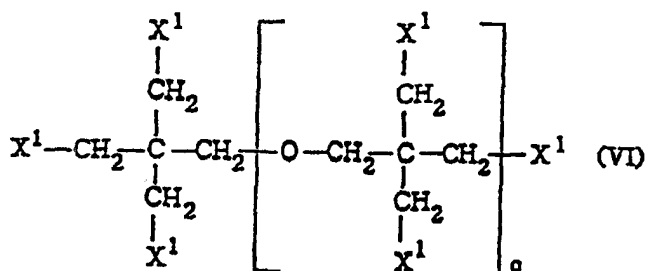
<16> 성분(c)로서, 활성 에너지 선 중합 개시제를 포함하는 피복용 조성물이 제공된다.



- <18> 상기식에서,
- <19> R^1 은 수소원자 또는 메틸 그룹이고,
- <20> R^2 는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,
- <21> R^3 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,
- <22> R^4 는 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소 라디칼이며,
- <23> R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, 각각 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,
- <24> R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이하며, 각각 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,
- <25> R^9 는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,
- <26> m은 0 내지 2의 정수이며,
- <27> n 및 p는 각각 0 내지 3의 정수이고,
- <28> (n+p)는 0 내지 3이다.
- <29> 본 발명의 또다른 양태에 따라, 실리카 미립자의 분산액에 실란 화합물(b-2)를 첨가하여 실란 화합물(b-2)의 가수분해물로 실리카 미립자의 표면을 개질시키는 단계, 성분(a)를 첨가하는 단계, 실리카 미립자의 분산 매질 및 물을 증류제거시키는 단계 및, 실란 화합물(b-1)을 첨가하여 실란 화합물(b-1)의 가수분해물로 실리카 미립자의 표면을 추가로 개질시키는 단계를 포함하는, 상술한 성분(a), 성분(b) 및 성분(c)를 혼합하여 상술한 피복용 조성물을 제조하는 방법이 제공된다.
- <30> 또한, 상술한 피복용 조성물의 경화물로 표면이 피복된 성형품도 또한 본 발명의 범주내에 포함된다.
- <31> 발명의 최량의 실시 형태
- <32> 실란 화합물(b-1)의 가수분해물로 개질시킨 실리카 미립자 및 다관능성 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트[이하, (메트)아크릴레이트로 약칭함]를 주성분으로 하는 종래 개발되어 있는 피복용 조성물로부터 형성된 경화 피막은 상당히 우수하지만 내후성이 낮다. 이러한 단점을 개량하기 위해, 본 발명자들은 경화 피막의 표면 경도 발현 메카니즘 및 내후성에 영향을 주는 요인에 대해 예의 검토하였다.
- <33> 그 결과, 하기와 같은 사실들이 밝혀졌다.
- <34> (1) 경화 피막의 내후성은 실리카 미립자의 표면 개질도에 의해 영향을 받으며, 표면 개질이 적절하지 않으면 내후성이 저하된다.
- <35> (2) 경화 피막의 표면 경도를 고도로 발현시키기 위해서는 실리카 미립자와 다관능성 (메트)아크릴레이트의 중합 경화물 사이에 몇가지 형태의 결합이 형성되어야 하며, 실란 화합물(b-1)에 의해 이러한 작용이 충족된다.
- <36> (3) 실리카 미립자와 다관능성 (메트)아크릴레이트의 중합 경화물의 결합점이 많으면, 경화 피막의 가요성을 저해하는 요인이 된다. 더욱이, 내후성을 평가하기 위한 열(고온/저온) 주기 시험 및 흡수/건조의 흡수 주기 시험에서 경화 피막이 성형품의 팽창 및 수축 거동에 부응할 수 없어서, 경화 피막에 균열 및 기타 결함이 발생하게 된다.
- <37> 이러한 발견을 기초로 하여, 본 발명자들은 경화 피막의 표면 강도와 내후성을 양립하여 나타내는 피복용 조성물의 개발을 목적으로 하여 추가로 연구한 결과, 실리카 미립자의 표면을 개질시키기 위해 사용되는 실란 화합물로서, 실리카 미립자와 다관능성 (메트)아크릴레이트의 중합 경화물 사이에 결합을 형성할 수 있는 실란 화합물(b-1)과 이들 양자 사이에 결합을 형성할 수 없는 실란 화합물(b-2)와의 혼합물을 사용함으로써 표면 강도와 내후성을 둘 다 겸비한 성능이 발현될 수 있음을 밝혀내었다.
- <38> 다시 말해서, 실란 화합물(b-1)은 주로 피막의 표면 경도를 증가시키는 작용을 하는 반면, 실란 화합물(b-2)은 실리카 미립자의 표면을 개질시켜 경화 피막에 가요성을 부여하는 작용을 한다. 결과적으로, 이들 양자에 의해 개질된 실리카 미립자를 함유하는 피복용 조성물을 사용함으로써 높은 표면 경도와 우수한 내후성을 나타내는 경화 피막을 수득할 수 있다.
- <39> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <40> 본 발명의 피복용 조성물에서 성분(a)는 분자내에 2개 이상의 아크릴로일옥시 그룹 및/또는 메타크릴로일옥시 그룹(이하, (메트)아크릴로일옥시 그룹으로 약칭함)을 갖는 가교중합성 화합물(a-1)일 수 있다.
- <41> 본 발명에 사용될 수 있는 가교중합성 화합물(a-1)은 (메트)아크릴로일옥시 그룹 이외의 부분을 구성하는 잔기가 탄화수소 또는 이의 유도체이고, 당해 분자내에 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 우레탄 결합 또는 기타 결합을 함유할 수 있는 화합물들이다.
- <42> 이러한 가교중합성 화합물(a-1)로서는, 예를 들면, 다가 알콜과 (메트)아크릴산 또는 이의 유도체로부터 수득되는 에스테르 화합물 및 다가 알콜, 폴리카복실산 및 (메트)아크릴산 또는 이의 유도체로부터 수득되는 에스테르 화합물이 있다.
- <43> 유용한 다가 알콜로서는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 평균분자량 약 300 내지 약 1000의 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌

글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 네오펜틸 글리콜(즉, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올), 2-에틸헥실-1,3-헥산디올, 2,2'-티오디에탄올 및 1,4-사이클로헥산디에탄올 등의 2가 알콜; 트리메틸올프로판(즉, 1,1,1-트리메틸올프로판), 펜타글리세롤(즉, 1,1,1-트리메틸올에탄), 글리세롤, 1,2,4-부탄트리올 및 1,2,6-헥산트리올 등의 3가 알콜; 및 펜타에리트리톨[즉, 2,2-비스(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올], 디글리세롤 및 디펜타에리트리톨 등의 기타 다가 알콜이 있다.

- <44> 다가 알콜의 폴리(메트)아크릴레이트로서 수득되는 가교중합성 화합물(a-1)의 구체적인 예에는 일반식(VI)의 화합물이 포함된다.



- <46> 상기식에서,

- <47> q는 0 내지 4의 정수이고,

- <48> 분자내에 4개 이상 존재하는 X^1 라디칼 중 2개 이상은 (메트)아크릴로일옥시 그룹이고, 나머지 X^1 라디칼은 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록실 그룹, 아미노 그룹, 알킬 그룹 또는 치환된 알킬 그룹이다.

- <49> 상기 일반식(VI)의 화합물로서는, 구체적으로, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 펜타글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 헵타(메트)아크릴레이트가 있다.

- <50> 상기 일반식(VI)의 화합물 이외에, 다가 알콜의 폴리(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트 및 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트가 있다.

- <51> 가교중합성 화합물(a-1)로서 다가 알콜과 (메트)아크릴산 또는 이의 유도체로부터 수득되는 에스테르 화합물을 사용하는 경우, 특히 바람직한 에스테르 화합물은 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타글리세롤 아크릴레이트 및 디펜타글리세롤 펜타아크릴레이트이다.

- <52> 가교중합성 화합물(a-1)로서 사용하여 수득할 수 있고 다가 알콜, 폴리카복실산 및 (메트)아크릴산 또는 이의 유도체로부터 수득되는 에스테르 화합물은 기본적으로 다가 알콜의 하이드록실 그룹과 폴리카복실산 및 (메트)아크릴산 또는 이의 유도체 양자의 카복실 그룹이 최종적으로 당량으로 존재하는 혼합물을 반응시킴으로써 수득된다.

- <53> 이러한 에스테르 화합물들 중에서 바람직한 것은 다가 알콜로서 2가 알콜, 3가 알콜 또는 2가 알콜과 3가 알콜과의 혼합물을 사용하고 폴리카복실산으로서 디카복실산을 사용함으로써 수득된 에스테르 화합물이 있다.

- <54> 3가 알콜과 2가 알콜과의 혼합물을 사용하는 경우에는 3가 알콜 대 2가 알콜의 몰 비는 임의로 선택될 수 있다.

- <55> 디카복실산과 (메트)아크릴산 또는 이의 유도체를 병용하는 경우의 몰 비는 (메트)아크릴산 또는 이의 유도체의 카복실 그룹 1몰당 디카복실산의 카복실 그룹을 2몰 이하의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

- <56> 디카복실산이 상술한 범위를 초과하여 존재하는 경우에는 생성되는 에스테르의 점도가 너무 높아서 피막의 형성이 곤란한 경우가 있다.

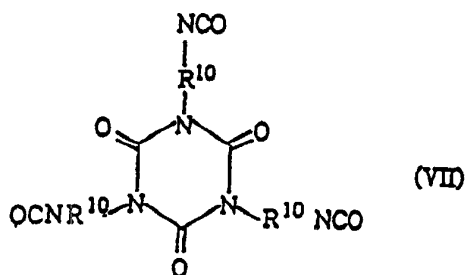
- <57> 상술한 에스테르 화합물의 합성에 사용될 수 있는 디카복실산 및 이의 유도체로서는, 예를 들면, 석신산, 아디프산 및 세박산 등의 지방족 디카복실산; 테트라하이드로프탈산 및 3,6-엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 등의 치환족 디카복실산; 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산 등의 방향족 디카복실산; 티오글리콜산, 티오디발레르산, 디글리콜산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산 등의 기타 디카복실산; 및 이의 염화물, 무수물 및 에스테르가 있다.

- <58> 가교중합성 화합물(a-1)로서 사용될 수 있는 상술한 에스테르 화합물의 구체적인 예로서는 말론산/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산, 말론산/트리메틸올프로판/(메트)아크릴산, 말론산/글리세롤/(메트)아크릴산, 말론산/펜타에리트리톨/(메트)아크릴산, 석신산/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산, 석신산/트리메틸올프로판/(메트)아크릴산, 석신산/글리세롤/(메트)아크릴산, 석신산/펜타에리트리톨/(메트)아크릴산,

아디프산/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산, 아디프산/트리메틸올프로판/(메트)아크릴산, 아디프산/펜타에리트리톨/(메트)아크릴산, 아디프산/글리세롤/(메트)아크릴산, 글루타르산/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산, 글루타르산/트리메틸올프로판/(메트)아크릴산, 글루타르산/글리세롤/(메트)아크릴산, 글루타르산/펜타에리트리톨/(메트)아크릴산, 세박산/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산, 세박산/트리메틸올프로판/(메트)아크릴산, 세박산/글리세롤/(메트)아크릴산, 세박산/펜타에리트리톨/(메트)아크릴산, 푸마르산/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산, 푸마르산/트리메틸올프로판/(메트)아크릴산, 푸마르산/글리세롤/(메트)아크릴산, 푸마르산/펜타에리트리톨/(메트)아크릴산, 이타콘산/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산, 이타콘산/트리메틸올프로판/(메트)아크릴산, 이타콘산/펜타에리트리톨/(메트)아크릴산, 말레산/무수물/트리메틸올에탄/(메트)아크릴산 또는 말레산/무수물/글리세롤/(메트)아크릴산의 혼합 사용에 의해 형성된 포화 및 불포화 폴리에스테르 폴리(메트)아크릴레이트가 있다.

<59>

또한, 가교중합성 화합물(a-1)로서 사용될 수 있는 기타 화합물로서는, 예를들면, 일반식(VII)의 톨릴렌 트리이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐에탄 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 디이소시아네이트 또는 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트와, 활성 수소를 갖는 아크릴 단량체, 예를 들면, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-메톡시프로필(메트)아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아미드 또는 N-하이드록시(메트)아크릴아미드 등을 반응(당해 반응은 이소시아네이트 그룹 1몰당 아크릴계 단량체 1몰 이상을 통상적인 방법으로 반응시켜 수행된다)시켜 수득되는 우레탄(메트)아크릴레이트; 및 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누르산의 트리(메트)아크릴레이트 등의 폴리[(메트)아크릴로일옥시메틸]이소시아누레이드가 있다.



<61>

상기식에서,

<62>

R¹⁰은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 그룹이다.

<63>

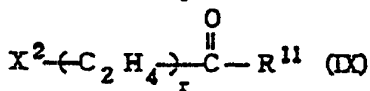
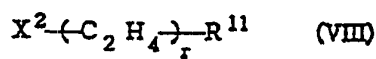
본 발명의 피복용 조성물에서 성분(a)은 가교중합성 화합물(a-1) 50% 이상과 이와 공중합가능한 화합물(a-2) 50% 이하로 이루어진 혼합물일 수 있다.

<64>

공중합가능한 화합물(a-2)로서는, 예를 들면, 분자내에 1개의 (메트)아크릴로일옥시 그룹을 갖는 화합물이 사용될 수 있다. 이의 구체적인 예로서는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 3,5-디메틸-1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디사이클로펜텐닐(메트)아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에틸카비톨(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-클로로프로필(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, N-하이드록시메틸(메트)아크릴아미드, N-하이드록시프로필(메트)아크릴아미드, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 1H, 1H, 5H-옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, N-하이드록시부틸(메트)아크릴아미드, 하이드록시메틸디아세톤(메트)아크릴아미드 및 N-하이드록시메틸-N-메틸(메트)아크릴아미드가 있다.

<65>

또한, 일반식(VIII) 및 일반식(IX)의 모노(메트)아크릴레이트도 사용될 수 있다.



<67>

상기식에서,

<68>

r은 1 내지 10의 정수이고,

<69>

X²는 (메트)아크릴로일옥시 그룹이며,

<70>

R¹¹은 알킬 그룹, 치환된 알킬 그룹, 페닐 그룹, 치환된 페닐 그룹, 벤질 그룹 또는 치환된 벤질 그룹이다.

<71>

일반식(VIII) 및 일반식(IX)의 모노(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 메톡시디에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트 및 부톡시에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트가 있다.

- <72> 추가로, 공중합가능한 화합물(a-2)로서 사용될 수 있는 기타 화합물로서는, 예를 들면, β -(메트)아크릴로일옥시 에틸 하이드로겐 프탈레이트, β -(메트)아크릴로일옥시 에틸 하이드로겐 석시네이트, β -(메트)아크릴로일옥시 프로필 하이드로겐 석시네이트 및 공지된 각종 에폭시(메트)아크릴레이트 및 우레탄(메트)아크릴레이트가 있다.
- <73> 화합물(a-2)은 본 발명에서 수득된 경화 피막의 목적하는 용도에 따라 선택될 수 있다. 표면 경도가 높은 피막을 요구하는 경우에는 중합체의 유리전이온도가 높은 화합물(a-2)를 사용하는 것이 바람직하다. 이의 구체적인 예로서는 t-부틸(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 3,5-디메틸-1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐(메트)아크릴레이트 및 디사이클로펜테닐(메트)아크릴레이트가 있다.
- <74> 상술한 바와 같은 화합물(a-2)를 사용하는 경우에는 성분(a)에 50중량% 이하의 비율로 함유되어 야 하며, 30중량% 이하로 존재하는 것이 바람직하다. 이러한 범위 이외의 비율로 성분(a) 중에 화합물(a-2)를 함유시키면, 본 발명에서 수득되는 경화 피막의 표면 경도가 저하된다.
- <75> 본 발명의 피복용 조성물에서 성분(b)은 일반식(I) 내지 일반식(IV)의 화합물로부터 선택된 1개 이상의 실란 화합물(b-1)과 일반식(V)의 화합물로부터 선택된 1개 이상의 실란 화합물(b-2)로 이루어진 혼합물의 가수분해물로 표면이 개질된 실리카 미립자이다.
- <76> 본원에서 사용된 바와 같이 "가수분해물로 표면이 개질된"이란 표현은 실리카 미립자의 표면의 전체 또는 일부에 실란 화합물의 가수분해물이 유지된 상태이며, 실리카 미립자의 표면 특성이 개선되어 있는 것을 의미한다. 실란 화합물의 가수분해물의 축합 반응이 진행된 것이 동시에 표면에 유지되어 있는 실리카 미립자도 여기에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- <77> 전형적으로, 본 발명에서의 표면 개질은 실리카 미립자의 존재하에 실란 화합물을 가수분해 또는 가수분해와 축합반응을 발생시킴으로써 쉽게 수행될 수 있다.
- <78> 실리카 미립자의 크기는 특별히 제한되지 않으나, 실리카 미립자의 평균 입자 직경은 1nm 내지 1 μm , 바람직하게는 5 내지 200nm의 범위일 수 있다. 실리카 미립자를 함유하는 피복 재료에 의해 형성된 피막에 투명성이 요구되는 경우에는 평균 입자 직경이 5 내지 100nm인 실리카 미립자를 사용하는 것이 바람직하다.
- <79> 예를 들면, 실리카 미립자로서는 콜로이드성 실리카가 사용될 수 있다.
- <80> 콜로이드성 실리카를 사용하는 경우, 이에 대한 분산 매질에는 특별한 제한이 따르지 않는다. 그러나, 통상 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 및 n-부탄올과 같은 알콜류; 셀로솔브류; 디메틸아세트아미드, 톨루엔 및 크실렌 등이 사용될 수 있다.
- <81> 특히 바람직한 분산 매질은 알콜류, 셀로솔브류, 톨루엔 및 물이다.
- <82> 본 발명에서 사용될 수 있는 일반식(I) 내지 일반식(IV)의 실란 화합물(b-1)은 실리카 미립자와 성분(a) 사이에 활성 에너지 선 조사에 의해 결합을 발생시켜 실리카 미립자에 의한 경화 피막의 표면 경도의 발현에 기여하는 성분이다.
- <83> 일반식(I)의 실란 화합물(b-1)로서는, 예를 들면, p-비닐페닐트리메톡시실란(즉, p-트리메톡시실릴스티렌), p-비닐페닐트리메톡시실란, p-비닐페닐트리이소프로폭시실란, p-비닐페닐메틸디메톡시실란, p-비닐페닐메틸디메톡시실란, p-비닐페닐메틸디메톡시실란, p-비닐페닐프로필디메톡시실란, p-비닐페닐페닐디메톡시실란, p-비닐페닐디메틸메톡시실란, o-비닐페닐트리메톡시실란, o-비닐페닐메틸디메톡시실란, m-비닐페닐트리메톡시실란, p-이소프로페닐페닐트리메톡시실란, p-이소프로페닐페닐메틸디메톡시실란, m-이소프로페닐페닐트리메톡시실란 및 m-이소프로페닐페닐메틸디메톡시실란이 있다.
- <84> 일반식(II)의 실란 화합물(b-1)로서는, 예를 들면, γ -아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, β -아크릴로일옥시에틸메틸디메톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필디메톡시실란, β -메타크릴로일옥시에틸트리메톡시실란 및 β -메타크릴로일옥시에틸메틸디메톡시실란이 있다.
- <85> 일반식(III)의 실란 화합물(b-1)로서는, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리-n-부톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸트리메톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란, 이소프로페닐트리메톡시실란 및 이소프로페닐메틸디메톡시실란이 있다.
- <86> 일반식(IV)의 실란 화합물(b-1)로서는, 예를 들면, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필디메틸메톡시실란, N-메틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N,N-디메틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란 및 N,N-디메틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란이 있다.
- <87> 일반식(IV)의 실란 화합물(예를 들면, γ -아미노프로필트리메톡시실란 또는 γ -아미노프로필트리메톡시실란)만을 사용하여 실리카 미립자의 표면을 개질시키고 이에 의해 본 발명에 따른 (무용매) 피복용 조성물을 제조하는 경우, 시스템이 겔화되어 생성되는 피복용 조성물이 쓸모없게 된다. 그러나, 상기 실란 화합물을 후술하는 실란 화합물(b-2)과 병용함으로써 겔화가 일어나지 않고 유용한 피복용 조성물을 제조할 수 있다. 일반식(I) 내지 일반식(IV)의 실란 화합물(b-1)은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

- <88> 일반식(V)의 실란 화합물(b-2)은 실리카 미립자의 표면 개질에 기여하지만, 실리카 미립자와 성분(a)의 중합 경화물간의 결합능을 제공하지는 못한다. 따라서, 이들은 경화 피막의 가요성을 향상시키고, 이에 의해 우수한 내후성을 나타내는 성분으로서 작용한다.
- <89> 일반식(V)의 실란 화합물(b-2)의 구체적인 예로서는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-부톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리에틸메톡시실란 등 및 이의 혼합물이 있다.
- <90> 본 발명에서, 실란 화합물(b-1) 및 실란 화합물(b-2)의 사용 몰 비는 5:95 내지 95:5의 범위, 바람직하게는 10:90 내지 90:10의 범위, 보다 바람직하게는 10:90 내지 60:40의 범위이다.
- <91> 실란 화합물(b-1) 및 실란 화합물(b-2)를 이러한 범위 이외의 몰 비로 사용하여 실리카 미립자를 개질시키면, 실리카 미립자를 함유하는 피복용 조성물을 사용한 표면 피복 성형품은 표면 경도가 저하되고 내후성이 악화된다.
- <92> 실리카 미립자로서 콜로이드성 실리카를 사용하는 경우에는 실란 화합물을 콜로이드성 실리카의 분산 매질과 혼합하고, 이 시스템에 존재하는 물 또는 새로 첨가된 물에 의해 가수분해시킨다. 따라서, 생성되는 가수분해물로 표면이 개질된 실리카 미립자(b)가 수득된다.
- <93> 상술한 실란 화합물의 가수분해 반응을 수행할 때에는 촉매로서 무기산 또는 유기산이 사용될 수 있다. 유용한 무기산으로서는, 예를 들면, 할로겐화수소산(염산, 불화수소산 및 브롬화수소산), 황산, 질산 및 인산 등이 있다. 유용한 유기산으로서는, 예를 들면, 포름산, 아세트산, 옥살산, 아크릴산 및 메타크릴산 등이 있다.
- <94> 또한, 반응을 온화하고 균일하게 수행하기 위해 용매를 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는 물 및 촉매와 함께 반응물(즉, 실란 알콕사이드)을 용해시킬 수 있는 것이 바람직하다. 용매의 구체적인 예로서는 물; 메탄올, 에탄올 및 이소프로필알콜 등의 알콜류; 아세톤 및 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤류; 및 테트라하이드로푸란 및 디옥산 등의 에테르류가 있다.
- <95> 이러한 용매로서 상술한 콜로이드성 실리카의 분산 매질을 사용할 수 있거나, 또는 새로 필요량의 용매를 첨가할 수 있다. 새롭게 첨가하는 경우에는 상술한 용매가 사용될 수 있다.
- <96> 용매의 사용량은 특별히 제한되는 것은 아니나, 단 반응부를 균질하게 용해시킬 수 있는 양이어야 한다. 그러나, 반응물의 농도가 너무 낮으면, 반응속도가 현저하게 느려지는 경우가 있다.
- <97> 실란 화합물의 가수분해 및 축합반응은 실온 내지 약 120℃ 범위의 온도에서 약 30분 내지 약 24시간 동안, 바람직하게는 실온 내지 대략 용매의 비점 정도의 온도에서 약 1 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.
- <98> 성분(b)에 사용된 실리카 미립자와 실란 화합물의 배합비는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 실리카 미립자(또는 콜로이드성 실리카의 경우에는 고체 함량) 100중량부당 실란 화합물(b-1)과 실란 화합물(b-2)의 혼합물을 바람직하게는 5 내지 200중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 100중량부의 양으로 사용한다.
- <99> 유사하게는, 성분(a)와 성분(b)의 배합비는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 성분(a) 100중량부당 성분(b)를 바람직하게는 1 내지 20중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량부의 양으로 사용한다.
- <100> 본 발명의 피복용 조성물에서 이의 경화에 사용될 수 있는 활성 에너지 선으로서는, 예를 들면, β -선, γ -선, X-선 및 가속전자선 등의 이온화 방사선 및 자외선 등이 있다. 본 발명의 피복용 조성물에서 중합 반응을 일으키기 위해서는 활성 에너지 선 중합 개시제(c)를 첨가해야 할 필요가 있다.
- <101> 성분(c)의 구체적인 예로서는 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 아세토인, 부티로인, 톨루오인, 벤질, 벤조페논, p-메톡시벤조페논, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시메톡시)페닐-(2-하이드록시-2-메틸프로필)케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1, 벤질디메틸케탈, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 및 메틸 페닐 글리옥살레이트를 포함한 카보닐 화합물; 테트라메틸티우람 모노설파이드 및 테트라메틸티우람 디설파이드를 포함한 황 화합물; 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴을 포함한 아조 화합물; 벤조일 퍼옥사이드 및 디-3급-부틸 퍼옥사이드를 포함한 퍼옥사이드 화합물; 및 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 벤조일디메톡시포스핀 옥사이드 및 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드를 포함한 포스핀 옥사이드 화합물 등이 있다. 이들 중에서, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 및 메틸페닐 글리옥살레이트가 바람직하다.
- <102> 이들 활성 에너지 선 중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 활성 에너지 선 중합 개시제(c)의 배합량은 성분(a) 100중량부당 0.01 내지 10중량부의 양으로 바람직하게 사용한다.
- <103> 본 발명의 피복용 조성물은 기본적으로 무용매 형태로 제공된다. 그러나, 필요에 따라, 유기 용매를 첨가하여 사용할 수 있다.
- <104> 이러한 유기 용매로서는 성분(a) 및 성분(c)와 균일하게 혼합될 수 있고 성분(b)를 균일하게 분산시킬 수 있는 것이 사용될 수 있다. 그 중에서, 대기압에서의 비점이 50 내지 200℃이고 상온(25℃)에서의 점도가 10센티포이즈 이하인 유기용매가 적합하다. 사용된 유기 용매의 비점이 상술한 범위 외인 경우, 생성되는 도포액을 증발 건조시키거나 도포후 건조시킬 수 없다는 등의 점에서 불리하다. 점도가

상술한 범위 외인 경우에는 생성되는 도포액의 도장성이 저하되는 경향이 있다.

<105>

유용한 유기 용매로서는, 예를 들면, 에탄올, 이소프로필알콜, n-프로필알콜, n-부틸알콜 및 이소부틸알콜 등의 알콜류; 벤젠 및 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류; 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류; 디옥산 등의 에테르류; 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등의 에스테르류; 및 N,N-디메틸포름아미드류 및 이의 유사체 등이 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

<106>

더욱이, 본 발명의 피복용 조성물은 경화 피막의 열화를 방지하고 기재를 보호하기 위해서 자외선 흡수제(d)를 함유하는 것이 바람직할 수 있다.

<107>

유용한 자외선 흡수제(d)로서는 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 옥살산 아닐리드계, 시아노아크릴레이트계 및 트리아진계로부터 유도된 것들이 있다. 그러나, 본 발명의 피복용 조성물에서는 벤조트리아졸계로부터 유도된 자외선 흡수제가 바람직하게 사용된다.

<108>

이의 구체적인 예로서는 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3',5'-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-아밀페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-옥트옥시카보닐메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-폴리에틸렌글리콜카복시에틸페닐)벤조트리아졸 등이 있다. 이들 자외선 흡수제(d)는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<109>

또한, 본 발명의 피복용 조성물은 광 안정화제(e)를 추가로 함유할 수 있다. 그 중에서, 장애 아민계 광 안정화제가 바람직하게 사용된다.

<110>

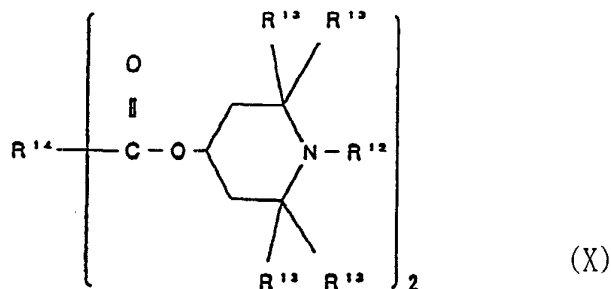
이의 구체적인 예로서는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1-옥트옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 1-[2-{3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시}에틸]-4-{3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시}-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로-[4.5]데칸-2,4-디온, 4-(메트)아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 4-(메트)아크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 등이 있다. 이들 화합물 중에서 가장 바람직하게 사용되는 것은 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 비스(1-옥트옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트이다.

<111>

이들 광 안정화제(e)의 종류에 따라서는, 일반적으로 공지된 바와 같이, 피복용 조성물에서 침전을 형성하거나 시스템의 겔화를 유발하여 도포하는 것이 불가능하게 되기 때문에 주의가 필요하다. 이는 성분(a), 성분(b-1) 및 성분(b-2)의 조성을 적절히 선택하고/하거나 적합한 용매를 첨가함으로써 회피할 수 있다.

<112>

보다 구체적으로, 본 발명에 따르는 무용매형 피복용 조성물에 있어서는, 성분(b-1)로서 일반식(I) 내지 일반식(III)의 실란 화합물을 사용하는 경우, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트 또는 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 일반식(X)의 장애 아민계 광 안정화제를 사용하면 피복용 조성물의 겔화가 유발된다.



<114>

상기식에서,

<115>

R¹²는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼이고,

<116>

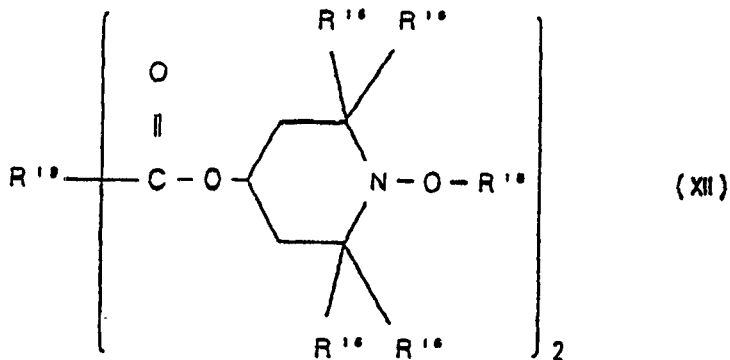
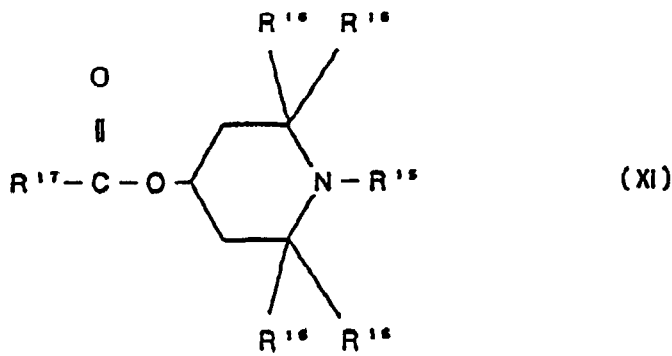
R¹³은 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 라디칼이며,

<117>

R¹⁴는 탄소수 4 내지 12의 2가 탄화수소 라디칼이다.

<118>

따라서, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 또는 비스(1-옥트옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 일반식(XI) 또는 일반식(XII)의 장애 아민계 광 안정화제를 사용하는 것이 바람직하다.



<120> 상기식에서,

<121> R^{15} 는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼이고,

<122> R^{16} 은 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 라디칼이며,

<123> R^{17} 은 탄소-탄소 이중결합을 함유할 수 있는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼이고,

<124> R^{18} 은 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼이며,

<125> R^{19} 는 탄소수 4 내지 12의 2가 탄화수소 라디칼이다.

<126> 그러나, 본 발명에 따르는 무용매형 피복용 조성물에서 성분(b-1)로서 일반식(IV)의 실란 화합물을 사용하는 경우에는 상술한 모든 장애 아민계 광 안정화제를 시스템의 겔화를 일으키지 않고 사용할 수 있다. 더우기, 이들 장애 아민계 광 안정화제는 본 발명의 피복용 조성물의 경화 피막의 내후성을 향상시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다.

<127> 본 발명의 피복용 조성물은, 필요에 따라, 표면평활제, 계면활성제 및 저장안정화제 등의 각종 첨가제를 적절히 함유할 수 있다.

<128> 본 발명의 피복용 조성물의 제조방법은 특별히 제한되는 것은 아니나, 하기 예시적인 방법을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 먼저, 콜로이드성 실리카의 분산액을 실란 화합물로 이루어진 성분(b) 및, 필요에 따라, 물 및 촉매와 혼합한다. 이 혼합물을 상술한 반응 조건하에 반응시키고, 생성되는 액에 성분(a)를 혼합한다.

<129> 이어서, 콜로이드성 실리카의 분산 매질과 실란 화합물의 가수분해 반응으로 생성된 휘발성 물질을 제거한다. 그후, 성분(c) 및, 필요에 따라, 기타 첨가제를 첨가한다.

<130> 실란 화합물(b-1)로서 특히 일반식(IV)의 실란 화합물을 사용하는 경우, 성분(a)와 성분(b)의 혼합은 하기 방법에 따르는 것이 바람직하다. 먼저, 실리카 미립자의 분산액에 일반식(V)의 실란 화합물(b-2)을 첨가한다. 따라서, 실란 화합물(b-2)을 가수분해시켜 생성되는 가수분해물에 의해 실리카 미립자의 표면 개질을 수행하고, 이에 의해 실리카 미립자의 표면 상태를 변화시킨다. 이어서, 이 반응시스템에 성분(a)를 첨가하고 휘발성 물질(예: 실리카 미립자의 분산 매질 및 물)의 대부분을 증류제거시켜 실리카 미립자의 분산 매질을 성분(a)으로 치환시킨다. 그후, 일반식(IV)의 실란 화합물(b-1)을 첨가하고 가수분해시켜 생성되는 가수분해물에 의해 추가로 실리카 미립자를 표면 개질시킨다. 일반식(IV)의 실란 화합물(b-1)을 알콜 등의 휘발성 분산 매질을 사용한 실리카 미립자의 분산액에 첨가하면, 실리카가 석출되어 겔을 형성하는 경향이 있다. 즉, 상술한 2단계 표면 개질법을 채용함으로써 일반식(IV)의 실란 화합물을 사용하는 본 발명의 피복용 조성물을 겔화가 전혀 없는 상태로 제조할 수 있다.

<131> 본 발명의 피복용 조성물을 각종 성형품의 표면에 도포하는 방법으로는 브러싱, 캐스팅, 롤러, 바아 피복(bar coating), 분무 피복, 에어-나이프 피복(air-knife coating), 침지 등이 있다.

<132> 본 발명의 피복용 조성물의 성형품 표면에 대한 도포량으로서는 경화 피막의 두께가 1 내지 30 μ m

로 되도록 도포하는 것이 적당하다. 막 두께가 $1\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 내마모성이 저하되는 반면, 막 두께가 $30\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 경화 피막이 균열되는 경향이 있어 바람직하지 않다.

<133> 본 발명의 피복을 조성물을 도포할 수 있는 성형품으로서의 표면의 내마모성 등의 향상이 요구되는 공지된 각종 성형품이 있다.

<134> 일반적으로, 이들은, 합성 수지 성형품으로서, 예를 들면, 폴리메틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 공중합체, 폴리스티렌, 스티렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리카보네이트, 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트 수지, 폴리아크릴디글리콜 카보네이트 수지, 폴리비닐 클로라이드 수지 및 폴리에스테르 수지 등이 있다.

<135> 추가로, 본 발명의 피복용 조성물로부터 형성된 경화 피막은, 내후성이 매우 우수하기 때문에, 예를 들면, 자동차 및 항공기 등의 수송기용의 창유리, 전면 유리, 지붕 패널 및 전조등 커버; 건조물용의 창유리 및 지붕재료; 도로의 방음벽; 및 명판(名板) 및 디스플레이용 면판(面板) 등의 각종 면판을 포함하는 옥외에서 사용되는 용도에 매우 유용하다.

<136> 하기 실시예에 의해 본 발명을 추가로 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예로 제한하려는 의도는 아니다. 이들 실시예에서 모든 부는 중량 기준이다.

<137> 실시예에서 각종 물성의 측정 및 평가는 하기 방법으로 수행된다.

<138> 1) 내찰상성

<139> #000 강모를 직경 25mm의 원형 패드에 장착시키고, 왕복식 마모 시험대 위에 고정시킨 샘플 표면에 당해 패드를 설치하여 1,000g의 하중하에 100회 왕복 찰상시킨다. 그 후, 찰상된 샘플을 세척하고, 헤이즈미터(hazemeter)로 이의 헤이즈(haze)를 측정한다.

<140> 강모에 대한 내찰상성(%)은 [(찰상후 헤이즈) - (찰상전 헤이즈)]로 나타낸다.

<141> 2) 내마모성

<142> 테이버 마모 시험법(Taber abrasion test method)에 따라, 중량이 500g인 CS-10F 트럭 바퀴를 사용하여 샘플을 시험한다. 트럭 바퀴를 100회 회전시킨 후, 샘플의 헤이즈를 헤이즈미터로 측정한다.

<143> 헤이즈 측정은 마모 사이클을 궤도 위의 4개 위치에서 수행하고, 평균치를 계산한다. 테이버 내마모성(%)은 [(테이버 시험후 헤이즈) - (테이버 시험전 헤이즈)]로 나타낸다.

<144> 3) 경화 피막의 접착성

<145> 샘플의 경화 피막을 면도칼로 1mm 간격으로 절단함으로써 각각 2개의 직각방향으로 11개의 평행한 절단물을 만들어 경화 피막에 총 100개의 사각형을 형성한다. 시판의 셀로판 접착 테이프 조각을 밀착시키고 90°의 박리 각도로 전 방향으로 급격히 박리시킨다. 경화 피막이 성형품으로부터 박리되지 않고 잔존한 사각형의 수(X)를 세고, 접착성을 $X/100$ 으로 나타낸다.

<146> 4) 외관

<147> 경화 피막을 형성시킨 성형품의 외관은 변색, 입상도, 균열 및 탁도 등의 결함에 대해 육안으로 판정하고, 하기 기준에 따라 평가한다:

<148> 0 주목할 만한 결함이 관찰되지 않는다.

<149> X ΔYI 값으로서 4.0 이상의 황변 또는 균열 또는 탁도 등의 발생이 관찰된다.

<150> 5) 내후성

<151> 일조 내후도 시험기[Model WEL-SUN-DC; 수가 테스트 인스트루먼트 캄파니 리미티드(Suga Test Instruments Co., Ltd.)에서 제조]를 사용하여, 강철판(black panel) 온도 63°C에서 강우 12분-건조 48분의 사이클로 1,000시간 또는 2,000시간 동안 노출시켜 내후성 시험한다. 경화 피막을 형성한 성형품의 외관 및 접착성을 평가한다.

<152> 0 주목할 만한 결함이 관찰되지 않는다.

<153> Δ 접착성의 저하가 관찰된다.

<154> X ΔYI 값으로서 4.0 이상의 황변 또는 균열 또는 탁도 등의 발생이 관찰된다.

<155> 실시예 1

<156> 피복용 조성물의 제조

<157> p-비닐페닐트리메톡시실란(이하, VPTMS라고 약칭함) 2.0부, 페닐트리메톡시실란(이하, PTMS라고 약칭함) 1.7부 및 0.01N 염산 수용액 1부를 이소프로필알콜 중의 콜로이드성 실리카 분산액[실리카 함량 30중량%; IPA-ST라는 상표명으로 닛산 케미칼 인더스트리즈 리미티드(Nissan Chemical Industries, Ltd.)에서 제조 및 시판함] 35부에 가한다. 당해 혼합물을 40°C에서 1시간 동안 교반한다. 그 후, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(이하, C6DA로서 약칭함) 30부 및 트리메틸올에탈/아크릴산/석신산(2/4/1의 몰비)의 축합물(이하, TAS로서 약칭함) 20부를 가하고, 감압하에 모든 휘발성 물질을 증류제거한다.

<158> 이어서, 활성 에너지 선 중합 개시제로서 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드(이하, APO로서 약칭함) 1.8부 및 자외선 흡수제로서 2-(2-하이드록시-5-t-부틸페닐)벤조트리아졸[티누빈(Tinuvin) PS라는 상표명으로 시바-가이키 리미티드(Ciba-Geigy Ltd.)에서 제조 및 시판함; 이하, UA-1로서 약칭함] 3.8부를 가하고 용해시켜 피복용 조성물을 수득한다.

<159>

표면 피복 성형품의 제조

<160>

이렇게 수득된 피복용 조성물을 기어 오븐(Geer Oven)에서 50℃로 가열시킨 폴리카보네이트 판[두께 2mm; 다이아라이트(Dialite)라는 상표명으로 미츠비시 레이온 캄파니 리미티드(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)에서 제조 및 시판함]에 도포한다. 그 다음, 폴리에스테르 필름[두께 50 μ m; 다이아 호일 캄파니 리미티드(Daiya Foil Co., Ltd.)에서 제조함]을 피복된 표면 위에 놓고, 스폰지 롤로 밀착시키고 압착시켜 두께가 약 8 μ m인 도포층을 수득한다.

<161>

피복된 판을 이 상태에서 50초 동안 방치시킨 후, 조사폭이 13cm로 조정되어 있는 120W/cm 금속 할라이드 램프(평행형 빔 반사기가 장착되어 있는 무오존형 램프, 피사체와 램프와의 거리 30cm)의 하부를 2m/min의 속도로 폴리에스테르 필름 면측이 조사되도록 통과시킨다.

<162>

이어서, 폴리에스테르 필름만을 박리시키고, 120W/cm 고압 수은 증기 램프(평행형 빔 반사기가 장착되어 있는 오존형 램프, 조사폭 13cm, 피사체와 램프와의 거리 30cm)의 하부를 1m/min의 속도로 추가로 통과시킨다. 따라서, 피복용 조성물의 경화 피막으로 표면이 보호된 수지판을 수득한다.

<163>

이와 같이 수득된 수지판을 이미 기술한 평가 방법에 따라 평가하고, 평가결과를 표 2에 나타내었다.

<164>

실시에 2 내지 22 및 비교실시에 1 내지 6

<165>

표 1에 나타난 각종 조성의 피복용 조성물을 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한다. 이어서, 이들 피복용 조성물을 각각 폴리카보네이트 판(두께 2mm; 다이아라이트라는 상표명으로 미츠비시 레이온 캄파니 리미티드에 의해 제조 및 시판됨) 또는 폴리메틸 메타크릴레이트 판(두께 2mm; 미츠비시 레이온 캄파니 리미티드에 의해 제조됨) 위에 실시예 1과 동일한 방법으로 도포하여 경화시킨다. 이와 같이 하여, 형성된 경화 피막으로 표면이 보호된 수지판을 수득한다.

<166>

이와 같이 수득된 각 수지판을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하고, 평가결과를 표 2에 나타내었다.

<167>

비교실시에 7

<168>

피복용 조성물의 제조

<169>

실시에 1에서 사용된 것과 동일한 콜로이드성 실리카 분산액 35부에 γ -아미노프로필트리메톡시실란(이하, APTMS라고 약칭함) 3.4부를 가하는 경우, 콜로이드성 실리카가 겔화되어 석출된다. 결과적으로, 이 혼합물은 피복용 조성물로서 쓸모가 없다.

<170>

겔화물에 C6DA 30부 및 TAS 20부를 추가로 가해도 겔화물의 변화가 일어나지 않는다.

<171>

한편, 동일한 콜로이드성 실리카 분산액 35부에 C6DA 30부 및 TAS 20부를 가한 다음, APTMS 3.4부를 가한다. 이러한 경우에도, 콜로이드성 실리카가 겔화되어 이 혼합물은 피복용 조성물로서 쓸모가 없다.

<172>

실시에 23

<173>

피복용 조성물의 제조

<174>

실시에 1에서 사용된 것과 동일한 콜로이드성 실리카 분산액 35부에 PTMS 1.7부 및 탈이온수 0.8부를 가한다. 이 혼합물을 40℃에서 1시간 동안 교반한다.

<175>

그후, C6DA 30부 및 TAS 20부를 여기에 가하고, 감압하에서 거의 모든 휘발성 물질을 증류제거한다.

<176>

이어서, APTMS 1.7부를 여기에 가한다. 이 혼합물을 40℃에서 1시간 동안 교반하여 잔류 휘발성 물질을 완전히 증류 제거시킨다. 그후, APO 1.8부 및 UA-1 3.8부를 추가로 가하여 피복용 조성물을 완성한다.

<177>

표면 피복 성형품의 제조

<178>

이와 같이 수득된 피복용 조성물을 실시예 1과 동일한 조건하에 폴리카보네이트 판에 도포한다. 이어서, 피복된 표면 위에 폴리에스테르 필름[두께 50 μ m; 다이아 호일 캄파니, 리미티드(Daiya Foil Co., Ltd.)에 의해 제조됨]을 놓고, 스폰지 롤로 밀착시키고 압착시켜 두께가 약 8 μ m인 도포층을 수득한다.

<179>

피복된 판을 이 상태에서 120초 동안 방치시킨 후, 조사폭이 13cm로 조정된 80W/cm 금속 할라이드 램프(평행형 빔 반사기가 장착되어 있는 무오존형 램프, 피사체와 램프와의 거리 30cm)의 하부를 0.5m/min의 속도로 폴리에스테르 필름 면측이 조사되도록 통과시킨다.

<180>

이어서, 폴리에스테르 필름만을 박리시키고, 120W/cm 고압 수은 증기 램프(평행형 빔 반사기가 장착되어 있는 오존형 램프, 조사폭 13cm, 피사체와 램프와의 거리 30cm)의 하부를 1m/min의 속도로 추가로 통과시킨다. 이와 같이 하여, 피복용 조성물의 경화 피막으로 표면이 보호된 수지판을 수득한다.

<181>

이와 같이 수득된 수지판을 이미 기술한 평가 방법에 따라 평가하고, 평가결과를 표 2에 나타내었다.

<182>

실시에 24 내지 25

<183>

표 1에 나타난 각종 조성의 피복용 조성물을 실시예 23과 동일한 방법으로 제조한다. 이어서, 이들 피복용 조성물을 각각 폴리카보네이트 판(두께 2mm; 다이아라이트라는 상표명으로 미츠비시 레이온 캄파니 리미티드에 의해 제조 및 시판됨) 위에 실시예 23과 동일한 방법으로 도포하여 경화시킨다. 따라서, 형성된 경화 피막으로 표면이 보호된 수지판을 수득한다.

<184> 이와 같이 수득된 각 수지판을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하고, 평가결과를 표 2에 나타내었다.

<185> 실시예 26

<186> 피복용 조성물의 제조

<187> 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 콜로이드성 실리카 분산액 35부에 PTMS 1.7부, VPTMS 1부 및 탈이온수 0.8부를 가한다. 이 혼합물을 40℃에서 1시간 동안 교반한다. 그후, C6DA 30부 및 TAS 20부를 여기에 가하고, 감압하에서 거의 모든 휘발성 물질을 증류제거한다.

<188> 이어서, APTMS 0.8부를 여기에 가한다. 이 혼합물을 40℃에서 1시간 동안 교반하여 잔류 휘발성 물질을 완전히 증류 제거시킨다. 그후, APO 1.8부 및 UA-1 3.8부를 추가로 가하여 피복용 조성물을 완성한다.

<189> 표면 피복 성형품의 제조

<190> 이와 같이 수득된 피복용 조성물을 실시예 1과 동일한 조건하의 폴리카보네이트 판에 실시예 23과 동일한 방법으로 도포하여 경화시킨다. 이와 같이 하여, 형성된 경화 피막으로 표면이 보호된 수지판을 수득한다.

<191> 이와 같이 수득된 수지판을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하고, 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

<192> 실시예 27

<193> 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 콜로이드성 실리카 분산액 100부에 γ -메타크로일옥시프로필 메톡시실란(이하, MPTMS로서 약칭함) 6.2부, PTMS 10부 및 0.01N 염산 수용액 4부를 가한다. 이 혼합물을 40℃에서 2시간 동안 교반한다.

<194> 그후, C6DA 20부, 비스-(아크릴로일옥시에틸)하이드록시에틸 이소시아누레이트[아로닉스(Aronix) M-215라는 상표명으로 토아고세이 케미칼 인더스트리 캄파니 리미티드(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.)에 의해 제조 및 시판됨] 80부, APO 1.2부, 메틸 페닐 글리옥실레이트 0.8부, UA-1 10부, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트[사놀(Sanol) LS 770이라는 상표명으로 산쿄 캄파니 리미티드(Sankyo Co., Ltd.)에 의해 제조 및 시판됨] 0.4부, 이소부틸알콜 270부, n-부틸아세테이트 130부 및 3-메톡시-1-부탄올 40부를 여기에 가한다. 이 혼합물을 격렬히 교반하여 피복용 조성물을 수득한다.

<195> 표면 피복 성형품의 제조

<196> 이와 같이 수득된 피복용 조성물을 실시예 1과 동일한 조건하의 폴리카보네이트 판에 0.3cm/sec의 속도로 침지 도포하여 피막을 형성한다. 피복된 판을 80℃에서 10분 동안 방치시켜 피복용 조성물 중의 용매를 증발시킨다.

<197> 이어서, 피복된 판에 폴리에스테르 필름을 덮지 않고 활성 에너지 선에 노출시킨다. 구체적으로, 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 고압 수은 증기 램프를 사용하여, 피복된 판과 램프 사이의 거리를 15cm로 하고 선속도를 1.5m/min으로 하는 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 피복된 판을 조사한다. 피복용 조성물을 경화시켜 형성된 경화 피막으로 표면이 보호된 수지판을 수축한다.

<198> 이와 같이 수득된 수지판을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하고, 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

<199>

표 1

	다관능성 아크릴레이트	콜로이드성 실리카 분산액	실관 화합물	중합 개시제	자외선 흡수제 또 는 광 안정화제
실시에 1	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	VPTMS 2.0부 PTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부
2	C9DA 30부 FA731A 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	VPTMS 2.0부 PTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부
3	C6DA 30부 FA731A 10부 DPHA 10부	S-1 20부 (실리카 6부)	MPTMS 1.2부 PTMS 1.0부	APO 1.6부	UA-2 3.5부
4	C6DA 30부 FA731A 20부	S-1 50부 (실리카 15부)	MPTMS 3.1부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부
5	C6DA 25부 TAS 25부	S-1 50부 (실리카 15부)	MPTMS 3.1부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
6	C6DA 25부 TAS 25부	S-1 50부 (실리카 15부)	MPTMS 3.1부 PTMS 2.5부	BAPO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
7	C6DA 20부 TAS 30부	S-1 50부 (실리카 15부)	MPTMS 3.1부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-2 0.7부
8	C6DA 20부 TAS 20부 R-684 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	MPTMS 3.1부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
9	C6DA 20부 TAS 20부 IBA 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	VPTMS 2.8부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
10	C6DA 20부 TAS 20부 CHA 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	VPTMS 2.8부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
11	C6DA 20부 TAS 20부 ADA 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	VPTMS 2.8부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부

<201>

표 1(계속)

	다관능성 아크릴레이트	콜로이드성 실리카 분산액	실란 화합물	중합 개시제	자외선 흡수제 또는 광 안정화제
실시예 12	C6DA 20부 TAS 20부 DMADA 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	VPTMS 2.8부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
13	C6DA 20부 TAS 20부 TBA 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	VPTMS 2.8부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
14	C6DA 20부 TAS 20부 CPTAA 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	VPTMS 2.8부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
15	C6DA 20부 TAS 20부 CPTEA 10부	S-1 50부 (실리카 15부)	VPTMS 2.8부 PTMS 2.5부	APO 2.0부	UA-1 4.2부 HALS-1 0.7부
16	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	MPTMS 3.0부 MTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-1 0.6부
17	C6DA 30부 FA731A 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	MPTMS 3.1부 DMDMS 1.5부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-1 0.6부
18	C6DA 30부 FA731A 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	MPTMS 2.2부 TMMS 0.9부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-1 0.6부
19	C6DA 30부 FA731A 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	MPTMS 2.2부 TMS 1.3부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-1 0.6부
20	C6DA 35부 THFA 15부	S-1 50부 (실리카 10부)	MPTMS 2.2부 PTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-1 0.6부
21	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	VTMS 1.3부 PTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-1 0.6부
22	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	PATMS 2.2부 PTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-3 0.6부

<203>

표 1(계속)

	다관능성 아크릴레이트	콜로이드성 실리카 분산액	실란 화합물	중합 개시제	자외선 흡수제 또는 광 안정화제
23	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	PTMS 1.7부 APTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부
24	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	PTMS 1.7부 APTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-3 0.6부
25	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	PTMS 1.7부 APTMS 1.7부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-4 0.6부
26	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	PTMS 1.7부 VPTMS 1.0부 APTMS 0.8부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-3 0.6부
27	C6DA 20부 M-215 80부	S-1 100부 (실리카 30부)	MPTMS 6.2부 PTMS 10.0부	APO 1.2부 MPG 0.8부	UA-1 10.0부 HALS-3 0.4부
비교 실시에 1	C6DA 30부 TAS 20부	-	-	APO 1.8부	UA-1 3.0부 HALS-3 0.5부
2	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	-	APO 1.8부	UA-1 3.8부
3	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	VPTMS 3.9부	APO 1.8부	UA-1 3.8부
4	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	MPTMS 4.2부	APO 1.8부	UA-1 3.8부
5	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	MPTMS 4.2부	APO 1.8부	UA-1 3.8부 HALS-1 0.6부
6	C6DA 40부 IBA 10부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	MPTMS 4.2부	APO 1.8부	UA-1 3.8부
7	C6DA 30부 TAS 20부	S-1 35부 (실리카 10.5부)	APTMS 3.4부	APO 1.8부	UA-1 3.8부

<205>

표 1 중의 약어

<206>

C6DA : 1,6-헥산디올 디아크릴레이트

<207>

TAS : 트리메틸올에탄/아크릴산/석신산(2/4/1의 몰 비)의 축합물

<208>

C9DA : 1,9-노난디올 디아크릴레이트

<209>

FA731A : 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트[히타치 케미칼 캄파니 리미티드(Hitachi Chemical Co., Ltd.)에서 상표명 FA-731A로 제조 및 시판함]

<210>

DPHA : 디펜타에리트릴 헥사아크릴레이트

<211>

R-684 : 디사이클로펜탈닐 디아크릴레이트[닛폰 가야쿠 캄파니 리미티드 (Nippon Kayaku Co., Ltd.)에서 상표명 카야라드(Kayarad) R-684으로 제조 및 시판함]

<212>

IBA : 이소보르닐 아크릴레이트

<213>

CHA : 사이클로헥실 아크릴레이트

<214>

ADA : 1-아다만틸 아크릴레이트

<215>

DMADA : 3,5-디메틸-1-아다만틸 아크릴레이트

<216>

TBA : t-부틸 아크릴레이트

<217>

CPTAA : 사이클로펜탈닐 아크릴레이트

<218>

CPTEA : 사이클로펜테닐 아크릴레이트

<219>

THFA : 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트

<220>

M-215 : 비스(아크릴로일옥시에틸)하이드록시에틸 이소시아누레이트[토아고세이 케미칼 인더스트리 캄파니 리미티드에서 상표명 아로닉스(Aronix) M-215로 제조 및 시판함]

<221>

S-1 : 이소프로필 알콜 중의 콜로이드성 실리카 분산액(실리카 함량 30중량%; 닛산 케미칼 인더스트리즈 리미티드에서 상표명 IPA-ST로 제조 및 시판함)

<222>

S-2 : 수 중의 콜로이드성 실리카 분산액[실리카 함량 20중량%; 닛산 케미칼 인더스트리즈 리미

티드에서 상표명 스노우텍스(Snowtex) 0으로 제조 및 시판함]

- <223> VPTMS : p-비닐페닐트리메톡시실란
- <224> PTMS : 페닐트리메톡시실란
- <225> MPTMS : γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란
- <226> MTMS : 메틸트리메톡시실란
- <227> DMDMS : 디메틸디메톡시실란
- <228> TMMS : 트리메틸메톡시실란
- <229> TMS : 테트라메톡시실란
- <230> VTMS : 비닐트리메톡시실란
- <231> PATMS : N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란
- <232> APTMS : γ -아미노프로필트리메톡시실란
- <233> APO : 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드[바스프 아게(BASF AG)에서 상표명 루시린(LUCIRIN)-TP0로 제조 및 시판함]
- <234> BAP0 : 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드/2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 중량비 1/3의 혼합물[시바-가이키 리미티드에서 상표명 CGI- 1700으로 제조 및 시판함]
- <235> MPG : 메틸 페닐 글리옥살레이트[아크조 자팬 리미티드(Akzo Japan Ltd.)에서 상표명 비큐레(VICURE)-55로 제조 및 시판함]
- <236> UA-1 : 2-(2'-하이드록시-5'-3급-부틸페닐)벤조트리아졸[시바-가이키 리미티드에서 상표명 티누빈(Tinuvin)-PS로 제조 및 시판함]
- <237> UA-2 : 2-(2'-하이드록시-5'-3급-옥틸페닐)벤조트리아졸(시바-가이키 리미티드에서 상표명 티누빈-329로 제조 및 시판함)
- <238> HALS-1 : 비스(1-옥트옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트(시바-가이키 리미티드에서 상표명 티누빈-123으로 제조 및 시판함)
- <239> HALS-2 : 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(산쿄 캄파니 리미티드에서 상표명 사놀 LS-744로 제조 및 시판함)
- <240> HALS-3 : 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트(산쿄 캄파니 리미티드에서 상표명 사놀 LS-770으로 제조 및 시판함)
- <241> HALS-4 : 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트(산쿄 캄파니 리미티드에서 상표명 사놀 LS-765로 제조 및 시판함)

<242>

표 2

	기재	강모에 대한 내찰상성 (%)	테이퍼 내마모성 (%)	외관	접착성	내후성	
						1,000hr	2,000hr
실시예 1	PC	0.3	2.6	○	100/100	○	○
2	PC	0.3	2.5	○	100/100	○	○
3	PC	0.1	2.5	○	100/100	○	○
4	PC	0.1	2.4	○	100/100	○	○
5	PC	0.2	2.4	○	100/100	○	○
6	PC	0.3	2.6	○	100/100	○	○
7	PC	0.1	2.4	○	100/100	○	○
8	PC	0.3	2.7	○	100/100	○	○
9	PC	0.5	3.0	○	100/100	○	○
10	PC	0.7	3.4	○	100/100	○	○
11	PC	0.5	3.0	○	100/100	○	○
12	PC	0.5	3.2	○	100/100	○	○
13	PC	0.8	3.5	○	100/100	○	○
14	PC	0.5	3.0	○	100/100	○	○
15	PC	0.5	3.1	○	100/100	○	○
16	PC	0.3	2.5	○	100/100	○	○
17	PC	0.3	2.7	○	100/100	○	○
18	PC	0.3	2.8	○	100/100	○	○

<244>

표 2(계속)

	기재	강모에 대한 내찰상성 (%)	테이퍼 내마모성 (%)	외관	접착성	내후성	
						1,000hr	2,000hr
실시예 19	PC	0.2	2.5	○	100/100	○	○
20	PMMA	0.4	3.0	○	100/100	○	○
21	PC	0.5	3.0	○	100/100	○	○
22	PC	0.5	2.8	○	100/100	○	○
23	PC	0.1	2.5	○	100/100	○	○
24	PC	0.3	2.4	○	100/100	○	○
25	PC	0.3	2.5	○	100/100	○	○
26	PC	0.1	2.4	○	100/100	○	○
27	PC	0.6	3.0	○	100/100	○	○
비교 실시예 1	PC	1.0	8.9	○	100/100	○	○
2	피복용 조성물 제조시에 겔화되어 도포할 수 없었음						
3	PC	0.3	2.5	○	100/100	○	×
4	PC	0.3	2.6	○	100/100	○, △	×, △
5	PC	0.4	3.0	○	100/100	○	×, △
6	PC	0.9	6.0	○	100/100	○	×, △
7	피복용 조성물 제조시에 겔화되어 도포할 수 없었음						

<246>

표 2 중의 약어

<247>

PC : 폴리카보네이트

<248>

PMMA : 폴리메틸 메타크릴레이트

<249>

본 발명의 피복용 조성물은 무용매 형태 또는 용액 형태로 도포할 수 있는 피복용 조성물이다. 이를 기재에 도포한 다음 경화시켜 생성된 경화 피막은 우수한 내마모성 및 내충격성을 가지며 우수한 외관을 나타낸다. 더욱이, 경화 피막은 우수한 내후성을 나타내며 피복막의 균열 및 기타 결함의 발생을

방지하는데 효과적이다.

<250>

추가로, 본 발명의 표면 피복 성형품은 표면이 상술한 효과를 갖는 경화 피막으로 피복되어 있다. 따라서, 본 발명은 합성수지 성형품에 있어서 종래의 문제인 표면 손상으로 인한 미적 가치의 저하 등의 각종 문제를 해소시킨 성형품을 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

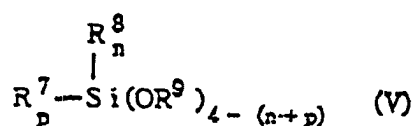
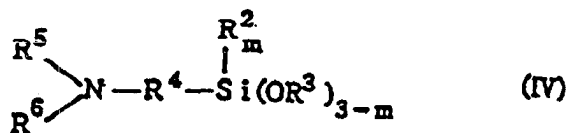
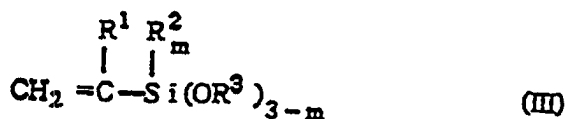
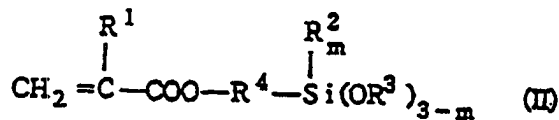
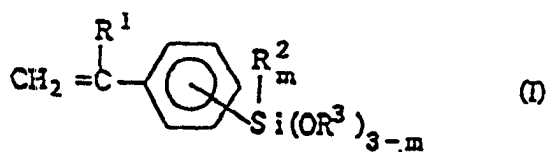
청구항 1

성분(a)로서, 분자내에 아크릴로일옥시 그룹 및 메타크릴로일옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개 이상의 관능성 그룹을 갖는 가교중합성 화합물(a-1) 또는 당해 가교중합성 화합물(a-1) 50 중량% 이상과 이와 공중합가능한 화합물(a-2) 50중량% 이하로 이루어진 혼합물,

성분(b)로서, 일반식(I) 내지 일반식(IV)의 실란 화합물로부터 선택된 1개 이상의 실란 화합물(b-1) 5 내지 95몰부와 일반식(V)의 실란 화합물(b-2) 95 내지 5몰부로 이루어진 혼합물의 가수분해물로 표면을 개질시킨 실리카 미립자 및

성분(c)로서, 활성 에너지 선 중합 개시제를 포함하고,

성분(b)가 성분(a) 100중량부당 5 내지 60중량부의 양으로 존재하며 성분(c)가 성분(a) 100중량부당 0.01 내지 10중량부의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.



상기식에서,

R^1 은 수소원자 또는 메틸 그룹이고,

R^2 은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,

R^3 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,

R^4 은 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소 라디칼이며,

R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, 각각 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,

R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이하며, 각각 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,

R^9 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,

m은 0 내지 2의 정수이며,

n 및 p는 각각 0 내지 3의 정수이고,

(n+p)는 0 내지 3이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 실란 화합물(b-1) 대 실란 화합물(b-2)의 몰 비가 10:90 내지 90:10인 피복용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 실란 화합물(b-1) 대 실란 화합물(b-2)의 몰 비가 10:90 내지 60:40인 피복용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(b)의 제조에 사용되는 실리카 미립자가 콜로이드성 실리카인 피복용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분(a)가 가교중합성 화합물(a-1) 70중량% 이상과 이와 공중합가능한 화합물(a-2) 30중량% 이하로 이루어진 혼합물인 피복용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 공중합가능한 화합물(a-2)가 분자내에 1개의 아크릴로일옥시 그룹 또는 메타크릴로일옥시 그룹을 갖는 중합성 화합물인 피복용 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 화합물(a-2)가 이소보르닐 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 1-아다만틸 아크릴레이트, 3,5-디메틸-1-아다만틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 디사이클로펜타닐 아크릴레이트, 디사이클로펜테닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 3,5-디메틸-1-아다만틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 디사이클로펜타닐 메타크릴레이트 및 디사이클로펜테닐 메타크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 화합물인 피복용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분(c)가 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 및 메틸 페닐 글리옥실레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 화합물인 피복용 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 자외선 흡수제(d) 및 광 안정화제(e) 중의 하나 이상을 추가로 포함하는 피복용 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 성분(d)가 벤조트리아졸계 자외선 흡수제인 피복용 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 성분(e)가 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 비스(1-옥트옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 장애 아민계 광 안정화제인 피복용 조성물.

청구항 12

표면이 제1항에 따르는 피복용 조성물의 경화물로 피복되어 있는, 전조등 커버; 수송기용의 전면 유리, 창유리 또는 지붕 패널; 건조물용의 창유리 또는 지붕 재료; 도로의 방음벽; 명판(名板) 또는 디스플레이용 면판(面板)으로 사용하기 위한 성형품.

청구항 13

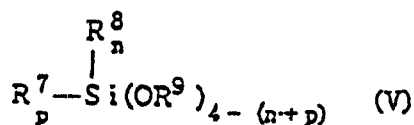
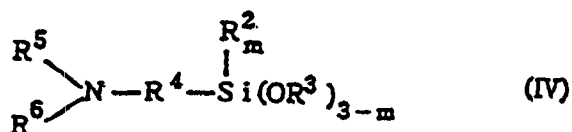
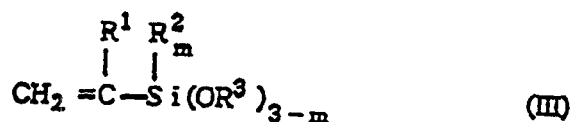
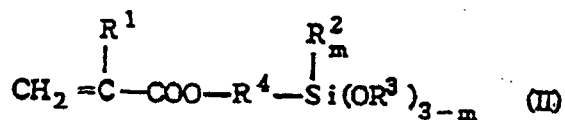
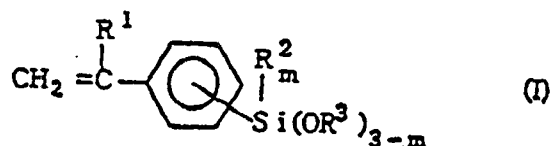
성분(a)로서, 분자내에 아크릴로일옥시 그룹 및 메타크릴로일옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개 이상의 관능성 그룹을 갖는 가교중합성 화합물(a-1) 또는 당해 가교중합성 화합물(a-1) 50중량% 이상과 이와 공중합가능한 화합물(a-2) 50중량% 이하로 이루어진 혼합물,

성분(b)로서, 일반식(I) 내지 일반식(IV)의 실란 화합물로부터 선택된 1개 이상의 실란 화합물(b-1) 5 내지 95몰부와 일반식(V)의 실란 화합물(b-2) 95 내지 5몰부로 이루어진 혼합물의 가수분해물로 표면을 개질시킨 실리카 미립자 및

성분(c)로서, 활성 에너지 선 중합 개시제를 혼합하여 제1항에 따르는 피복용 조성물을 제조하는 방법에 있어서,

실란 화합물(b-2)를 실리카 미립자의 분산액에 첨가하여 실리카 미립자의 표면을 실란 화합물(b-2)의 가수분해물로 개질시키는 단계, 분자내에 아크릴로일옥시 그룹 및 메타크릴로일옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개 이상의 관능성 그룹을 갖는 가교중합성 화합물(a-1) 또는 당해 가교중합성 화합물(a-1) 50중량% 이상과 이와 공중합가능한 화합물(a-2) 50중량% 이하로 이루어진 혼합물(a)를 첨가하는 단계, 실리카 미립자의 분산 매질과 물을 증류제거하는 단계 및 실란 화합물(b-1)을 첨가하여 실리

카 미립자의 표면을 실란 화합물(b-1)의 가수분해물로 추가로 개질시키는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.



상기식에서,

R^1 은 수소원자 또는 메틸 그룹이고,

R^2 은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,

R^3 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,

R^4 은 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소 라디칼이며,

R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, 각각 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,

R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이하며, 각각 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,

R^9 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,

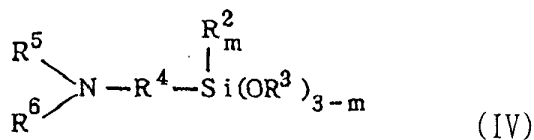
m 은 0 내지 2의 정수이며,

n 및 p 는 각각 0 내지 3의 정수이고,

$(n+p)$ 는 0 내지 3이다.

청구항 14

제13항에 있어서, 실란 화합물(b-1)이 일반식(IV)의 실란 화합물인 방법.



상기식에서,

R^2 은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이고,

R^3 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,

R^4 은 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소 라디칼이고,

R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, 각각 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 라디칼이며,

m은 0 내지 2의 정수이다.

청구항 15

제1항에 있어서, 가교중합성 화합물(a-1)이, (메트)아크릴로일옥시 그룹 이외의 부분을 구성하는 잔기가 탄화수소 또는 이의 유도체이고 분자내에 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 우레탄 결합 또는 기타 결합을 함유할 수 있는 화합물인 피복용 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 공중합가능한 화합물(a-2)가 이소보르닐 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 1-아다만틸 아크릴레이트, 3,5-디메틸-1-아다만틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 디사이클로펜타닐 아크릴레이트, 디사이클로펜테닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 3,5-디메틸-1-아다만틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 디사이클로펜타닐 메타크릴레이트 및 디사이클로펜테닐 메타크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 화합물인 피복용 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 성분(c)가 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 아세토인, 부티로인, 톨루오인, 벤질, 벤조페논, p-메톡시벤조페논, 디에톡시아세토펜, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-메틸프로판)케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1, 벤질디메틸케탈, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 및 메틸 페닐 글리옥살레이트를 포함한 카보닐 화합물; 테트라메틸티우람 모노설파이드 및 테트라메틸티우람 디설파이드를 포함한 황 화합물; 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴을 포함한 아조 화합물; 벤조일 퍼옥사이드 및 디-3급-부틸 퍼옥사이드를 포함한 퍼옥사이드 화합물; 및 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 벤조일디에톡시포스핀 옥사이드 및 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드를 포함한 포스핀 옥사이드 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 피복용 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 실란 화합물(b-1) 대 실란 화합물(b-2)의 몰 비가 10:90 내지 60:40이고, 성분(a)가 가교중합성 화합물(a-1) 70중량% 이상과 이와 공중합가능한 화합물(a-2) 30중량% 이하로 이루어진 혼합물인 피복용 조성물.

요약

본 발명은,

분자내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일옥시 그룹을 가진 중합가능한 가교결합 화합물(a-1) 또는 당해 화합물(a-1)과 이와 공중합가능한 화합물(a-2)로 구성된 혼합물(a),

성분(a)와 결합을 형성할 수 있는 실란 화합물(b-1)과 성분(a)와 결합을 형성할 수 없는 실란 화합물(b-2)로 구성된 혼합물을 가수분해물에 의해 개질된 표면을 가진 미분 실리카(b) 및

고에너지 방사선 중합 개시제(c)를 포함하는 피복조성물에 관한 것이다.

당해 피복 조성물은 표면 경도가 높고 내후성이 우수한 경화된 필름을 형성할 수 있으며, 무용매 형태로 도포될 수 있다.