



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2015-0051154  
(43) 공개일자 2015년05월11일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C09D 155/00 (2006.01) C09D 201/10 (2006.01)<br/>C09D 7/12 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0148097</p> <p>(22) 출원일자 2014년10월29일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2013-228162 2013년11월01일 일본(JP)<br/>JP-P-2014-084096 2014년04월16일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤<br/>일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 2쥬메 6방 1고</p> <p>(72) 발명자<br/>마스다, 고헤이<br/>일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1만지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내</p> <p>아오키, 유키마사<br/>일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1만지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내</p> <p>히구치, 고이치<br/>일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1만지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내</p> <p>(74) 대리인<br/>장수길, 박보현</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 13 항

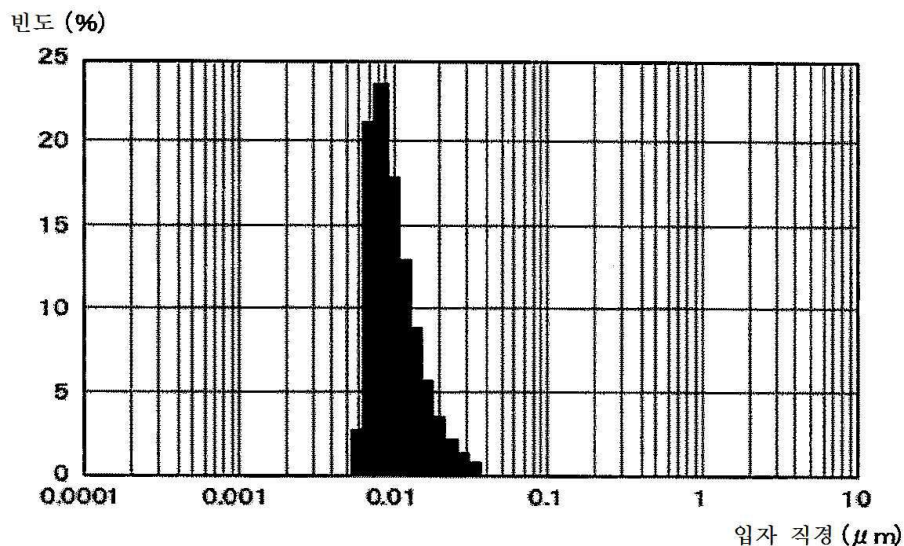
(54) 발명의 명칭 산화티타늄 함유 코팅 조성물 및 피복 물품

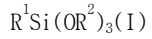
(57) 요약

(A) 무기 산화물(단, 산화티타늄을 제외함)을 복합할 수도 있는 산화티타늄을 핵으로 하고, 해당 핵의 외층에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셸형 미립자에 대하여 식 (I) 및 식 (II)로 표시되는 표면 처리 성분의 양쪽에 의해 처리되어 이루어지는 표면 처리 산화티타늄,

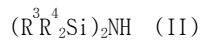
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1





(R<sup>1</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 유기기, R<sup>2</sup>는 알킬기)



(R<sup>3</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 유기기, R<sup>4</sup>는 알킬기)

(B) 알콕시실릴기를 함유하는 비닐계 단량체와, 자외선 흡수성 비닐계 단량체와, 이들 비닐계 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체를 공중합하여 얻어지는 비닐계 공중합체,

(C) 용제

를 함유하며, (A) 표면 처리 산화티타늄량이, (B) 비닐계 공중합체 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부인 코팅 조성물.

본 발명에 따르면, 경화 도막이 가시광의 투명성을 유지하면서 내찰상성, 자외선 차폐성을 발현한다.

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(A) 무기 산화물(단, 산화티타늄을 제외함)을 복합할 수도 있는 산화티타늄을 핵으로 하고, 해당 핵의 외층에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셸형 미립자 100질량부에 대하여, 하기 일반식 (I) 및 하기 일반식 (II)로 표시되는 표면 처리 성분의 양쪽에 의해 해당 표면 처리 성분의 합계량 11 내지 200질량부로 처리되어 이루어지는 표면 처리 산화티타늄,



(식 (I) 중에서, R<sup>1</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)



(식 (II) 중에서, R<sup>3</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기, R<sup>4</sup>는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타냄)

(B) 알콕시실릴기를 함유하는 비닐계 단량체 (b-1): 1 내지 50질량%와, 자외선 흡수성 비닐계 단량체 (b-2): 5 내지 40질량%와, 이들 비닐계 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3): 10 내지 94질량%를 공중합하여 얻어지는 비닐계 공중합체,

(C) 용제

를 함유하며, (A) 표면 처리 산화티타늄량이 (B) 비닐계 공중합체 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 표면 처리 산화티타늄이

코어 셸형 미립자의 수분산액을 준비하는 공정 (i), 물과 완전히는 상용하지 않고 2상계를 형성하는 알코올을 첨가하는 공정 (ii), 하기 일반식 (I)로 나타내는 실란 화합물 및/또는 동일 실란 화합물의 (부분)가수분해 축합물을 첨가하는 공정 (iii), 마이크로파를 조사하는 공정 (iv), 유기 용매를 첨가하는 공정 (v), 공비 증류에 의해 물을 증류 제거하는 공정 (vi), 필요에 따라 물을 1,000ppm 이하까지 제거하는 공정 (vii) 및 하기 일반식 (II)로 나타내는 실란 화합물과 반응시키는 공정 (viii)

을 포함하는 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.



(식 (I) 중에서, R<sup>1</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)



(식 (II) 중에서, R<sup>3</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기, R<sup>4</sup>는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타냄)

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 코어 셸형 미립자가, 주석 및 망간을 고용(固溶)한 정방정계 산화티타늄 고용체 미

립자를 핵으로 하고, 핵의 외층에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체로서, 해당 산화티타늄 수분산액을 동적 광산란법으로 측정된 해당 핵 미립자의 체적 평균 50% 무게 분포 직경이 30nm 이하이고, 해당 코어 셸형 미립자의 50% 무게 분포 직경이 50nm 이하이고, 상기 주석 성분의 고용량이 티타늄과의 몰비(Ti/Sn)로 10 내지 1,000, 상기 망간 성분의 고용량이 티타늄과의 몰비(Ti/Mn)로 10 내지 1,000인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식 (1)로 나타내는 표면 처리 성분이 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 또는 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

**청구항 5**

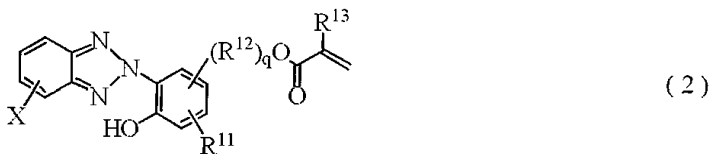
제1항 또는 제2항에 있어서, (D) 콜로이드 실리카를 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 코팅 조성물.

**청구항 6**

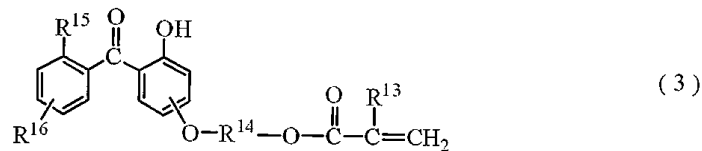
제1항 또는 제2항에 있어서, 자외선 흡수제 및/또는 자외선 안정제를 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 코팅 조성물.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, (b-2) 성분이 하기 일반식 (2)로 표시되는 벤조트리아졸계 화합물 또는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 벤조페논계 화합물인 코팅 조성물.



(식 중, X는 수소 원자 또는 염소 원자를 나타내고, R<sup>11</sup>은 수소 원자, 메틸기, 또는 탄소수 4 내지 8의 제3급 알킬기를 나타내고, R<sup>12</sup>는 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>13</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타냄)



(식 중, R<sup>13</sup>은 상기와 동일한 의미를 나타내고, R<sup>14</sup>는 치환 또는 비치환된 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>15</sup>는 수소 원자 또는 수산기를 나타내고, R<sup>16</sup>은 수소 원자, 수산기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기를 나타냄)

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, (b-3) 성분이 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 (메트)아크릴계 단량체, (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르, 스티렌 및 이들의 유도체에서 선택되는 성분인 코팅 조성물.

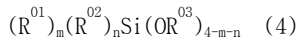
**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 실리콘 하드 코팅 피막의 프라이머용인 코팅 조성물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 실리콘 하드 코팅 피막이

(가) 하기 식 (4):



(식 중, R<sup>01</sup> 및 R<sup>02</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기이며, 치환기끼리 서로 결합하고 있을 수도 있고, R<sup>03</sup>은 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, m, n은 각각 독립적으로 0 또는 1이며, m+n은 0, 1 또는 2임)

로 표시되는 알콕시실란 및 그의 부분 가수분해 축합물에서 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 수지,

(나) 콜로이달 실리카,

(다) 경화 촉매,

(라) 용제

를 포함하는 조성물의 경화 피막인 코팅 조성물.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 실리콘 하드 코팅 피막이 (마) 산화티타늄을 더 함유하는 조성물의 경화 피막인 코팅 조성물.

**청구항 12**

기재 중 적어도 한쪽의 면에, 직접 또는 적어도 1종의 다른 층을 통해, 제1항 또는 제2항에 기재된 코팅 조성물의 경화 피막을 피복하여 이루어지는 피복 물품.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 기재가 유기 수지 기재인 피복 물품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 산화티타늄 함유 코팅 조성물 및 해당 조성물을 사용한 피복 물품에 관한 것이다. 특히, 플라스틱 등의 유기 수지 기재의 표면에 코팅하고 가열 경화함으로써, 도막의 가시광 투명성, 자외선 차폐성 및 장기 내후성이 우수한 도막을 형성할 수 있는 코팅 조성물 및 해당 조성물을 피복시켜 이루어지는 피복 물품에 관한 것이다. 또한, 본 코팅 조성물을 포함하는 경화 피막을 프라이머로 하고, 그 위에 실리콘 하드 코팅 피막을 형성함으로써, 상기 특성 이외에, 내찰상성을 겸비하여 이루어지는 피복 물품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 들어, 투명판 유리의 대체로서, 비파쇄성 또는 유리보다 내파쇄성이 큰 투명 재료를 사용하는 것이 널리 행하여지고 있다. 예를 들어 플라스틱 기재, 특히 폴리카르보네이트 수지 등은, 투명성, 내충격성, 내열성 등이 우수하다는 점에서, 유리를 대신하는 구조 부재로서 건물이나 차량 등의 창용, 계기 커버 등 다양한 용도에 현재 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 유리에 비해 내찰상성, 내후성 등의 표면 특성이 떨어지므로, 폴리카르보네이트 수지 성형품의 표면 특성을 개량하는 것이 갈망되고 있고, 최근에는, 차량의 창, 도로용 차음벽 등에 옥외 폭로 10년 이상이라도 견딜 수 있을 것이 요청되고 있다.

[0004] 폴리카르보네이트 수지 성형품의 내후성을 개량하는 수단으로서, 폴리카르보네이트 수지 기재의 표면에 내후성이 우수한 아크릴계 수지 필름 등을 라미네이트하는 방법이나, 공압출 등에 의해 수지 표면에 자외선 흡수제를 함유한 수지층을 설치하는 방법이 제안되어 있다.

[0005] 또한, 폴리카르보네이트 수지 성형품의 내찰상성을 개량하는 방법으로서, 폴리오르가노실록산계, 멜라민계 등

의 열경화성 수지를 코팅하는 방법이나 다관능성 아크릴계의 광경화성 수지를 코팅하는 방법이 제안되어 있다.

- [0006] 한편, 내후성 및 내찰상성을 겸비하는 투명체를 제조하는 방법으로서, 일본 특허 공개 (소)56-92059호 공보 및 일본 특허 공개 (평)1-149878호 공보(특허문헌 1,2) 등에 기재가 있으며, 다량의 자외선 흡수제를 첨가한 하도층을 통해 콜로이드 실리카 함유 폴리실록산 도료의 보호 피막을 설치한 자외선 흡수 투명 기판이 알려져 있다.
- [0007] 그러나, 하도층에 대한 다량의 자외선 흡수제의 첨가는, 기재나 하도층의 상면에 도포되는 콜로이드 실리카 함유 폴리실록산 도료에 의한 보호 피막과의 밀착성을 나쁘게 하거나, 가열 경화 공정 중에, 예를 들어 휘발화됨으로써 조성물 중으로부터 제거되어버리거나, 옥외에서 장기간에 걸쳐 사용한 경우, 서서히 자외선 흡수제가 블리드 아웃하여 균열이 발생하거나, 백화되거나 또는 황변된다는 악영향이 있었다. 또한, 그 상면의 콜로이드 실리카 함유 폴리실록산을 포함하는 보호 피막층에는, 내찰상성의 면에서 자외선 흡수제를 다량으로 첨가할 수 없다는 문제도 있었다.
- [0008] 또한, 벤조트리아졸계 자외선 흡수성 비닐계 단량체 또는 벤조페논계 자외선 흡수성 비닐계 단량체와, 이 단량체에 공중합 가능한 비닐계 단량체의 혼합물을 도료 성분으로 하여, 이것을 사용해서 합성 수지 등의 표면에 보호 도막을 형성하는 것이 알려져 있다(일본 특허 공개 (평)8-151415호 공보: 특허문헌 3). 그러나, 이 보호 피막은 비닐계 중합체를 포함하기 때문에, 내찰상성에 한계가 있다.
- [0009] 또한, 벤조트리아졸계 자외선 흡수성 비닐계 단량체 또는 벤조페논계 자외선 흡수성 비닐계 단량체, 알콕시실릴기 함유 비닐계 단량체, 및 이들 단량체에 공중합 가능한 비닐계 단량체와의 공중합체를 도료 성분으로 함으로써, 수지 기재에 대한 밀착성을 유지하면서 내후성을 부여한 다층 적층 수지 물품이 얻어지는 것이 알려져 있다 [일본 특허 공개 제2001-114841호 공보, 일본 특허 제3102696호 공보, 일본 특허 공개 제2001-214122호 공보, 일본 특허 공개 제2001-47574호 공보, 일본 특허 공개 제2007-231060호 공보, 일본 특허 공개 제2008-120986호 공보(특허문헌 4 내지 9)].
- [0010] 이들은 공중합체 함유 도료를 하도제로 하고, 그의 피막 상에 콜로이드 실리카 함유 폴리실록산 수지 피막을 형성함으로써 내찰상성 및 내후성을 부여한 피복 물품을 얻고 있다. 이들에 대해서는 폴리실록산 수지 피막과의 밀착성 및 내후성은 상당히 개선되지만, 하도층의 알콕시실릴기의 가교 네트워크화가 충분히 진행되지 않기 때문에, 미경화의 잔존 알콕시실릴기 또는 히드록시실릴기의 경시에서의 후 가교가 일어나, 피막에 변형이 발생하기 쉽기 때문에, 균열이나 박리와 같은 문제가 발생하기 쉽고, 장기의 내후성에서는 더욱 불충분하였다. 또한 피막이 급격한 환경 온도 변화, 특히 비교적 높은 온도에서의 변화에 노출되면, 상기의 후 가교에 의한 균열이 발생하기 쉽다는 결점도 있었다.
- [0011] 또한, 자외선 차폐성을 갖는 금속 산화물 미립자로서, 산화아연을 사용하는 방법이 공개되어 있다(특허문헌 10: 일본 특허 공개 제2010-261012 공보, 특허문헌 11: 일본 특허 공개 제2011-225660 공보). 그러나, 코팅 도막에 충분한 자외선 차폐능을 부여하기 위해서는 산화아연의 배합량을 많게 해야만 하므로, 결과적으로 보존 안정성이나 옥외 폭로시의 백화와 같은 문제를 야기하였다. 산화티타늄은 산화아연보다 큰 흡광 계수를 갖기 때문에, 산화아연에 있어서 발생하는 문제를 해결할 수 있을 가능성이 있다. 그러나, 산화티타늄을 폴리아크릴레이트 코팅 조성물에 안정적이면서 또한 투명하게 분산시키는 것은 곤란하였다. 또한, 산화티타늄은 강한 광촉매 활성을 갖기 때문에 폴리아크릴레이트 코팅 조성물에 배합한 경우에 크래킹 작용 및 초킹(choking) 작용을 나타내어, 내후성을 나타낸다고는 생각되지 않았다.
- [0012] 유기 용제 분산형의 산화티타늄이며, 예외적으로 광촉매 활성이 적은 것에 대해서, 그의 제법이 개시되어 있다(특허문헌 12: 일본 특허 공개 제2012-77267호 공보). 그러나 본 방법에서 얻어지는 산화티타늄은, 폴리아크릴레이트 조성물에 대한 분산 안정성 및 도막 형성성에 문제가 있는 것이, 본 발명자들의 검토에 의해 명확해졌다.
- [0013] 이상과 같이, 폴리아크릴레이트 코팅제의 내후성, 내찰상성 등의 개선에 대하여 다양한 시도가 이루어져 왔으나, 경화 도막이 가시광의 투명성을 유지하면서 내찰상성, 자외선 차폐성을 발현하고, 또한 장기의 옥외 폭로에 견딜 수 있는 내후성, 내구성을 모두 만족한 코팅 조성물은 존재하지 않았다. 또한, 본 과제를 해결할 수 있는 구체적인 산화티타늄 및 산화티타늄을 함유하는 조성물 및 피복 물품은 지금까지 알려져 있지 않았다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (소)56-92059호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)1-149878호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 (평)8-151415호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2001-114841호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 제3102696호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2001-214122호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2001-47574호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2007-231060호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2008-120986호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2010-261012 공보
- (특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2011-225660 공보
- (특허문헌 0012) 일본 특허 공개 제2012-77267호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 본 발명은, 경화 도막이 가시광의 투명성을 유지하면서 내찰상성, 자외선 차폐성을 발현하고, 또한 장기의 옥외 폭로에 견딜 수 있는 내후성, 내구성을 겸비한 코팅 조성물 및 해당 조성물을 피복한 피복 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

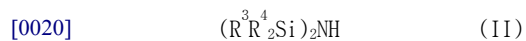
**과제의 해결 수단**

- [0016] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 산화티타늄 미립자를 자외선 차폐제로서 사용하는 코팅 조성물에 있어서, 특정한 표면 처리를 실시하여 산화티타늄 미립자를 고도로 분산시키고, 또한 특정한 원소의 도입에 의해 광촉매 활성을 매우 고도로 억제한 분산체를 코팅 조성물에 배합하는 것, 구체적으로

- [0017] (A) 무기 산화물(단, 산화티타늄을 제외함)을 복합할 수도 있는 산화티타늄을 핵으로 하고, 해당 핵의 외층에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셀형 미립자 100질량부에 대하여, 하기 일반식 (I) 및 하기 일반식 (II)로 표시되는 표면 처리 성분의 양쪽에 의해 해당 표면 처리 성분의 합계량 11 내지 200질량부로 처리되어 이루어지는 표면 처리 산화티타늄,



- [0019] (식 (I) 중에서,  $R^1$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^2$ 는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)



- [0021] (식 (II) 중에서,  $R^3$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^4$ 는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타냄)

- [0022] (B) 알콕시실릴기를 함유하는 비닐계 단량체 (b-1): 1 내지 50질량%와, 자외선 흡수성 비닐계 단량체 (b-2): 5 내지 40질량%와, 이들 비닐계 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3): 10 내지 94질량%를 공중합하여 얻어지는 비닐계 공중합체,

- [0023] (C) 용제

[0024] 를 함유하며, (A) 표면 처리 산화티타늄량이 (B) 비닐계 공중합체 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부인 자외선 차폐성의 코팅 조성물을 사용한 경화 도막이 가시광의 투명성을 유지하면서 밀착성, 내찰상성, 자외선 차폐성을 발현하고, 또한 지금까지 실현할 수 없었던 옥외 폭로에서의 장기간의 내후성, 내균열성, 폭로 백화 내성이 얻어지는 것을 발견하였다.

[0025] 즉, 조성물 구성 성분으로서, 표면 처리 산화티타늄 미립자 분산체 (A), 알콕시실릴기와 유기계 자외선 흡수성기가 측쇄에 결합한 비닐계 공중합체 (B) 및 용제 (C)를 포함하는 코팅 조성물을 포함하는 피막은, 상기 비닐계 공중합체 (B)의 알콕시실릴기 및/또는 그의 가수분해로 생성된 SiOH기끼리의 실록산 가교, 또한 상기 비닐계 공중합체 (B)의 알콕시실릴기 및/또는 그의 가수분해로 생성된 SiOH기와 (A) 중의 표면 처리 산화티타늄 미립자의 표면 OH기와의 사이의 가교에 의해 형성되는 치밀한 3차원 가교 네트워크 및 상기 표면 처리 산화티타늄 미립자 자체의 저팽창성 작용에 의해, 선폭창 계수가 종래의 코팅 피막보다 작아진다. 또한, 이 코팅 피막을 프라이머로서 사용하여, 그의 표면에 폴리실록산계 경질 수지 피막을 적층함으로써, 장기에 걸쳐, 폴리실록산계 경질 수지 피막에는 균열이나 박리가 발생하지 않고, 폭로 백화 내성을 갖는 것을 발견하였다.

[0026] 또한, 상기 비닐계 공중합체 (B)는, 유기계 자외선 흡수성기가 측쇄에 결합하고 있고, 또한 해당 코팅 조성물을 포함하는 피막 내에서 가교하기 때문에, 자외선 흡수성기가 피막 중에서 고정됨으로써, 자외선 흡수성기의 피막 표면으로의 이행이 일어나기 매우 어려워져, 외관의 백화 현상이나 밀착성의 저하가 없어진다는 점, 물, 용제 등에 대한 용출·유출이 없어 경시에 따른 자외선 흡수 효과의 저하가 적다는 점, 고온에서 열경화 처리를 행해도 피막으로부터 자외선 흡수성기가 휘산되지 않는 점에 더하여, (A) 중의 표면 처리 산화티타늄 미립자는 효율이 좋은 자외선 차폐성을 갖고 있으므로, 상기 비닐계 공중합체 (B)와의 상승 효과에 의해, 종래에 없는 대폭적인 자외선 내성을 나타내는 것을 발견하였다.

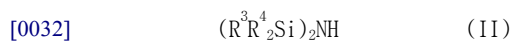
[0027] 또한, 본 발명의 코팅 조성물을 프라이머 피복한 표면에, 오르가노폴리실록산계 경질 보호 코팅 피복층을 형성하는 경우, 상기 비닐계 공중합체 (B)에 함유되는 알콕시실릴기 및/또는 그의 가수분해로 생성된 SiOH기 및 (A) 중의 표면 처리 산화티타늄 미립자의 표면에 존재하는 OH기에 의해, 해당 오르가노폴리실록산계 보호 코팅 피복층과의 반응성이 부여되어 밀착성이 향상되는 것, 해당 알콕시실릴기 및/또는 그의 가수분해로 생성된 SiOH기가 가교함으로써, 내열성이 향상되고, 우수한 내찰상성 및 내후성을 부여할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0028] 따라서, 본 발명은 하기의 코팅 조성물 및 그것을 사용한 피복 물품을 제공한다.

[0029] [1] (A) 무기 산화물(단, 산화티타늄을 제외함)을 복합할 수도 있는 산화티타늄을 핵으로 하고, 해당 핵의 외측에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셀형 미립자 100질량부에 대하여, 하기 일반식 (I) 및 하기 일반식 (II)로 표시되는 표면 처리 성분의 양쪽에 의해 해당 표면 처리 성분의 합계량 11 내지 200질량부로 처리되어 이루어지는 표면 처리 산화티타늄,



[0031] (식 (I) 중에서, R<sup>1</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)



[0033] (식 (II) 중에서, R<sup>3</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기, R<sup>4</sup>는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타냄)

[0034] (B) 알콕시실릴기를 함유하는 비닐계 단량체 (b-1): 1 내지 50질량%와, 자외선 흡수성 비닐계 단량체 (b-2): 5 내지 40질량%와, 이들 비닐계 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3): 10 내지 94질량%를 공중합하여 얻어지는 비닐계 공중합체,

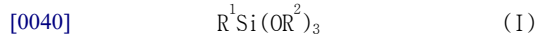
[0035] (C) 용제

[0036] 를 함유하며, (A) 표면 처리 산화티타늄량이 (B) 비닐계 공중합체 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

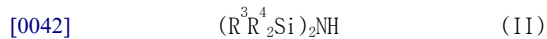
[0037] [2] 표면 처리 산화티타늄이

[0038] 코어 셀형 미립자의 수분산액을 준비하는 공정 (i), 물과 완전히는 상용하지 않고 2상계를 형성하는 알코올을 첨가하는 공정 (ii), 하기 일반식 (I)로 나타내는 실란 화합물 및/또는 동일 실란 화합물의 (부분)가수분해 축합물을 첨가하는 공정 (iii), 마이크로파를 조사하는 공정 (iv), 유기 용매를 첨가하는 공정 (v), 공비 증류에 의해 물을 증류 제거하는 공정 (vi), 필요에 따라 물을 1,000ppm 이하까지 제거하는 공정 (vii) 및 하기 일반식 (II)로 나타내는 실란 화합물과 반응시키는 공정 (viii)

[0039] 을 포함하는 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, [1] 에 기재된 코팅 조성물.



[0041] (식 (I) 중에서,  $R^1$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^2$ 는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)



[0043] (식 (II) 중에서,  $R^3$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^4$ 는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타냄)

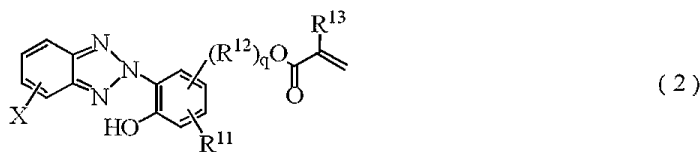
[0044] [3] 코어 셀형 미립자가, 주석 및 망간을 고용(固溶)한 정방정계 산화티타늄 고용체 미립자를 핵으로 하고, 핵의 외층에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셀형 정방정계 산화티타늄 고용체로서, 해당 산화티타늄 수분산액을 동적 광산란법으로 측정된 해당 핵 미립자의 체적 평균 50% 무게 분포 직경이 30nm 이하이고, 해당 코어 셀형 미립자의 50% 무게 분포 직경이 50nm 이하이고, 상기 주석 성분의 고용량이 티타늄과의 몰비(Ti/Sn)로 10 내지 1,000, 상기 망간 성분의 고용량이 티타늄과의 몰비(Ti/Mn)로 10 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 코팅 조성물.

[0045] [4] 일반식 (I)로 나타내는 표면 처리 성분이 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 또는 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란인 것을 특징으로 하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 코팅 조성물.

[0046] [5] (D) 콜로이달 실리카를 더 포함하는 것임을 특징으로 하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 코팅 조성물.

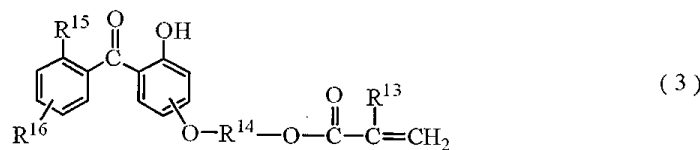
[0047] [6] 자외선 흡수제 및/또는 자외선 안정제를 더 포함하는 것임을 특징으로 하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 코팅 조성물.

[0048] [7] (b-2) 성분이 하기 일반식 (2)로 표시되는 벤조트리아졸계 화합물 또는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 벤조페논계 화합물인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 코팅 조성물.



[0049]

[0050] (식 중, X는 수소 원자 또는 염소 원자를 나타내고,  $R^{11}$ 은 수소 원자, 메틸기, 또는 탄소수 4 내지 8의 제3급 알킬기를 나타내고,  $R^{12}$ 는 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기를 나타내고,  $R^{13}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타냄)



[0051]

[0052] (식 중,  $R^{13}$ 은 상기과 동일한 의미를 나타내고,  $R^{14}$ 는 치환 또는 비치환된 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기를 나타내고,  $R^{15}$ 는 수소 원자 또는 수산기를 나타내고,  $R^{16}$ 은 수소 원자, 수산기, 또는 탄소수 1

내지 6의 알록시기를 나타냄)

- [0053] [8] (b-3) 성분이 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 (메트)아크릴계 단량체, (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르, 스티렌 및 이들의 유도체에서 선택되는 성분인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 코팅 조성물.
- [0054] [9] 실리콘 하드 코팅 피막의 프라이머용인, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 코팅 조성물.
- [0055] [10] 실리콘 하드 코팅 피막이
- [0056] (가) 하기 식 (4):
- [0057]  $(R^{01})_m(R^{02})_nSi(OR^{03})_{4-m-n}$  (4)
- [0058] (식 중,  $R^{01}$  및  $R^{02}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기이며, 치환기끼리 서로 결합하고 있을 수도 있고,  $R^{03}$ 은 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, m, n은 각각 독립적으로 0 또는 1이며, m+n은 0, 1 또는 2임)
- [0059] 로 표시되는 알록시실란 및 그의 부분 가수분해 축합물에서 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 수지,
- [0060] (나) 콜로이드실리카,
- [0061] (다) 경화 촉매,
- [0062] (라) 용제
- [0063] 를 포함하는 조성물의 경화 피막인, [9] 에 기재된 코팅 조성물.
- [0064] [11] 실리콘 하드 코팅 피막이 (마) 산화티타늄을 더 함유하는 조성물의 경화 피막인, [9] 또는 [10] 에 기재된 코팅 조성물.
- [0065] [12] 기재 중 적어도 한쪽의 면에, 직접 또는 적어도 1종의 다른 층을 통해, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 코팅 조성물의 경화 피막을 피복하여 이루어지는 피복 물품.
- [0066] [13] 기재가 유기 수지 기재인, [12] 에 기재된 피복 물품.

**발명의 효과**

- [0067] 본 발명에 따르면, 경화 도막이 가시광의 투명성을 유지하면서 내찰상성, 자외선 차폐성을 발현하고, 또한 장기의 옥외 폭로에 견딜 수 있는 내후성, 내구성을 겸비한 코팅 조성물 및 그것을 사용한 피복 물품을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0068] 도 1은 [합성예 1]에서 합성한 표면 처리 산화티타늄 (A-1)의 동적 광산란법에 의한 입도 분포도이다.
- 도 2는 [합성예 1]에서 합성한 표면 처리 산화티타늄 (A-1)의 투과형 전자 현미경 화상(30만배)이다.
- 도 3은 [합성예 1]에서 합성한 표면 처리 산화티타늄 (A-1)의  $^{29}Si$  핵자기 공명 스펙트럼이다.
- 도 4는 [합성예 2]에서 합성한 표면 처리 산화티타늄 (A-2)의 내부 표준 물질(시클로-옥타메틸테트라실록산)을 넣은  $^{29}Si$  핵자기 공명 스펙트럼이다.
- 도 5는 [비교 합성예 1]에서 합성한 표면 처리 산화티타늄 (RA-1)의  $^{29}Si$  핵자기 공명 스펙트럼이다.
- 도 6은 [참고예 1]에서 합성한 표면 처리 산화티타늄 (RA-2)의  $^{29}Si$  핵자기 공명 스펙트럼이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0069] 이하에 본 발명의 조성물을 상세하게 설명한다.

- [0070] (A) 성분: 표면 처리 산화티타늄
- [0071] 본 발명에서의 표면 처리 산화티타늄은 무기 산화물, 특히 금속 산화물(단, 산화티타늄을 제외함)을 복합할 수도 있는 산화티타늄을 핵으로 하고, 해당 핵의 외층에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셸형 미립자이며, 코어 셸형 미립자 100질량부에 대하여 하기 일반식 (I) 및 하기 일반식 (II)로 표시되는 표면 처리 성분의 양쪽에서 해당 표면 처리 성분의 합계량이 11 내지 200질량부가 되도록 처리한 것임을 특징으로 하고 있다.
- [0072]  $R^1Si(OR^2)_3(I)$
- [0073] (식 (I) 중에서,  $R^1$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^2$ 는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)
- [0074]  $(R^3R^4Si)_2NH(II)$
- [0075] (식 (II) 중에서,  $R^3$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^4$ 는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타냄)
- [0076]  $R^1$ 로서는, 특히 (메트)아크릴로일옥시기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 15, 특히 4 내지 12의 알킬기를 들 수 있다. 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 구체예로서는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, (메트)아크릴로일옥시메틸트리메톡시실란, (메트)아크릴로일옥시메틸트리에톡시실란, (메트)아크릴로일옥시에틸트리메톡시실란, (메트)아크릴로일옥시에틸트리에톡시실란, (메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, (메트)아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, (메트)아크릴로일옥시옥틸트리메톡시실란, (메트)아크릴로일옥시옥틸트리에톡시실란 등의 (메트)아크릴로일옥시기로 치환 가능한 탄소기를 갖는 실란 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물은, 합성하거나 시판되고 있는 것을 사용해도 된다. 시판품으로서, 메틸트리메톡시실란으로서 신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조의 「KBM-13」, 프로필트리메톡시실란으로서 「KBM-3033」, 아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란으로서 「KBM-5103」, 메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란으로서 「KBM-503」 등을 사용할 수 있다.
- [0077]  $R^3$ 로서는, 특히 (메트)아크릴로일옥시기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 15, 특히 4 내지 12의 알킬기를 들 수 있다. 일반식 (II)로 표시되는 화합물의 구체예로서는 핵사메틸디실라잔, 비스{(아크릴로일옥시메틸)디메틸실릴}아잔, 비스{(아크릴로일옥시프로필)디메틸실릴}아잔, 핵사에틸디실라잔, 핵사프로필디실라잔 등을 예시할 수 있다. 이들 화합물은, 공지된 방법(일본 특허 공개 제2009-67778호 공보)에 의해 합성할 수 있다.
- [0078] 표면 처리 산화티타늄의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 시판되고 있는 유기 용제 분산 산화티타늄(예를 들어, 닛키 촉매 화성(주) 제조, 「유프트레이크」 시리즈 등)에 대하여, 일반식 (I) 및 일반식 (II)로 나타내는 실란 화합물에 의해 표면 처리한 것을 사용해도 되지만, 이하에 기재하는 공정 (i) 내지 공정 (viii)에 의해 제조한 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 공정 (i)
- [0080] 본 발명에서의, 공정 (i)에서 준비하는 산화티타늄 분산액은 무기 산화물 콜로이드의 수분산액으로서 준비되는 것이 바람직하다. 무기 산화물 콜로이드 수분산액은, 바람직하게는 1 내지 200nm의 평균 무게 입자 직경을 갖는 무기 산화물 입자가 물 등의 액체 분산매 중에 응집하지 않고 분산되어 있는 것이다.
- [0081] 콜로이드 용액의 분산질
- [0082] 본 발명에서 사용하는 콜로이드 용액의 분산질은 무기 산화물, 특히 금속 산화물을 복합할 수도 있는 산화티타늄(이하, 간단히 산화티타늄이라고도 함)이다. 산화티타늄과 복합되는 것이 가능한 금속 산화물을 구성하는 원소로서는, 산화티타늄 이외의 13족 원소, 14족 원소(탄소를 제외함), 제1 계열 전이 원소, 제2 계열 전이 원소, 제3 계열 전이 원소, 란타노이드 등을 들 수 있다. 특히 주석 및 망간인 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명에서 사용하는 산화티타늄과 복합되는 것이 가능한 금속 산화물은, 상기한 금속 산화물의 군에서 선택되는 것이면, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 복합한 것을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서 복합이란, 광의의 의미이며, 단순 혼합 및 화학 결합을 통해 복합화된 것이면 된다. 화학 결합을 통한 복합이란, 하기 일반식 (X)로 표시되는 형태를 말한다.

[0084]  $(M^1O_x)_m(M^2O_y)_n$  (X)

[0085] 여기서,  $M^1$ 은 Al, B, In, Si, Ge, Sn, Ti, Mn, Zn, Y, Zr, Hf, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Yb의 원소 기호로 표시되는 임의의 1종이다.  $M^2$ 는 Al, B, In, Si, Ge, Sn, Ti, Mn, Zn, Y, Zr, Hf, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Yb의 원소 기호로 표시되는 임의의 1종이며,  $M^1$ 로 선택된 것과 동일하지 않은 원소이다. x, y는,  $M^1$ 의 가수를 a라 하면  $x=a/2$ ,  $M^2$ 의 가수를 b라 하면  $y=b/2$ 로 나타낼 수 있다. m, n은,  $m+n=1$ 을 만족하는 실수이며,  $0<m<1$  및  $0<n<1$ 을 만족한다. 즉, 구조 중에서,  $M^1$ 과  $M^2$ 가 산소를 통해 결합한 단위를 갖고 있다.  $M^1$ 과  $M^2$ 는, 구조 중에서 산재해 있어도 되고, 또한 편재되어 있어도 된다.  $M^1$ 과  $M^2$ 가 구조 중에서 산재되어 있는 것은, 복수 종의 금속 알콕시드의 공 가수분해물에서 나타나는 구조이다.  $M^1$ 과  $M^2$ 가 구조 중에서 편재되어 있는 것은, 코어 셸 입자(금속 산화물 미립자를 핵으로 하고, 이 핵의 외층에 다른 금속 산화물의 외각을 갖는 입자)에서 나타나는 구조이며, 예를 들어 복수 종의 금속 알콕시드를 종류에 따라 단계적으로 가수분해함으로써 형성된다. 특히 주석 및 망간인 것이 바람직하다.

[0086] 산화티타늄 분산질의 입자 직경(평균 누계 입자 직경)은 다양한 방법으로 측정할 수 있다. 본 발명에서의 입자 직경의 범위는, 레이저광을 사용한 동적 광산란법으로 측정된 것의 체적 기준의 50%누적 분포 직경( $D_{50}$ )으로서 논의하지만, 방증으로서 전자 현미경법을 사용하여 관측하는 것도 가능하다. 이들 측정법에 의해 구해지는 값은, 측정 장치에 의존한 것은 아니지만, 예를 들어 동적 광산란법으로서는, 나노트랙 UPA-EX150(닛기소(주) 제조) 등의 장치를 사용할 수 있다. 또한, 전자 현미경법으로서는 투과형 전자 현미경 H-9500(히타치 하이테크놀러지즈(주) 제조)을 장치로서 예시할 수 있다. 예를 들어, 콜로이드 용액을 코팅 도료에 첨가하는 경우에는, 가시 영역에서의 투명성이 중요하기 때문에, 분산질의 평균 누계 입자 직경은 1 내지 200nm가 바람직하고, 1 내지 100nm인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 80nm인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 50nm인 것이 특히 바람직하다. 분산질의 평균 누계 입자 직경이 200nm를 초과하면, 가시 영역의 광 파장보다 커져, 산란이 현저해지는 경우가 있다. 또한, 1nm 미만이 되면, 분산질의 계 중에서의 총 표면적이 매우 커짐으로써, 산화티타늄 분산액으로서의 취급이 곤란해지는 경우가 있다.

[0087] 산화티타늄 분산액의 분산매

[0088] 본 발명의 공정 (i)에서 준비하는 콜로이드 용액은, 물을 분산매로 하는 것을 특징으로 한다. 물로서는, 수돗물, 공업용수, 우물물, 천연수, 빗물, 증류수, 이온 교환수 등의 담수를 사용할 수 있는데, 특히 이온 교환수인 것이 바람직하다. 이온 교환수는, 순수 제조기(예를 들어, 오르가노(주) 제조, 제품명 「FW-10」, 머크 밀리포어(주) 제조, 제품명 「다이렉트(Direct)-QUV3」 등)를 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 분산매에는, 이하에 설명하는 바와 같이 산화티타늄 분산액을 제조하는 공정에서 물과 임의로 혼화 가능한 1가의 알코올을 포함하고 있어도 된다. 물과 임의로 혼화 가능한 1가의 알코올은, 코어 셸형 미립자를 제조할 때의 공 용매 및 졸-겔 반응에서의 금속 알콕시드의 가수분해 부생성물로서의 유래로 함유해도 된다. 물과 임의로 혼화 가능한 1가의 알코올은, 물에 대하여 0질량% 이상 30질량% 이하로 포함하고 있는 것이 바람직하고, 0질량% 이상 25질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0질량% 이상 20질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 물과 임의로 혼화 가능한 1가의 알코올의 함유량이 30질량%보다 많아지면, 공정 (ii)에서 첨가하는 물과 완전히는 상용하지 않는 알코올의 상용화제로서 작용하는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다.

[0089] 산화티타늄 분산액의 농도

[0090] 본 발명의 공정 (i)에서 준비하는 산화티타늄 분산액의 농도는, 바람직하게는 1질량% 이상 35질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이상 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상 25질량% 이하이다. 산화티타늄 분산액의 농도가 1질량%보다 낮으면, 제조 효율이 좋지 않은 경우가 있고, 산화티타늄 분산액의 농도가 35질량%보다 높으면, pH나 온도 등의 조건에 따라서는 겔화하기 쉬워지는 경우가 있다. 여기에서 말하는 농도란, 산화티타늄 분산액 전체(분산질 및 분산매의 질량의 총합) 중에 포함되는 분산질의 질량 비율을 100분율로 나타낸 것이다. 농도는, 산화티타늄 분산액의 일정량을 칭량하여, 분산매를 강제 건조했을 때의 질량 변화로부터 구할 수 있다.

[0091] 코어 셸 구조를 갖는 산화티타늄 분산액

[0092] 본 발명에서 사용하는 산화티타늄 분산액으로서는, 특히 상술한 금속 원소의 산화물 1종 단독 또는 2종 이상과

산화티타늄을 복합한 것을 핵으로 하고, 이 핵의 외측에 상술한 금속 원소의 산화물 1종 단독 또는 2종 이상을 복합한 것의 외각을 갖는 코어 셸형 미립자를 함유하는 코어 셸 구조를 갖는 산화티타늄의 분산액을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 코어 셸형 미립자 함유 산화티타늄의 분산액으로서는, 산화티타늄-산화주석-산화망간 복합 산화물(주석을 고용한 산화티타늄 미립자)을 핵으로 하고, 이 핵의 외측에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셸형 미립자를 포함하는 산화티타늄 분산액 등을 들 수 있다. 이하에, 본 발명에서 사용되는 코어 셸형 미립자(코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체) 산화티타늄 분산액에 대하여 상세하게 설명한다.

- [0093] 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체(미립자) 콜로이드 용액
- [0094] 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액은, 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자를 핵으로 하고, 해당 핵의 외측에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체를 물 등의 수성 분산매 중에 분산시킨 것이다.
- [0095] 여기서, 산화티타늄에는, 통상 루틸형, 아나타제형, 브루카이트형의 3개가 있는데, 본 발명에서는 광촉매 활성이 낮고, 자외선 흡수 능력이 우수한 정방정계 루틸형의 산화티타늄을 주석 및 망간의 고용매(固溶媒)로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 고용질로서의 망간 성분은, 망간염으로부터 유도되는 것이면 되고, 산화망간, 황화망간 등의 망간 칼코게나이드를 들 수 있고, 산화망간인 것이 바람직하다. 망간염으로서는 불화망간, 염화망간, 브롬화망간, 요오드화망간 등의 망간 할로겐화물, 시안화망간, 이소티오시안화망간 등의 망간 유사할로겐화물, 질산망간, 황산망간, 인산망간 등의 망간 무기산염 등을 사용할 수 있는데, 안정성과 입수의 용이함 면에서 염화망간을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 망간염에서의 망간은 2가 내지 7가의 원자가인 것에서 선택할 수 있는데, 2가의 망간을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0097] 고용질로서의 주석 성분은, 주석염으로부터 유도되는 것이면 되고, 산화주석, 황화주석 등의 주석 칼코게나이드를 후보로서 들 수 있고, 산화주석인 것이 바람직하다. 주석염으로서는 불화주석, 염화주석, 브롬화주석, 요오드화주석 등의 주석 할로겐화물, 또는 시안화주석, 이소티오시안화주석 등의 주석 유사할로겐화물, 또는 질산주석, 황산주석, 인산주석 등의 주석 무기산염 등을 사용할 수 있지만, 안정성과 입수의 용이함 면에서 염화주석을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 주석염에서의 주석은 2가 내지 4가의 원자가인 것에서 선택할 수 있지만, 4가의 주석을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 각각 상술한 고용량이 되도록 사용된다. 또한, 수성 분산매, 염기성 물질도 각각 상술한 것이 상술한 배합이 되도록 사용된다.
- [0098] 주석 및 망간을 정방정계 산화티타늄에 고용시키는 경우, 주석 성분의 고용량이 티타늄과의 몰비(Ti/Sn)로 10 내지 1,000, 보다 바람직하게는 20 내지 200이며, 망간 성분의 고용량이 티타늄과의 몰비(Ti/Mn)로 10 내지 1,000, 보다 바람직하게는 20 내지 200이다. 주석 성분, 망간 성분의 고용량이 티타늄과의 몰비(Ti/Sn), (Ti/Mn)로 10보다 적을 때, 주석 및 망간에서 유래되는 가시 영역의 광흡수가 현저해지고, 한편 1,000을 초과하면, 광촉매 활성이 충분히 실효되지 않아, 결정계도 가시 흡수능이 작은 아나타제형이 되는 경우가 있다.
- [0099] 주석 성분 및 망간 성분의 고용 양식은, 치환형이거나 침입형이어도 된다. 여기에서 말하는 치환형이란, 산화티타늄의 티타늄(IV) 이온의 사이트에 주석 및 망간이 치환되어 형성되는 고용 양식의 것이며, 침입형이란, 산화티타늄의 결정 격자간에 주석 및 망간이 존재함으로써 형성되는 고용 양식의 것이다. 침입형에서는, 착색의 원인이 되는 F 중심이 형성되기 쉽고, 또한 금속 이온 주위의 대칭성이 나쁘기 때문에 금속 이온에서의 진동 전자 천이의 프랭크-콘돈 인자도 증대하여, 가시광을 흡수하기 쉬워진다. 그로 인해, 치환형인 것이 바람직하다.
- [0100] 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자의 핵 외측에 형성되는 산화규소의 외각은 산화규소를 주성분으로 하고, 주석이나 알루미늄 등 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 되고, 어떠한 방법으로 형성시킨 것인 상관없다. 예를 들어, 해당 산화규소의 외각은, 테트라알콕시실란의 가수분해 축합에 의해 형성할 수 있다. 테트라알콕시실란으로서는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라(n-프로폭시)실란, 테트라(i-프로폭시)실란, 테트라(n-부톡시)실란 등의 통상 입수 가능한 것을 사용하면 되는데, 반응성과 안전성의 관점에서 테트라에톡시실란을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 것으로서, 예를 들어 시판되는 「KBE-04」(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조)를 사용할 수 있다. 또한, 테트라알콕시실란의 가수분해 축합은 수중에서 행하면 되고, 암모니아, 알루미늄염, 유기 알루미늄, 주석염, 유기 주석 등의 축합 촉매를 적절히 사용하면 되는데, 암모니아는 해당 핵 미립자의 분산제로서의 작용도 겸비하고 있기 때문에 특히 바람직하다.
- [0101] 이러한 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자를 핵으로 하고, 해당 핵의 외측에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 전체에 대한 외각의 산화규소 비율은 20 내지 50질량%, 바람직

하계는 25 내지 45질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 40질량%인 것이 좋다. 20질량%보다 적을 때, 외각의 형성이 불충분해지는 경우가 있고, 한편 50질량%를 초과하면, 해당 입자의 응집을 촉진해서 분산액이 불투명하게 되는 경우가 있다.

[0102] 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체에 있어서, 레이저광을 사용한 동적 광산란법으로 측정된 핵이 되는 주식 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자의 체적 기준의 50% 누적 분포 직경(D<sub>50</sub>)은 30nm 이하, 보다 바람직하게는 20nm 이하이고, 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체의 체적 기준의 50% 누적 분포 직경(D<sub>50</sub>)은 50nm 이하이고, 보다 바람직하게는 30nm 이하이다. 상기 핵 미립자 및 코어 셸형 고용체의 D<sub>50</sub>값이 상기 상한값을 초과할 때, 분산액이 불투명해지는 경우가 있다. 또한, 특별히 한정되지 않지만, 통상 상기 핵 미립자의 D<sub>50</sub>의 하한값은 5nm 이상, 코어 셸형 고용체의 D<sub>50</sub> 하한값은 6nm 이상이다. 또한, 이러한 체적 기준의 50% 누적 분포 직경(D<sub>50</sub>, 이하 「평균 입자 직경」이라고도 함)을 측정하는 장치로서는, 예를 들어 나노트랙 UPA-EX150(닛키소(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0103] 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체를 분산시키는 수성 분산매로서는, 물 및 물과 임의의 비율로 혼합되는 친수성 유기 용매와의 혼합 용매를 들 수 있다. 물로서는, 예를 들어 탈이온수(이온 교환수), 증류수, 순수 등이 바람직하다. 친수성 유기 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올이 바람직하다. 이 경우, 친수성 유기 용매의 혼합 비율은, 수성 분산매 중 0 내지 30질량%인 것이 바람직하다. 30질량%를 초과하면, 공정 (ii)에서 물과 완전히는 상용하지 않는 알코올의 상용화제로서 작용하는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다. 그 중에서도, 생산성, 비용 등의 점에서 탈이온수, 순수가 가장 바람직하다.

[0104] 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체와 수성 분산매로부터 형성되는 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액에 있어서, 상기 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체의 농도는 0.1질량% 이상 10질량% 미만 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 3질량%이다. 또한, 이 수성 분산매 중에는, 후술하는 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체의 제조 과정에서 사용된 염기성 물질(분산제) 등을 포함하고 있는 것을 허용한다. 특히, 염기성 물질은 pH 조정제, 분산제로서의 성질을 겸비하고 있으므로, 상기 수성 분산매와 함께 적당한 농도의 수용액으로 하여 사용해도 된다. 단, 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액에는 암모니아, 알칼리 금속의 수산화물, 인산 화합물, 인산 수소 화합물, 탄산 화합물 및 탄산 수소 화합물 이외의 분산제(염기성 물질)를 함유하고 있지 않은 것이 바람직하다. 이것은, 상기 염기성 물질을 함유시켜 됨으로써, 종래 산화티타늄 미립자의 분산제로서 사용하지 않을 수 없었던 고분자 분산제를 굳이 사용할 필요가 없어지고, 따라서 해당 고분자 분산제를 포함하는 산화티타늄 미립자 분산제를 코팅체에 적용했을 때에 생성되어 있던 도막(경화막)의 내찰상성 및 기재와의 밀착성에 관한 저해를 피할 수 있기 때문이다.

[0105] 이러한 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 수분산액에서의 염기성 물질(분산제)로서는, 예를 들어 암모니아, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 인산2수소1리튬, 인산2수소1나트륨, 인산2수소1칼륨, 인산2수소1세슘, 인산수소2리튬, 인산수소2나트륨, 인산수소2칼륨, 인산수소2세슘, 인산3리튬, 인산3나트륨, 인산3칼륨, 인산3세슘, 탄산수소리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소세슘, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘 등을 들 수 있고, 특히, 암모니아 및 수산화나트륨이 바람직하다.

[0106] 이와 같은 구성의 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액은 높은 투명성을 갖고, 예를 들어 1질량% 농도의 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액이 채워진 광로 길이 1mm의 석영 셀을 통과하는 550nm 파장의 광 투과율이 통상 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상이다. 또한, 이러한 투과율은, 자외 가시 투과 스펙트럼을 측정함으로써 용이하게 구할 수 있다.

[0107] 특히, 이하에 설명하는 주식 및 망간을 고용한 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액의 제조 방법에 의한 것은, 해당 고용체를 얻을 때에, 제조 공정 중에서 분쇄나 분급 등의 기계적 단위 조작을 거치지 않았음에도 불구하고, 상기의 특정한 누적 입도 분포 직경으로 할 수 있으므로, 생산 효율이 매우 높을 뿐만 아니라, 상기 높은 투명성을 확보할 수 있다.

[0108] 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액의 제조 방법

[0109] 상술한 구성을 갖는 주식 및 망간을 고용한 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 수분산액의 제조 방법은, 다음의 공정 (가), (나)를 포함한다.

[0110] 공정 (가)

- [0111] 이 공정에서는, 우선 주석 성분 및 망간 성분이 정방정계 산화티타늄에 고용되어 있는 정방정계 산화티타늄 고용체 미립자의 수분산체를 준비한다. 이 수분산체를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 원료가 되는 티타늄 화합물, 주석 화합물, 망간 화합물, 염기성 물질 및 과산화수소를 수성 분산매 중에서 반응시켜서, 일단 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산 용액을 얻은 후, 이것을 수열 처리하여 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자 분산액을 얻는 방법이 바람직하다.
- [0112] 이전 단계의 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산 용액을 얻을 때까지의 반응은, 수성 분산매 중의 원료 티타늄 화합물에 염기성 물질을 첨가하여 수산화티타늄으로 하고, 함유하는 불순물 이온을 제거하고, 과산화수소를 첨가하여 피옥소티타늄산으로 한 후에 주석 화합물 및 망간 화합물을 첨가하여, 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산 용액으로 하는 방법이나, 수성 분산매 중의 원료 티타늄 화합물에 주석 화합물 및 망간 화합물을 첨가한 후에 염기성 물질을 첨가하여 주석 및 망간을 함유한 수산화티타늄으로 하고, 함유하는 불순물 이온을 제거하고, 과산화수소를 첨가하여 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산 용액으로 하는 방법이어도 된다.
- [0113] 여기서, 원료인 티타늄 화합물로서는, 예를 들어 티타늄의 염산염, 질산염, 황산염 등의 무기산염, 포름산, 시트르산, 옥살산, 락트산, 글리콜산 등의 유기산염, 이들의 수용액에 알칼리를 첨가하여 가수분해함으로써 석출시킨 수산화티타늄 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0114] 주석 화합물로서는, 주석염으로부터 유도되는 것이면 되고, 산화주석, 황화주석 등의 주석 칼코게나이드를 후보로서 들 수 있으며, 산화주석인 것이 바람직하다. 주석염으로서는 불화주석, 염화주석, 브롬화주석, 요오드화주석 등의 주석 할로겐화물, 또는 시안화주석, 이소시안화주석 등의 주석 유사할로겐화물, 또는 질산주석, 황산주석, 인산주석 등의 주석 무기산염 등을 사용할 수 있지만, 안정성과 입수의 용이함 면에서 염화주석을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 주석염에서의 주석은 2가 내지 4가의 원자가인 것에서 선택할 수 있는데, 4가의 주석을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 각각 상술한 고용량이 되도록 사용된다. 또한, 수성 분산매, 염기성 물질도, 각각 상술한 것이 상술한 배합이 되도록 사용된다.
- [0115] 망간 화합물로서는, 망간염으로부터 유도되는 것이면 되고, 산화망간, 황화망간 등의 망간 칼코게나이드를 들 수 있으며, 산화망간인 것이 바람직하다. 망간염으로서는 불화망간, 염화망간, 브롬화망간, 요오드화망간 등의 망간 할로겐화물, 시안화망간, 이소티오시안화망간 등의 망간 유사할로겐화물, 질산망간, 황산망간, 인산망간 등의 망간 무기산염 등을 사용할 수 있지만, 안정성과 입수의 용이함 면에서 염화망간을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 망간염에서의 망간은 2가 내지 7가의 원자가인 것에서 선택할 수 있지만, 2가의 망간을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0116] 과산화수소는, 상기 원료 티타늄 화합물 또는 수산화티타늄을 피옥소티타늄, 즉 Ti-O-O-Ti 결합을 포함하는 산화티타늄계 화합물로 변환시키기 위한 것이고, 통상 과산화수소수의 형태로 사용된다. 과산화수소의 첨가량은 티타늄, 주석 및 망간의 합계 몰수의 1.5 내지 5배 몰로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 과산화수소를 첨가하여 원료 티타늄 화합물 또는 수산화티타늄을 피옥소티타늄산으로 하는 반응에서의 반응 온도는 5 내지 60℃로 하는 것이 바람직하고, 반응 시간은 30분 내지 24시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0117] 이렇게 하여 얻어지는 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산 용액은, pH 조정 등을 위해, 염기성 물질 또는 산성 물질을 포함하고 있어도 된다. 여기에서 말하는 염기성 물질로서는, 예를 들어 암모니아 등을 들 수 있고, 산성 물질로서는, 예를 들어 황산, 질산, 염산, 탄산, 인산, 과산화수소 등의 무기산 및 포름산, 시트르산, 옥살산, 락트산, 글리콜산 등의 유기산을 들 수 있다. 이 경우, 얻어진 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산 용액의 pH는 1 내지 7, 특히 4 내지 7인 것이 취급의 안전성 면에서 바람직하다.
- [0118] 계속해서, 이후 단계의 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자 콜로이드 용액을 얻을 때까지의 반응은, 상기 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산 용액을 압력 0.01 내지 4.5MPa, 바람직하게는 0.15 내지 4.5MPa, 온도 80 내지 250℃, 바람직하게는 120 내지 250℃, 반응 시간 1분 내지 24시간의 조건 하에서의 수열 반응에 제공된다. 그 결과, 주석 및 망간을 함유한 피옥소티타늄산은 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자로 변환되어 간다.
- [0119] 본 발명에서는, 이렇게 하여 얻어지는 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자 분산액에, 1가 알코올, 암모니아 및 테트라에톡시실란 등의 테트라알콕시실란을 배합한다.
- [0120] 1가 알코올로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알코올 및 이들의 임의의 혼합물이 사용되고, 특히 바람직하게는 에탄올이 사용된다. 이러한 1가 알코올의 배합량은, 상기 산화티타늄 미립자 분산액 100질량부에 대하여 100질량부 이하, 바람직하게는 30질량부 이하로 사용된다. 특히, 1가 알코올의 배합량을 변경함으로써,

다음 공정에서, 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자를 포함하는 핵의 외층에 형성하는 산화규소의 외각의 두께를 제어하는 것이 가능해진다. 일반적으로, 1가 알코올의 배합량을 증가시키면, 테트라알콕시실란 등의 규소 반응제의 반응계에 대한 용해도가 증대되는 한편, 산화티타늄의 분산 상태에는 악영향을 주지 않으므로, 해당 외각의 두께는 두꺼워진다. 즉, 다음 공정에서 얻어지는 주석 및 망간을 고용한 코어 셀형 정방정계 산화티타늄 고용체 수분산액은, 제조 공정 중에서 분쇄나 분급 등의 기계적 단위 조작을 거치지 않았음에도 불구하고, 상기 특정한 누적 입도 분포 직경의 범위로 할 수 있어, 가시부에서의 투명성을 부여할 수 있다. 1가 알코올의 배합량은 30질량부 이하인 것이 바람직하는데, 그 이상의 알코올을 함유하는 경우에도, 농축 공정에서 알코올을 선택적으로 제거하는 것도 가능하기 때문에, 적절히 필요한 조작을 추가할 수 있다. 또한, 1가 알코올의 배합량 하한은 5질량부 이상, 특히 10질량부 이상인 것이 바람직하다.

[0121] 암모니아는 암모니아수이며, 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자 분산액 중에 암모니아 가스를 불어 넣음으로써 암모니아수의 첨가를 대신해도 되고, 또한 해당 분산액 내에서 암모니아를 발생할 수 있는 반응제를 첨가함으로써 암모니아수의 첨가를 대신해도 된다. 암모니아수의 농도는 특별히 한정되는 것은 아니며, 시판되고 있는 어떤 암모니아수를 사용하든 상관없다. 본 발명의 공정에서는, 예를 들어 28질량%의 진한 암모니아수를 사용하여, 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자 분산액의 pH를 9 내지 12, 보다 바람직하게는 9.5 내지 11.5가 되는 양까지 암모니아수를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0122] 테트라알콕시실란으로서, 상술한 것을 사용할 수 있지만, 테트라에톡시실란이 바람직하다. 테트라에톡시실란에는, 그 자체 외에, 테트라에톡시실란의 (부분)가수분해물도 사용할 수 있다. 이러한 테트라에톡시실란 또는 테트라에톡시실란의 (부분)가수분해물로서, 시판되고 있는 어떤 것이든 상관없으며, 예를 들어 제품명 「KBE-04」(테트라에톡시실란: 신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조), 제품명 「실리케이트 35」, 「실리케이트 45」(테트라에톡시실란의 부분 가수분해 축합물: 다마 가가꾸 고교(주) 제조), 제품명 「ESI40」, 「ESI48」(테트라에톡시실란의 부분 가수분해 축합물: 콜코트(주) 제조) 등을 사용해도 된다. 이들 테트라에톡시실란 등은 1종을 사용하거나, 복수 종을 사용해도 된다.

[0123] 테트라알콕시실란의 배합량은, 가수분해 후의 산화규소를 함유하는 산화티타늄에 대하여 20 내지 50질량%, 바람직하게는 25 내지 45질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 40질량%가 되도록 사용한다. 20질량%보다 적을 때 외각의 형성이 불충분해지고, 50질량%보다 많을 때 해당 입자의 응집을 촉진하여, 분산액이 불투명해지는 경우가 있다.

[0124] 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자 분산액에 1가 알코올, 암모니아 및 테트라에톡시실란 등의 테트라알콕시실란을 가하여 혼합하는 방법은, 어떤 방법으로 실시해도 되며, 예를 들어 자기 교반, 기계 교반, 진탕 교반 등을 사용할 수 있다.

[0125] 공정 (나)

[0126] 여기에서는, 상기 공정 (가)에서 얻어진 혼합물을 급속 가열함으로써, 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자를 핵으로 하고, 해당 핵의 외층에 산화규소의 외각을 갖는 코어 셀형 정방정계 산화티타늄 고용체의 미립자를 형성시킨다.

[0127] 공정 (가)에서 얻어진 혼합물을 급속 가열하는 방법은 기존의 어떤 것이든 상관없으며, 마이크로파에 의한 가열, 높은 열교환 효율을 달성할 수 있는 마이크로 리액터, 및 큰 열용량을 가진 외부 열원과의 열교환 등을 사용할 수 있다. 특히, 마이크로파를 사용한 가열 방법은, 균일하면서도 또한 급속하게 가열할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 마이크로파를 조사하여 가열하는 공정은 회분 공정이나 연속 공정이어도 된다.

[0128] 급속 가열법은, 실온으로부터 분산매의 비점 바로 아래(통상, 10 내지 80℃ 정도)에 도달할 때까지의 시간이 10분 이내인 것이 바람직하다. 이것은, 10분을 초과하는 가열 방법일 때, 해당 입자가 응집하게 되어, 바람직하지 않기 때문이다.

[0129] 이러한 급속 가열법에 마이크로파 가열을 사용할 때는, 예를 들어 그의 주파수를 300MHz 내지 3THz인 전자파 중에서 적절히 선택할 수 있다. 일본 국내에서는, 전파법에 의해 통상 사용 가능한 마이크로파 주파수 대역이 2.45GHz, 5.8GHz, 24GHz 등으로 정해져 있지만, 그 중에서도 2.45GHz는 민간용으로도 많이 사용되고 있으며, 이 주파수의 발전용 마그네트론은 설비 가격상 유리하다. 그러나, 이 기준은 특정한 나라나 지역의 법률이나 경제 상황에 의존한 것이며, 기술적으로는 주파수를 한정하는 것이 아니다. 마이크로파의 출력은 100W 내지 24kW, 바람직하게는 100W 내지 20kW의 정격을 갖는 한, 시판되고 있는 어떤 장치를 사용해도 된다. 예를 들어,  $\mu$ 리액터엑스(ReactorEx)(시코쿠 계측 공업(주) 제조), 어드밴서(Advancer)(바이오타지(주) 제조) 등을 사용할 수

있다.

- [0130] 마이크로파 가열일 때, 가열에 필요한 시간을 10분 이내로 하기 위해서는, 마이크로파의 출력을 조절하거나, 회분 반응인 경우에는 반응역량을, 연속 반응인 경우에는 반응 유량을 적절히 조절하여 행할 수 있다.
- [0131] 이와 같이 하여 얻어진 주석 및 망간을 고용한 코어 셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 콜로이드 용액은, 본 발명의 오르가노졸 제조에 적절하게 사용할 수 있다.
- [0132] 무기 산화물 콜로이드 수분산액의 고형분 농도는, 바람직하게는 1질량% 이상 30질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 5질량% 이상 25질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상 20질량% 이하이다. 1질량% 미만이면, 오르가노졸 제조에 있어서의 산업상의 효율면에서 바람직하지 않은 경우가 있고, 30질량%를 초과하면, 콜로이드 용액이 유동성을 상실해서 겔화하는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0133] 무기 산화물 콜로이드 용액의 액성은, 바람직하게는 pH가 2 이상 12 이하이고, 보다 바람직하게는 pH가 3 이상 11 이하이고, 더욱 바람직하게는 4 이상 10 이하이다. pH가 2보다 작거나 또는 12보다 크면, 콜로이드 용액이 유동성을 상실해서 겔화하는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0134] 공정 (i)
- [0135] 공정 (ii)는, 물과 완전히는 상용하지 않고 2상계를 형성하는 알코올을 첨가하는 공정이다. 통상의 조건에서는, 여기에서 첨가하는 알코올은 무기 산화물 콜로이드 수분산액과는 혼합되지 않고, 또한 분산액 중의 무기 산화물 분산질이 해당 알코올 중으로 이행하지 않는다.
- [0136] 공정 (ii)에서 첨가하는 알코올은 탄소수 4 이상 8 이하의, 방향족 기를 가질 수도 있는 직쇄상, 분지쇄상 또는 환상의 1가 알코올 및 탄소수 3 이상 8 이하의 불소 원자로 (부분)치환된 1가 알코올로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 탄소수가 2 이하인 알코올은 통상의 조건에서는, 물과 임의로 혼합하기 때문에 본 공정에서 사용할 수가 없다. 또한 탄소수가 8보다 커지면, 과라핀으로서의 성질이 강해져, 본 공정에서의 적용이 곤란한 경우가 있다. 탄소수 4 이상 8 이하의 방향족 기를 가질 수도 있는 직쇄상, 분지쇄상 또는 환상의 1가 알코올인 것이 보다 바람직하다. 불소 원자로의 치환은, 전체 치환(퍼플루오로알킬)형 및 부분 치환 중 어느 것이어도 된다. 장쇄 알킬기에서 전체 치환형의 알코올은 고가가 되기 때문에, 치환수는 원가에 따라서 조정 가능하다. 알코올의 가수가 2보다 커지면, 수용성이 강해지는 경향이 있고, 또한 증점되어 취급이 곤란해지는 경우도 있다.
- [0137] 공정 (ii)에서 첨가하는 알코올의 구체예로서는 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 네오펜틸알코올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, tert-헥실알코올, 시클로헥산올 등의 직쇄·분지쇄·환상 알코올류, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 벤질알코올 등의 방향족 함유 알코올류, 헵타플루오로프로판-1-올, 헵타플루오로프로판-2-올, 3,3,4,4,4-펜타플루오로부탄-1-올, 노나플루오로부탄-1-올, 노나플루오로부탄-2-올 등의 불소 원자로 (부분)치환된 직쇄·환상 알코올류를 들 수 있다.
- [0138] 공정 (ii)에서 첨가하는 알코올의 20℃에서의 물에 대한 용해도는, 1(알코올 1g/물 100g) 이상 30(알코올 30g/물 100g) 이하인 것이 바람직하고, 5 이상 28 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 이상 26 이하인 것이 더욱 바람직하다. 1보다 작으면 본 발명의 효과를 발휘할 수 없는 경우가 있고, 30을 초과하면, 공정 (i)에서 사용한 물과 임의로 혼합하는 알코올의 작용에 의해, 완전 상용하는 경우가 있다.
- [0139] 공정 (ii)에서 첨가하는 알코올의 물에 대한 용해도는, 통상법에 따라서 측정하는 것이 가능하다. 예를 들어, 20℃에서 해당 알코올을 뷰렛으로 넣고, 순수 100g이 들어있는 코니칼 비이커 중에 대해서도 잘 교반하면서 적한다. 해당 알코올을 용해할 수 없어 2상계를 형성한 시점에서 적하를 종료한다. 그때의 중량 증가량이, 물 100g에 대한 해당 알코올의 용해도이다.
- [0140] 공정 (ii)에서 첨가하는 알코올의 첨가량은, 공정 (i)에서 사용한 무기 산화물 콜로이드 수분산액의 물 성분에 대하여 바람직하게는 10질량% 이상 1,000질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이상 500질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상 300질량% 이하이다. 첨가량이 10질량%보다 적으면, 추출 효율이 높지 않은 경우가 있고, 첨가량이 1,000질량%보다 많아지면, 유기 용매를 대량으로 사용함으로 인한 산업상 및 환경상의 문제가 있기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0141] 공정 (iii)

- [0142] 공정 (iii)은, 하기 일반식 (I)로 나타내는 실란 화합물 및/또는 동일 실란 화합물의 (부분)가수분해 축합물을 첨가하는 공정이다.
- [0143]  $R^1Si(OR^2)_3(I)$
- [0144] (식 (I) 중에서,  $R^1$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^2$ 는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)
- [0145] 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 구체예로서는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, (메트)아크틸로일옥시메틸트리메톡시실란, (메트)아크틸로일옥시메틸트리에톡시실란, (메트)아크틸로일옥시에틸트리메톡시실란, (메트)아크틸로일옥시에틸트리에톡시실란, (메트)아크틸로일옥시프로필트리메톡시실란, (메트)아크틸로일옥시프로필트리에톡시실란, (메트)아크틸로일옥시옥틸트리메톡시실란, (메트)아크틸로일옥시옥틸트리에톡시실란 등의 (메트)아크틸로일옥시기로 치환 가능한 탄소기를 갖는 실란 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물은, 합성하거나 시판되고 있는 것을 사용해도 된다. 시판품으로는, 메틸트리메톡시실란으로서 신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조의 「KBM-13」, 프로필트리메톡시실란으로서 「KBM-3033」, 아크틸로일옥시프로필트리메톡시실란으로서 「KBM-5103」, 메타아크틸로일옥시프로필트리메톡시실란으로서 「KBM-503」 등을 사용할 수 있다.
- [0146] 공정 (iii)에서 첨가하는 실란의 첨가량은, 공정 (i)에서의 무기 산화물 콜로이드 수분산액의 고형분에 대하여 바람직하게는 11질량% 이상 200질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 15질량% 이상 150질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상 100질량% 이하이다. 첨가량이 200질량%보다 많으면, 오르가노졸 중에서의 유효 성분인 무기 산화물의 비율이 상대적으로 저하되는 경우가 있다. 첨가량이 11질량%보다 적으면, 유기 용매 중에서의 무기 산화물 미립자의 분산 안정성을 확보하기 어려워지는 경우가 있다.
- [0147] 공정 (iii)에서의 실란의 첨가 방법은 액중 적하, 액외 적하, 포션 첨가 등을 실시할 수 있고, 액중 적하인 것이 바람직하다.
- [0148] 공정 (iii)에서의 실란 첨가시의 액온은, 바람직하게는 0℃ 이상 45℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 5℃ 이상 40℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 10℃ 이상 35℃ 이하이다. 액온이 0℃보다 낮아지면, 무기 산화물 콜로이드 수분산액이 동결에 의한 상태 변화를 거쳐서 변질될 가능성이 있다. 액온이 45℃보다 높아지면, 첨가한 실란이 예기하지 못한 가수분해 축합 반응을 일으키는 경우가 있다.
- [0149] 공정 (iv)
- [0150] 공정 (iv)는 마이크로파를 조사하는 공정이다. 마이크로파 조사는, 그의 주파수를 300MHz 내지 3THz의 전자파 중에서 적절히 선택할 수 있다. 일본 국내에서는, 전파법에 의해 통상 사용 가능한 마이크로파 주파수 대역이 2.45GHz, 5.8GHz, 24GHz 등으로 정해져 있지만, 그 중에서도 2.45GHz는 민간용으로도 많이 사용되고 있으며, 이 주파수의 발전용 마그네트론은 설비 가격상 유리하다. 그러나, 이 기준은 특정한 나라나 지역의 법률이나 경제 상황에 의존한 것이며, 기술적으로는 주파수를 한정하는 것이 아니다. 마이크로파의 출력은 100W 내지 24kW, 바람직하게는 100W 내지 20kW의 정격을 갖는 한, 시판되고 있는 어떤 장치를 사용해도 상관없다. 예를 들어,  $\mu$  리액터엑스(시코쿠계측공업(주) 제조), 어드벤처(바이오타지(주) 제조) 등을 사용할 수 있다.
- [0151] 마이크로파 조사는 결과적으로 반응액의 온도 상승을 초래한다. 마이크로파 조사 후의 온도 범위는, 바람직하게는 10℃ 이상 150℃ 이하, 보다 바람직하게는 60℃ 이상 100℃ 이하, 더욱 바람직하게는 80℃ 이상 90℃ 이하이다. 마이크로파 조사 후의 온도가 10℃보다 낮으면 반응에 시간을 필요로 하는 경우가 있고, 또한 마이크로파 조사 후의 온도가 150℃보다 높으면, 무기 산화물 콜로이드 수분산액의 용매가 비등하여 반응계를 다루기 어려워지는 경우가 있다. 또한 마이크로파와 마찬가지로의 효과를 부여하는 반응 방법을 사용함으로써, 마이크로파 조사를 대신할 수도 있다. 마이크로파 조사를 대신할 수 있는 방법으로서, 마이크로 리액터의 이용, 전자기 유도 가열, 큰 열용량을 갖는 열매와의 순간적인 접촉법 등을 예시할 수 있다.
- [0152] 마이크로파를 조사하는 시간은, 바람직하게는 60초 이상 3,600초 이내, 보다 바람직하게는 120초 이상 1,800초 이내, 더욱 바람직하게는 180초 이상 900초 이내이다. 시간이 60초보다 짧으면 공정 (iii)에서 첨가한 실란과 무기 산화물 미립자의 표면 수산기의 반응이 불충분해지는 경우가 있고, 3,600초보다 길면 산업 효율상 바람직하지 않은 경우가 있다. 반응 시간은 이들 범위에 들어가도록 기타 반응 조건(pH·농도)을 조정함으로써 실시하는 것이 가능하다.

[0153] 공정 (iv)에서는, 또한 교반하면서 마이크로파를 조사하는 것을 특징으로 하고 있다. 교반은 기계 교반, 자기 교반, 진탕 교반 등을 사용할 수 있다. 교반함으로써, 공정 (ii)에서 첨가한 소수성 알코올과 무기 산화물 수성 분산액이 현탁하고, 마이크로파에 의해 표면 처리된 미립자가 효율적으로 소수성 알코올로 이행할 수 있다. 교반은 난류 교반인 것이 바람직하다. 교반의 정도는 계의 레이놀즈 수를 계산함으로써 어림잡을 수 있다. 교반 레이놀즈 수는, 바람직하게는 3,000 이상 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 5,000 이상 500,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이상 200,000 이하이다. 3,000보다 작으면, 층류 교반이 되어 효율적인 현탁이 곤란한 경우가 있고, 1,000,000보다 크면 교반에 필요한 에너지가 불필요하게 커짐으로써 산업 효율상의 관점에서 바람직하지 않은 경우가 있다. 또한, 상기 레이놀즈수(Re)는 수식 (1)로부터 구할 수 있다. 수식 (1)에서  $\rho$ 는 밀도( $\text{kg/m}^3$ ),  $n$ 은 회전수(rps),  $d$ 는 교반자 길이(m),  $\mu$ 은 점도( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )를 각각 나타낸다.

[0154] 
$$\text{Re} = \rho \cdot n \cdot d^2 / \mu$$
 수식 (1)

[0155] 본 발명에서 다루는 산화티타늄 분산액은  $\rho$ 가 900 내지 2000( $\text{kg/m}^3$ ), 바람직하게는 1000 내지 1500( $\text{kg/m}^3$ ),  $\mu$ 는 0.001 내지 0.05( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ), 바람직하게는 0.002 내지 0.01( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )이다. 예를 들어, 5(cm)의 자기 회전자를 700(rpm)으로  $\rho$ 이 1000( $\text{kg/m}^3$ ),  $\mu$ 가 0.002( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )인 산화티타늄 분산액을 회전했을 경우의 Re는 약 15,000이다.  $n$ 과  $d$ 를 적절히 선택함으로써 상기 원하는 Re의 범위가 되도록 조절할 수 있다.

[0156] 또한, 교반에는, 방해판을 설치한 반응기를 사용함으로써 인한 교반 효율의 향상 방법을 실시해도 된다.

[0157] 공정 (v)

[0158] 공정 (v)는 유기 용매를 첨가하는 공정이다. 이 공정의 실시는, 바람직하게는 0°C 이상 45°C 이하, 보다 바람직하게는 5°C 이상 40°C 이하, 더욱 바람직하게는 10°C 이상 30°C 이하의 온도에서 행한다. 온도가 0°C보다 낮으면, 무기 산화물 콜로이드 수분산액 유래의 물 성분이 동결하여 변질될 가능성이 있고, 또한, 온도가 45°C보다 높으면, VOC(휘발성 유기 화합물)가 대기 환경 및 작업 환경에 방출되기 쉬워져, 안전상 및 노동 환경 위생상 바람직하지 않은 경우도 있다.

[0159] 공정 (v)에서 첨가되는 유기 용매는, 탄소수 5 이상 30 이하의 탄화수소 화합물, 알코올 화합물, 에테르 화합물, 에스테르 화합물, 케톤 화합물 및 아마이드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.

[0160] 이러한 유기 용매의 구체예로서는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 펜타데칸, 헥사데칸, 헵타데칸, 옥타데칸, 노나데칸, 이코산, 에이코산, 도코산, 트리이코산, 테트라이코산, 펜타이코산, 헥사이코산, 헵타이코산, 옥타이코산, 노나이코산, 트리아콘탄, 벤젠, 톨루엔, *o*-크실렌, *m*-크실렌, *p*-크실렌 및 이들을 포함하는 혼합물인 석유 에테르, 케로신, 리그로인, 누졸 등의 탄소수 5 이상 30 이하의 탄화수소 화합물; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 시클로펜탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜,  $\beta$ -티아디글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세린 등의 단가 및 다가 알코올류; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 부틸렌글리콜모노메틸에테르, 부틸렌글리콜모노에틸에테르, 부틸렌글리콜모노프로필에테르, 부틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에테르류; 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산부틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 부티르산부틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산부틸, 옥살산디메틸, 옥살산디에틸, 옥살산디프로필, 옥살산디부틸, 말론산디메틸, 말론산디에틸, 말론산디프로필, 말론산디부틸, 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디프로피오네이트, 에틸렌글리콜디부티레이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디프로피오네이트, 프로필렌글리콜디부티레이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 부틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 부틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 에스테르류; 아세톤, 다이아세톤알코올, 디에틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸노르말부틸케톤, 디부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논 등의 케톤류; 디메틸포름아מיד, 디메틸아세트아מיד, 테트라아세틸에틸렌디아미드, 테트라아세틸헥사메틸렌테트라미드, N,N-디메틸헥사메틸렌디아민디아세테이트 등의 아마이드류를 각각 들 수 있다.

- [0161] 공정 (v)에서 첨가하는 유기 용매의 양은, 공정 (i)에서 사용한 무기 산화물 콜로이드 수분산액의 물 성분에 대하여 바람직하게는 50질량% 이상 1,000질량% 이하, 보다 바람직하게는 100질량% 이상 500질량% 이하, 더욱 바람직하게는 120질량% 이상 300질량% 이하이다. 첨가량이 50질량%보다 적으면, 다음 공정 (vi)에서 물을 충분히 제거할 수 없는 경우가 있고, 첨가량이 1,000질량%보다 많아지면, 유기 용매를 대량으로 사용함으로써 인한 산업상 및 환경상의 문제가 있기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0162] 공정 (v)에서는, 유기 용매의 첨가에 의해 표면 처리된 무기 산화물 미립자를 균일하게 유기 용매상에 분산시킬 수 있다. 공정 (v)에서 용매를 첨가함으로써, 계가 균일상 및 2상 중 어느 것을 형성해도 된다. 2상을 형성한 경우에는 유기층을 분액에 의해 분취할 수도 있다.
- [0163] 공정 (vi)
- [0164] 공정 (vi)은 물을 제거하는 공정이다. 물의 제거는, 공비 증류 및/또는 한외 여과로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0165] 공정 (vi)에서의 공비 증류는, 공정 (i)에서 사용한 무기 산화물 콜로이드 수분산액에서 유래되는 물을 제거하는 것을 목적으로 하고 있다. 이 물과 공비하는 유기 용매는, 공정 (ii) 및 공정 (v) 중 어디에서 첨가한 것의 유래이든 상관없다. 공비 증류에서는, 물과 유기 용매의 증기압의 총합이 계의 압력과 균형을 이루었을 때에, 기액 평형 곡선으로부터 예측되는 비율로 물과 유기 용매의 혼합물이 증류 제거되는 현상이다.
- [0166] 공정 (vi)은 200mmHg 이상 760mmHg 이하에서 실시하는 것이 바람직하고, 300mmHg 이상 760mmHg 이하에서 실시하는 것이 보다 바람직하고, 400mmHg 이상 760mmHg 이하에서 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 200mmHg보다 낮은 압력에서는, 혼합물이 갑자기 끓어 제어하기 어려운 경우가 있고, 760mmHg보다 높은 압력에서는 물이 증발하기 어려워지는 경우가 있다.
- [0167] 공정 (vi)은 50℃ 이상 250℃ 이하에서 실시하는 것이 바람직하고, 60℃ 이상 200℃ 이하에서 실시하는 것이 보다 바람직하고, 80℃ 이상 150℃ 이하에서 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 50℃보다 낮은 온도에서는, 증류 제거에 시간을 요하는 경우가 있고, 250℃보다 높은 온도에서는 오르가노졸이 변질되는 경우가 있다. 이러한 범위에서 실시할 수 있도록, 압력을 적절히 조절할 수 있다.
- [0168] 공정 (vi)에서 필요한 가열은, 열매와의 접촉에 의한 가열, 유도 가열 및 마이크로파에 의한 가열의 각종 방법을 사용할 수 있다.
- [0169] 공정 (vi)에서는, 공비 증류 대신에(또는 조합해서), 한외 여과를 실시할 수 있다. 한외 여과에서는, 무기 및/또는 유기 기재의 표면에 설치된 세공(細孔)을 통과시킴으로써 실시할 수 있다. 이러한 세공을 갖는 기재라면 재료는 특정되지 않지만, 바람직하게는 5nm 이상 50nm 이하, 보다 바람직하게는 5nm 이상 30nm 이하의 평균 세공 직경을 갖고 있는 것을 사용할 수 있다. 세공 직경이 5nm보다 작으면, 여과 속도가 느려지고, 50nm를 초과하면, 졸의 분산질이 여과액측으로 유출될 우려가 있다. 한외 여과에 사용할 수 있는 적합한 재료로서는 무기 세라믹 필터(안드리크 KMPPT GmbH제, 제품명 「필터케라미크(Filterkeramik)」)를 예시할 수 있다.
- [0170] 한외 여과를 실시하는 경우에는, 용매의 종류에 따른 여과막의 투과 계수의 차이를 고려하여, 유기 용매를 첨가하면서 실시하는 것이 가능하다.
- [0171] 물의 제거는, 공정 후의 수분 농도를 측정함으로써 확인할 수 있다. 이러한 확인 방법으로서, 컬·피셔 반응을 이용한 전량 적정이 이용 가능하다. 이와 같은 목적으로 이용할 수 있는 적합한 적정 장치로서, 예를 들어 히라누마 산교(주) 제조 「AQV-2100」, 미쯔비시 가가꾸 어닐리테크(주) 제조 「KF-200」 등을 들 수 있다.
- [0172] 공정 (vi) 후의 수분 농도는, 바람직하게는 1질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이하이다. 수분 농도가 1질량%보다 크면 오르가노졸로서 각종 수지 등과 혼합했을 때에 백탁의 원인이 되는 경우가 있다. 또한, 본 공정 (vi) 실시 후에 있어서의 수분 농도의 하한값은 특별히 정하지 않지만 0.1질량% 정도인 것이 바람직하다. 공정 (v)에서 사용한 유기 용매 자체에도 물이 일정한 비율로 포함되어 있는 경우가 있으며, 공정 (vi)에 의해서만, 수분 농도를 0.1질량%를 초과해서 저감시키는 것은, 에너지 효율상 바람직하지 않은 경우가 있다. 공정 (vi)의 실시만으로 수분 농도가 원하는 수준에 달하지 않은 경우에는, 다음 공정 (vii)을 실시할 수 있다.
- [0173] 공정 (vii)
- [0174] 공정 (vii)은 이전 공정 (vi)에서 전부 제거할 수 없었던 오르가노졸 중에 존재하는 혼적량의 물을 제거하는 공

정이다. 본 공정에서는, 수분 농도가 바람직하게는 1,000ppm 이하, 보다 바람직하게는 500ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100ppm 이하, 가장 바람직하게는 10ppm 이하까지 저감된다.

[0175] 공정 (vii)의 실시에는, 바람직하게는 3Å 이상 10Å 이하의 세공 직경을 갖는 제올라이트를 사용한 물리 흡착 및/또는 오르토 유기산 에스테르 또는, 하기 일반식 (III)으로 나타내는 gem-디알콕시알칸을 사용한 화학 반응을 수반하는 방법으로 실시할 수 있다.

[0176]  $(R^5O)(R^6O)CR^7R^8$  (III)

[0177] (식 (III) 중에서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10까지의 탄화수소이며, 서로 결합하여 환 형성 가능한 치환기이고, 또한  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10까지의 탄화수소이며, 서로 결합하여 환 형성 가능한 치환기임)

[0178] 제올라이트로서 사용할 수 있는 물질의 예로서는  $K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}]$ ,  $Na[AlSi_2O_6]$ ,  $Na_2[Al_2Si_7O_{18}]$ ,  $(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}]$ ,  $Li[AlSi_2O_6]O$ ,  $Ca_8Na_3[Al_{19}Si_{77}O_{192}]$ ,  $(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}]$ ,  $(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}]$ ,  $(Ca_{0.5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}]$ ,  $CaMn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2]$ ,  $(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}]$ ,  $Ca[Al_2Si_3O_{10}]$ ,  $(Ca_{0.5},Na,K)_{4-5}[Al_{4-5}Si_{20-19}O_{48}]$ ,  $Ba[Al_2Si_3O_{10}]$ ,  $(Ca,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}]$ ,  $K_2(Na,Ca_{0.5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}]$ ,  $(Na,Ca_{0.5},Mg_{0.5},K)_z[Al_zSi_{12-z}O_{24}]$ ,  $(K,Na,Mg_{0.5},Ca_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}]$ ,  $NaCa_{2.5}[Al_6Si_{10}O_{32}]$ ,  $Na_4[Zn_2Si_7O_{18}]$ ,  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ ,  $(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{16}O_{48}]$ ,  $Na_5[Al_5Si_{11}O_{32}]$ ,  $(Na,Ca)_{6-8}[Al_6Si_{20}O_{40}]$ ,  $Ca[Al_2Si_6O_{16}]$ ,  $Na_3Mg_3Ca_5[Al_{19}Si_{117}O_{272}]$ ,  $(Ba_{0.5},Ca_{0.5},K,Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}]$ ,  $(Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}]$ ,  $Li_2Ca_3[Be_3Si_3O_{12}]F_2$ ,  $K_6[Al_4Si_6O_{20}]B(OH)_4Cl$ ,  $Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}]$ ,  $K_4Na_{12}[Be_8Si_{28}O_{72}]$ ,  $(Pb_7Ca_2)[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}]$ ,  $(Mg_{2.5}K_2Ca_{1.5})[Al_{10}Si_{26}O_{72}]$ ,  $K_5Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}]$ ,  $Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}]$ ,  $K_9[Al_9Si_{23}O_{64}]$ ,  $(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{40}O_{96}]$ ,  $Na_3Ca_4[Al_{11}Si_{85}O_{192}]$ ,  $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]$ ,  $CaMg[Al_5Si_{13}O_{36}]$ ,  $(Ca_{5.5}Li_{3.6}K_{1.2}Na_{0.2})Li_8[Be_{24}P_{24}O_{96}]$ ,  $Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2]$ ,  $(K,Ca_{0.5},Na,Ba_{0.5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}]$ ,  $K_9Na(Ca,Sr)[Al_{12}Si_{24}O_{72}]$ ,  $(K,Na,Ca_{0.5},Ba_{0.5})_z[Al_zSi_{16-z}O_{32}]$ ,  $(Cs,Na)[AlSi_2O_6]$ ,  $Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}]$ ,  $Ca[Al_2Si_3O_{10}]$ ,  $Ca[Al_2Si_7O_{18}]$ ,  $(Ca_{0.5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}]$ ,  $NaCa[Al_3Si_{17}O_{40}]$ ,  $Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}]$ ,  $Ca[Al_2Si_6O_{16}]$ ,  $Ca_4(K_2,Ca,Sr,Ba)_3Cu_3(OH)_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]$ ,  $Ca[Al_2Si_4O_{12}]$ ,  $Ca[Be_3(PO_4)_2(OH)_2]$ ,  $K_zCa_{(1.5-0.5z)}[Al_3Si_3O_{12}]$ ,  $Ca[Al_2Si_6O_{16}]$ (z는 0 이상 1 이하의 실수) 등의 화학 조성을 갖는 것을 들 수 있고, 이 화학 조성을 갖는 것으로서, 바람직하게는 3Å 이상 10Å 이하의 세공 직경을 갖는 것을 사용할 수 있다. 세공 직경의 범위로서는, 바람직하게는 3Å 이상 10Å 이하, 보다 바람직하게는 4Å 이상 8Å 이하, 더욱 바람직하게는 4Å 이상 6Å 이하이다. 세공 직경이 3Å보다 작으면 물을 충분히 흡착할 수 없는 경우가 있고, 세공 직경이 10Å보다 크면 물의 흡착에 시간을 요하는 경우가 있다.

[0179] 이러한 탈수용 제올라이트로서는, 몰레쿨러시브 3A, 몰레쿨러시브 4A, 몰레쿨러시브 5A, 몰레쿨러시브 6A, 몰레쿨러시브 7A, 몰레쿨러시브 8A, 몰레쿨러시브 9A, 몰레쿨러시브 10A, 몰레쿨러시브 3X, 몰레쿨러시브 4X, 몰레쿨러시브 5X, 몰레쿨러시브 6X, 몰레쿨러시브 7X, 몰레쿨러시브 8X, 몰레쿨러시브 9X, 몰레쿨러시브 10X 등이라는 명칭으로 시판되고 있는 것 중에서 적절히 조합하여 사용할 수 있는데, 예를 들어 세공 직경이 약 4Å인 LTA형 제올라이트로서, 간또 가가꾸(주) 제조 「제품 번호 25958-08」을 사용할 수 있다.

[0180] 제올라이트는, 공정 (vi)에서 얻어진 오르가노졸에 대하여 바람직하게는 1질량% 이상 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이상 15질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이상 10질량% 이하 사용한다. 사용량이 1질량%보다 적으면 탈수 효과를 충분히 얻지 못하는 경우가 있고, 사용량이 20질량%보다 많아도, 탈수의 정도가 향상되는 것은 아닌 경우가 많기 때문에, 그 이상 사용하는 것은 실제로 필요하지 않다.

[0181] 공정 (vii)에서는, 오르토 유기산 에스테르, 또는 하기 일반식 (III)으로 나타내는 gem-디알콕시알칸을 사용한 화학 반응을 수반하는 방법으로도 실시할 수 있다.

[0182]  $(R^5O)(R^6O)CR^7R^8$  (III)

[0183] (식 (III) 중에서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10까지의 탄화수소이며, 서로 결합하여 환 형성 가능한 치환기이며, 또한  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10까지의 탄화수소이며, 서로 결합하여 환

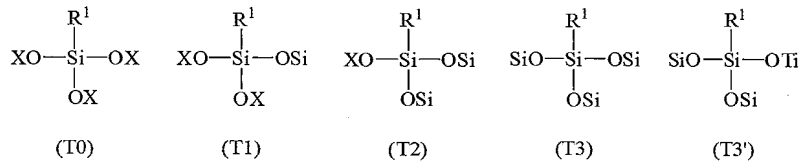
형성 가능한 치환기임)

- [0184] 오르토 유기산 에스테르 및 gem-디알콕시알칸은, 모두 아세탈 골격을 분자 중에 갖고 있다. 오르토 유기산 에스테르는 유기산 에스테르의 아세탈이며, gem-디알콕시알칸은 케톤의 아세탈이다. 아세탈은, 물과 반응하여 알코올과 카르보닐 화합물로 분해하는 성질이 있기 때문에, 탈수의 목적으로 사용할 수 있다. 반응에 의해, 물이 소비되어서 유기 용매를 첨가한 것과 동일한 효과가 얻어진다.
- [0185] 오르토 유기산 에스테르의 구체예로서는 오르토포름산메틸, 오르토포름산에틸, 오르토포름산프로필, 오르토포름산부틸, 오르토아세트산메틸, 오르토아세트산에틸, 오르토아세트산프로필, 오르토아세트산부틸, 오르토프로피온산메틸, 오르토프로피온산에틸, 오르토프로피온산프로필, 오르토프로피온산부틸, 오르토프티르산메틸, 오르토프티르산에틸, 오르토프티르산프로필, 오르토프티르산부틸 등을 들 수 있다.
- [0186] gem-디알콕시알칸의 구체예로서는 아세톤디메틸아세탈, 아세톤디에틸아세탈, 아세톤디프로필아세탈, 아세톤디부틸아세탈, 아세톤에틸렌글리콜아세탈, 아세톤프로피렌글리콜아세탈, 메틸에틸케톤디메틸아세탈, 메틸에틸케톤디에틸아세탈, 메틸에틸케톤디프로필아세탈, 메틸에틸케톤디부틸아세탈, 메틸에틸케톤에틸렌글리콜아세탈, 메틸에틸케톤프로필렌글리콜아세탈, 메틸이소부틸케톤디메틸아세탈, 메틸이소부틸케톤디에틸아세탈, 메틸이소부틸케톤디프로필아세탈, 메틸이소부틸케톤디부틸아세탈, 메틸이소부틸케톤에틸렌글리콜아세탈, 메틸이소부틸케톤프로필렌글리콜아세탈, 시클로펜타논디메틸아세탈, 시클로펜타논디에틸아세탈, 시클로펜타논디프로필아세탈, 시클로펜타논디부틸아세탈, 시클로펜타논에틸렌글리콜아세탈, 시클로펜타논프로필렌글리콜아세탈, 시클로헥사논디메틸아세탈, 시클로헥사논디에틸아세탈, 시클로헥사논디프로필아세탈, 시클로헥사논디부틸아세탈, 시클로헥사논에틸렌글리콜아세탈, 시클로헥사논프로필렌글리콜아세탈 등을 들 수 있다.
- [0187] 이러한 아세탈 골격을 갖는 화합물의 선택은, 물과 반응했을 때에 생성되는 분자의 종류에서 바람직한 것이 있는 경우에는, 그것을 예측하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 오르가노졸 중에서 물을 제거하고, 시클로헥사논과 부탄올로 치환하는 경우에는, 시클로헥사논디부틸아세탈을 사용함으로써 목적을 달성할 수 있다.
- [0188] 아세탈 골격을 갖는 화합물은, 공정 (vi)에서 얻어진 오르가노졸에 대하여 바람직하게는 0.5질량% 이상 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이상 15질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이상 10질량% 이하 사용한다. 사용량이 0.5질량%보다 적으면 탈수 효과를 충분히 얻지 못하는 경우가 있고, 사용량이 20질량%보다 많아도, 탈수의 정도가 향상되는 것은 아닌 경우가 많아, 오르가노졸로서 수지 등과 혼합했을 때에, 에칭 등의 예기하지 못한 효과를 초래하는 경우가 있기 때문에, 그 이상 사용하는 것은 실제로 필요하지 않다.
- [0189] 공정 (viii)
- [0190] 공정 (viii)에서는, 하기 일반식 (II)로 표시되는 표면 처리 성분으로 표면 처리되는 공정이다.
- [0191]  $(R^3R^4Si)_2NH$  (II)
- [0192] (식 (II) 중에서,  $R^3$ 은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기,  $R^4$ 는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타냄)
- [0193] 일반식 (II)로 표시되는 화합물의 구체예로서는 헥사메틸디실라잔, 비스{(아크릴로일옥시메틸)디메틸실릴}아잔, 비스{(아크릴로일옥시프로필)디메틸실릴}아잔, 헥사에틸디실라잔, 헥사프로필디실라잔 등을 예시할 수 있다.
- [0194] 공정 (viii)에서는 반응에서 부생되는 암모니아 가스를 이온 교환 수지를 사용하여 제거하면서 실시할 수 있다. 이와 같은 목적으로 사용 가능한 이온 교환 수지로서는 앰버 라이트 IR120B(오르가노(주) 제조), 앰버 라이트 200CT(오르가노(주) 제조), 앰버 라이트 IR124(오르가노(주) 제조), 앰버 라이트 FPC3500(오르가노(주) 제조), 앰버 라이트 IRC76(오르가노(주) 제조), 다이아 이온 SK104(미쯔비시 가가꾸(주) 제조), 다이아 이온 PK208(미쯔비시 가가꾸(주) 제조) 등의 양이온 교환 수지를 예시할 수 있다. 또한, 암모니아 가스의 제거는 분압의 원리를 이용한 불활성 가스 등의 흡입에 의해 대신할 수도 있다.
- [0195] 공정 (viii)의 반응의 진행은,  $^{29}Si$  핵자기 공명 분광법에 의해 확인할 수 있다. 핵자기 공명 분광법은, 고체 및 액체 중 어떤 경우든 실시해도 되지만, 고체 핵자기 공명 분광법에서는 측정 시료의 전처리로서 건조할 필요가 있어, 반드시 시료 중에서의 규소의 결합 상태를 반영한 것이라고는 할 수 없다. 따라서, 액체 상태의 핵자기 공명 분광법에 의해 확인하는 것이 바람직하다. 액체  $^{29}Si$  핵자기 공명 분광법에서는, 시료관 및 프로브에 규소를 함유하지 않는 소재를 사용하여 측정하는 것이 바람직하다. 규소를 함유하지 않는 핵자기 공명 분광법

에 사용 가능한 소재로서 폴리테트라플루오로에틸렌(테플론™)을 예시할 수 있다. 액체 <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 분광법에서는, 측정 시간의 단축을 위해 적절한 완화제를 사용할 수 있다. 완화제로서는 공지된 시약 등(예를 들어, Organometallics지, 2008년, 27권, 4호, 500-502페이지 및 그 안의 참고 문헌)을 이용할 수 있다. 특히, 트리스(아세틸아세토네이트)철(III) 착체는 물 및 유기 용매에 대한 용해성도 우수하고, 산화티타늄의 응집을 일으키지도 않으므로 우수하다. 예를 들어, 트리스(아세틸아세토네이트)철(III)을 헥사듀테리오아세톤(아세톤-d<sub>6</sub>)에 1mol·dm<sup>-3</sup> 정도의 농도로 용해한 용액을 완화제로서 몇 방울 사용함으로써, 완화 효과와 중수소 로크 효과 양쪽이 얻어지기 때문에 바람직하다. 또한, 산화티타늄의 표면 상태는 조성물화 후에 마찬가지로의 핵자기 공명 스펙트럼을 측정함으로써 조사할 수도 있다.

[0196]

공정 (viii)의 공정 전후에서의 <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 분광법으로의 측정에서는, 3관능성 폴리실록산(T 단위)의 축합 상태의 변화를 조사할 수 있다. 축합 상태의 변화는, 하기에 나타내는 (T0) 내지 (T3)의 비율을 조사함으로써 달성할 수 있다. 축합도는 T3>T2>T1>T0의 순서고, 검출 자장은 T3>T2>T1>T0의 순서로 고 자장측이 되는 경우가 많다. 축합 상태의 비율은 시그널 강도로부터 어렵잡을 수 있다. 이때에, <sup>29</sup>Si 핵은, 마이너스의 자기 회전비( $\gamma_B$ )를 갖고 있기 때문에, 핵 오버 하우저 효과가 역으로 되어, 공명 핵의 주위에 존재하는 핵자기 완화를 억제한다. 따라서, 마이너스의 핵 오버 하우저 효과가 현저해지지 않는 측정 조건인 것이 바람직하다. 펄스-푸리에 변환형 핵자기 공명의 경우에는, 적절한 펄스 시퀀스를 사용함으로써 이 문제를 해결할 수 있다. 예를 들어, 오프 레저넌스(off-resonance)형의 펄스 시퀀스를 사용하는 것이 바람직하다. T 단위 중에서의 T3의 비율은 바람직하게는 50몰% 이상 90몰% 이하, 보다 바람직하게는 55몰% 이상 85몰% 이하이다. 50몰% 미만이면 미립자의 표면에 실라놀기가 존재하여, 친수성 상호 작용에 의해 응집하기 쉬워지는 경우가 있다. 90몰%를 초과하면, (B) 성분 중에 존재하는 알콕시실릴기와 상호 작용함으로써 분산 안정성에 기여하기 어려워지는 경우가 있다.



[0197]

[0198]

(식 중, R<sup>1</sup>은 (메트)아크릴기를 가질 수도 있는 탄소수 1 이상 15 이하의 유기기, X는 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타냄)

[0199]

공명 자장의 표기는 테트라메틸실란의 <sup>29</sup>Si 핵의 공명을 기준으로 했을 때의 공명 자장과의 차이를 100만 분율(ppm)로 나타낸 것으로서 표현할 수 있다. 이 표기에 따른 경우, T0은 -40 내지 -46ppm, 바람직하게는 -42 내지 -45ppm, T1은 -46 내지 -54ppm, 바람직하게는 -48 내지 -52ppm, T2는 -54 내지 -60ppm, 바람직하게는 -56 내지 -58ppm, T3은 -60 내지 -70ppm, 바람직하게는 -62 내지 -68ppm의 범위로 검출할 수 있는 경우가 많다. 또한, T3의 일 변종으로서, 실록시기 대신에, 하나의 치환기가 티타늄시기로 된 T3'는 -45 내지 -55ppm, 바람직하게는 -48 내지 -53ppm의 범위로 검출할 수 있는 경우가 많다. T1과 T3'의 구별은, <sup>1</sup>H 핵과 <sup>29</sup>Si 핵의 스핀 결합의 상태를 조사함으로써 달성하는 것이 바람직하다. 표기상의 마이너스의 값은, 공명 자장이 기준선보다 고 자장측에 차이가 있음을 나타내고 있다. 공명선의 폭은 측정에 사용하는 핵자기 공명 장치의 자장의 강도에 의존하고 있으며, 상기의 바람직한 공명선의 범위는 일례로서 11.75T(테슬러)의 자장을 인가한 경우의 값이다. 핵자기 공명 장치에 사용할 수 있는 자장은 5T 이상 20T 이하, 바람직하게는 8T 이상 15T 이하, 더욱 바람직하게는 10T 이상 13T 이하이다. 자장이 5T 미만인 경우에는, S/N비가 작아짐으로써 측정이 어려워지는 경우가 있고, 자장이 20T를 초과하는 경우에는 공명 장치가 대규모의 것으로 되어 측정이 어려워지는 경우가 있다. 자장의 강도와 공명선의 폭 및 시그널 강도는, 당업자라면 당연히 여기에 기재한 정보로부터 유추할 수 있다.

[0200]

전항의 측정 조건에 의해 측정된 <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 분광법으로 얻어지는 T3의 시그널 강도는, 하기 수학적 (1)로 나타낸 값을 충족하는 것이 바람직하다.

[0201]

$$0.9 \geq \int (T3+T3') / \Sigma T = \int (T3+T3') / (\int T3 + \int T3' + \int T2 + \int T1 + \int T0) \geq 0.5 \text{ 수학적 (1)}$$

[0202]

여기서,  $\Sigma T$ 는 모든 3관능성 폴리실록산(T 단위)에서 유래되는 <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 시그널의 적분값이며,  $\int$

(T3+T3')는 상기에 나타낸 (T3)에서 유래되는 <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 시그널의 적분값이다.  $\int (T3+T3')/\Sigma T$ 가 0.5 이상인 경우에는, 일반식 (I)로 나타낸 실란 화합물의 50% 이상이 이미 더 이상 축합의 여지가 없다는 것을 나타내고 있으며, 따라서 미립자의 표면의 수소화도도 크고, 아크릴계의 수지와와의 상용성이 우수하기 때문에 바람직하다.  $\int (T3+T3')/\Sigma T$ 가 0.5 미만인 경우에는 축합 여지가 있는 실란올이 미립자 표면에 존재하는 것을 나타내고 있어, 폴리아크릴레이트계의 수지와 혼합·도료화 했을 때 미립자끼리의 응집의 원인이 되고, 결과로서 백화하는 경우가 있어 바람직하지 않은 경우가 있다. 또한,  $\int (T3+T3')/\Sigma T$ 가 0.9를 초과하면, (B) 성분 및/또는 코팅 조성물 중에 포함되는 실라놀기(Si-OH)와의 상호 작용을 충분히 할 수 없는 경우가 있다. 여기에서 말하는 적분값은 100만 분율(ppm)에 대하여 시그널 강도를 플롯했을 때의 구적 문제를 말한다. 구적은 특정한 기준의 S/N비에 의해 임계값을 설정하는 것이 바람직하다. S/N비는 5 이상, 바람직하게는 10 이상, 보다 바람직하게는 20 이상이다. 5 미만인 경우에는 베이스 라인이 굵어져 적분의 정밀도가 나빠지기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다. 적분은 전자 계산기에 의한 심프슨법(simpson method) 등으로 구해도 되고, 또한 스펙트럼을 표시한 균일한 평면 밀도를 갖는 인쇄 매체를 스펙트럼 형상으로 절단하여, 중량을 측정함으로써 구해도 된다.

[0203] (A) 성분의 배합량은, (A)의 표면 처리 산화티타늄 고형분량이 (B) 비닐계 공중합체의 고형분에 대하여 1 내지 50질량%, 바람직하게는 2 내지 30질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20질량%이다. 배합량이 1질량% 미만이면 효과를 충분히 얻지 못하는 경우가 있다. 배합량이 50질량%를 초과하면 가요성이 손상되는 경우가 있다. (A) 성분의 (B) 성분에 대한 배합은 통상적인 방법에 따라서 혼합함으로써 달성할 수 있다. 혼합법으로는, 기계 교반, 자기 교반, 진탕 교반, 전단 교반, 스태틱 믹서법 등을 들 수 있다. 혼합은 (A) 성분과 (B) 성분을 서서히 첨가하여 행하는 것이 바람직한데, 분산 안정성이 우수한 경우에는 이에 해당되지 않는다. (A) 성분의 배합은, 단순한 혼합에 더하여 (B) 성분과 화학 결합을 통해 공중합시켜서 달성해도 된다. (A) 성분의 표면에는, (메트)아크릴기 등의 비닐계 반응성 기를 배치시킬 수 있고, (B) 성분을 구성하는 단량체 단위와 공중합함으로써, 배합하는 것과 동등한 효과를 얻을 수 있다. 특히, (A) 성분의 (B) 성분 중에서의 분산 안정성이 문제가 되는 경우 및 도료·도막 중의 경시에서의 변질이 문제가 되는 경우에, 공중합을 적용하는 것이 바람직하다. 공중합의 방법으로는, 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합, 배위 중합의 모두를 사용할 수 있지만, 라디칼 중합인 것이 바람직하다. 라디칼 중합의 반응 조건으로는, 디쿠밀퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드 등의 퍼옥시드류 또는 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물에서 선택되는 라디칼 중합용 개시제를 첨가하고, 가열 하(50 내지 150℃, 특히 70 내지 120℃에서 1 내지 10시간, 특히 3 내지 8시간)에 반응시키는 것이 바람직하다. 공중합시키는 경우에, (A) 성분의 첨가 시기를 적절하게 조정함으로써, 블록 공중합체화 및/또는 랜덤 공중합체 상태로 하여 분산 상태를 제어할 수도 있다.

[0204] (B) 성분

[0205] (B) 성분의 알콕시실릴기와 유기계 자외선 흡수성기가 측쇄에 결합한 비닐계 공중합체로서는, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통해 비닐 공중합체 주쇄와 결합하고 있는 것이 바람직하고, 또한 유기계 자외선 흡수성기도 비닐 공중합체 주쇄와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 공중합체는, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통해 결합한 비닐계 단량체 (b-1)와, 유기계 자외선 흡수성기를 갖는 비닐계 단량체 (b-2)와, 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3)를 포함하는 단량체 성분을 공중합하여 얻을 수 있다.

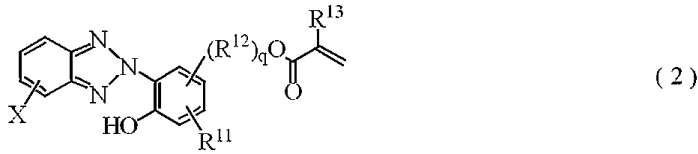
[0206] 여기서, (b-1)의 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통해 결합한 비닐계 단량체는, 1 분자 중에 1개의 비닐 중합성 관능기와, 1개 이상의 알콕시실릴기를 함유하는 것이라면, 어떤 것이라도 사용할 수 있다.

[0207] 비닐 중합성 관능기로서는 비닐기, 비닐옥시기, (메트)아크릴옥시기, (α-메틸)스티릴기를 포함하는 탄소수 2 내지 12의 유기기를 나타낼 수 있다. 구체적으로는 비닐기, 5-헥세닐기, 9-데세닐기, 비닐옥시메틸기, 3-비닐옥시프로필기, (메트)아크릴옥시메틸기, 3-(메트)아크릴옥시프로필기, 11-(메트)아크릴옥시운데실기, 비닐페닐기(스티릴기), 이소프로페닐페닐기(α-메틸스티릴기), 비닐페닐메틸기(비닐벤질기)를 구체예로서 나타낼 수 있다. 반응성, 입수 용이성 면에서, (메트)아크릴옥시프로필기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0208] 알콕시실릴기 중의 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등을 구체예로서 나타낼 수 있다. 가수분해성의 제어의 용이함 및 입수의 용이함 면에서, 메톡시기, 에톡시기를 적절하게 사용할 수 있다.

[0209] 상기 치환기 이외의 치환기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기, 데실기 등의 알킬기, 페닐기 등을 예시할 수 있다. 입수 용이성 면에서, 메틸기를 사용하는 것이 바람직하다.

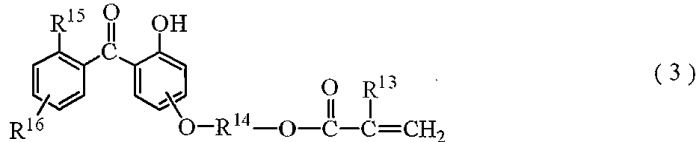
- [0210] 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통해 결합한 비닐계 단량체 (b-1)로서는, 예를 들어
- [0211] 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란,
- [0212] 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0213] 메타크릴옥시운데실트리메톡시실란,
- [0214] 메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,
- [0215] 메타크릴옥시프로필디메틸메톡시실란,
- [0216] 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란,
- [0217] 아크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0218] 아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,
- [0219] 아크릴옥시프로필디메틸메톡시실란,
- [0220] 아크릴옥시프로필트리에톡시실란,
- [0221] 아크릴옥시메틸트리메톡시실란,
- [0222] 아크릴옥시운데실트리메톡시실란,
- [0223] 비닐트리메톡시실란,
- [0224] 비닐트리에톡시실란,
- [0225] 비닐메틸디메톡시실란,
- [0226] 알릴트리메톡시실란,
- [0227] 스티릴트리메톡시실란,
- [0228] 스티릴메틸디메톡시실란,
- [0229] 스티릴트리에톡시실란
- [0230] 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수의 용이함, 취급성, 가교 밀도 및 반응성 등의 면에서,
- [0231] 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0232] 메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,
- [0233] 메타크릴옥시프로필디메틸메톡시실란,
- [0234] 아크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0235] 아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란
- [0236] 이 바람직하다.
- [0237] (b-1)의 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통해 결합한 비닐계 단량체의 양은, 공중합 조성으로 1 내지 50질량%, 특히 3 내지 40질량%의 범위가 바람직하다. 1질량% 미만에서는 (A) 성분 중의 표면 처리 산화티타늄 미립자나 상기 비닐계 공중합체끼리의 가교에 의한 실록산 네트워크의 형성이 불충분해지고, 도막의 선펡창 계수가 충분히 낮아지지 않아, 내열성, 내구성이 개량되지 않는 경우가 있다. 또한 50질량%를 초과하면 가교 밀도가 너무 높아져서 단단해져 접착성이 저하되거나, 미반응된 알콕시실릴기가 잔존하기 쉬워져, 경시에서의 후 가교가 생기고, 균열이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0238] 이어서, 유기계 자외선 흡수성기를 갖는 비닐계 단량체 (b-2)에 대하여 설명한다. 분자 내에 자외선 흡수성기와 비닐 중합성기를 함유하고 있으면, 어떤 것이라도 사용할 수 있다.
- [0239] 이러한 유기계 자외선 흡수성기를 갖는 비닐계 단량체의 구체예로서는, 분자 내에 자외선 흡수성기를 갖는 (메트)아크릴계 단량체가 제시되며, 하기 일반식 (2)로 표시되는 벤조트리아졸계 화합물 및 하기 일반식 (3)으로 표시되는 벤조페논계 화합물을 들 수 있다.



[0240]

[0241]

(식 중, X는 수소 원자 또는 염소 원자를 나타내고, R<sup>11</sup>은 수소 원자, 메틸기, 또는 탄소수 4 내지 8의 제3급 알킬기를 나타내고, R<sup>12</sup>는 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>13</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타냄)



[0242]

[0243]

(식 중, R<sup>13</sup>은 상기와 동일한 의미를 나타내고, R<sup>14</sup>는 치환 또는 비치환된 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>15</sup>는 수소 원자 또는 수산기를 나타내고, R<sup>16</sup>은 수소 원자, 수산기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기를 나타냄)

[0244]

상기 일반식 (2)에서, R<sup>11</sup>로 나타내는 탄소수 4 내지 8의 제3급 알킬기로서는 tert-부틸기, tert-펜틸기, tert-헥실기, tert-헵틸기, tert-옥틸기, 디tert-옥틸기 등을 들 수 있다.

[0245]

R<sup>12</sup>로 나타내는 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기로서는, 예를 들어 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 1,1-디메틸테트라메틸렌기, 부틸렌기, 옥틸렌기, 데실렌기 등을 들 수 있다.

[0246]

또한, 상기 일반식 (3)에서, R<sup>14</sup>로 나타내는 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기로서는, 상기 R<sup>12</sup>로 예시한 것과 마찬가지로의 것, 또는 이들의 수소 원자의 일부를 할로젠 원자로 치환한 기 등을 들 수 있다. R<sup>16</sup>으로 나타내는 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등을 들 수 있다.

[0247]

상기 일반식 (2)로 표시되는 벤조트리아졸계 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 2-(2'-히드록시-5'-(메트)아크릴옥시페닐)-2H-벤조트리아졸,

[0248]

2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-(메트)아크릴옥시페닐)-2H-벤조트리아졸,

[0249]

2-[2'-히드록시-5'-(2-(메트)아크릴옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸,

[0250]

2-[2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-(2-(메트)아크릴옥시에틸)페닐]-5-클로로-2H-벤조트리아졸,

[0251]

2-[2'-히드록시-3'-메틸-5'-(8-(메트)아크릴옥시옥틸)페닐]-2H-벤조트리아졸

[0252]

등을 들 수 있다.

[0253]

상기 일반식 (3)으로 표시되는 벤조페논계 화합물의 구체예로서는, 예를 들어

[0254]

2-히드록시-4-(2-(메트)아크릴옥시에톡시)벤조페논,

[0255]

2-히드록시-4-(4-(메트)아크릴옥시부톡시)벤조페논,

[0256]

2,2'-디히드록시-4-(2-(메트)아크릴옥시에톡시)벤조페논,

[0257]

2,4-디히드록시-4'-(2-(메트)아크릴옥시에톡시)벤조페논,

[0258]

2,2',4-트리히드록시-4'-(2-(메트)아크릴옥시에톡시)벤조페논,

[0259]

2-히드록시-4-(3-(메트)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)벤조페논,

[0260]

2-히드록시-4-(3-(메트)아크릴옥시-1-히드록시프로폭시)벤조페논

- [0261] 등을 들 수 있다.
- [0262] 상기 자외선 흡수성 비닐계 단량체로서는, 식 (2)로 표시되는 벤조트리아졸계 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 2-[2'-히드록시-5'-(2-(메트)아크릴옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸이 적절하게 사용된다.
- [0263] 또한, 상기 자외선 흡수성 비닐계 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0264] 유기계 자외선 흡수성기를 갖는 비닐계 단량체 (b-2)의 사용량은, 공중합 조성으로 5 내지 40질량%, 특히 5 내지 30질량%, 특히 8 내지 25 질량%가 바람직하다. 5질량% 미만에서는 양호한 내후성이 얻어지지 않고, 또한 40질량%를 초과하면 도막의 밀착성이 저하되거나, 백화 등의 도막 외관 불량을 야기하거나 한다.
- [0265] 이어서, 상기 단량체 (b-1) 및 (b-2)와 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3)로서는, 공중합 가능한 단량체라면 특별히 제한되지 않지만, 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 (메트)아크릴계 단량체, (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르, 스티렌 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 또한, (A) 성분을 단순하게 첨가하는 것이 아니라, (B) 성분과의 공중합을 도모하는 경우에는, (A) 성분을 단량체 (b-3)으로 간주하고 반응시켜도 된다.
- [0266] 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 (메트)아크릴계 단량체의 구체예로서는 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐메타크릴레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들 광안정제는 2종 이상 병용해도 된다.
- [0267] (메트)아크릴산에스테르 및 그의 유도체의 구체예로서는 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산n-프로필, (메트)아크릴산이소프로필, (메트)아크릴산n-부틸, (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산sec-부틸, (메트)아크릴산tert-부틸, (메트)아크릴산n-펜틸, (메트)아크릴산이소펜틸, (메트)아크릴산n-헥실, (메트)아크릴산이소헥실, (메트)아크릴산n-헵틸, (메트)아크릴산이소헵틸, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산n-옥틸, (메트)아크릴산이소옥틸, (메트)아크릴산n-노닐, (메트)아크릴산이소노닐, (메트)아크릴산n-데실, (메트)아크릴산이소데실, (메트)아크릴산n-운데실, (메트)아크릴산n-도데실, (메트)아크릴산라우릴, (메트)아크릴산팔미틸, (메트)아크릴산스테아릴, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산4-메틸시클로헥실, (메트)아크릴산4-tert-부틸시클로헥실, (메트)아크릴산이소보르닐, (메트)아크릴산디시클로펜타닐, (메트)아크릴산디시클로펜테닐옥시에틸, (메트)아크릴산벤질 등의 1가 알코올의 (메트)아크릴산에스테르류;
- [0268] 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시프로필(메트)아크릴레이트, 3-메톡시프로필(메트)아크릴레이트, 2-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 4-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트(에틸렌글리콜 단위수는 예를 들어 2 내지 20), 메톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트(프로필렌글리콜 단위수는 예를 들어 2 내지 20) 등의 알콕시(폴리)알킬렌글리콜의 (메트)아크릴산에스테르류;
- [0269] 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트(에틸렌글리콜 단위수는 예를 들어 2 내지 20), 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트(프로필렌글리콜 단위수는 예를 들어 2 내지 20) 등의 다가 알코올의 모노(메트)아크릴산에스테르류;
- [0270] 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트(에틸렌글리콜 단위수는 예를 들어 2 내지 20), 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트(프로필렌글리콜 단위수는 예를 들어 2 내지 20) 등의 다가 알코올의 폴리(메트)아크릴산에스테르류;
- [0271] 숙신산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 숙신산디[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 아디프산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 아디프산디[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 프탈산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 프탈산디[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 등의 비중합성 다염기산과 (메트)아크릴산히드록시알킬과의 (폴리)에스테르류;
- [0272] (메트)아크릴산2-아미노에틸, (메트)아크릴산2-(N-메틸아미노)에틸, (메트)아크릴산2-(N,N-디메틸아미노)에틸, (메트)아크릴산2-(N-에틸아미노)에틸, (메트)아크릴산2-(N,N-디에틸아미노)에틸, (메트)아크릴산3-(N,N-디메틸아미노)프로필, (메트)아크릴산4-(N,N-디메틸아미노)부틸 등의 아미노기 함유 (메트)아크릴산에스테르류;

- [0273] (메트)아크릴산글리시딜 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴산에스테르류
- [0274] 등을 들 수 있다.
- [0275] 또한, (메트)아크릴로니트릴의 유도체의 구체예로서는  $\alpha$ -클로로아크릴로니트릴,  $\alpha$ -클로로메틸아크릴로니트릴,  $\alpha$ -트리플루오로메틸아크릴로니트릴,  $\alpha$ -메톡시아크릴로니트릴,  $\alpha$ -에톡시아크릴로니트릴, 시안화비닐리텐 등을 들 수 있다.
- [0276] (메트)아크릴아미드의 유도체의 구체예로서는 N-메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N-메톡시(메트)아크릴아미드, N,N-디메톡시(메트)아크릴아미드, N-에톡시(메트)아크릴아미드, N,N-디에톡시(메트)아크릴아미드, 디아세톤(메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노메틸(메트)아크릴아미드, N-(2-디메틸아미노)에틸(메트)아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0277] 알킬비닐에테르의 구체예로서는 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0278] 알킬비닐에스테르의 구체예로서는 포름산비닐, 아세트산비닐, 아크릴산비닐, 부티르산비닐, 카프로산비닐, 스테아르산비닐 등을 들 수 있다.
- [0279] 스티렌 및 그의 유도체의 구체예로서는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0280] 이들 단량체 중, (메트)아크릴산에스테르류가 바람직하고, 특히 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산이소프로필, (메트)아크릴산n-부틸, (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산n-헥실, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산이소노닐, (메트)아크릴산라우릴, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산4-메틸시클로헥실, (메트)아크릴산4-tert-부틸시클로헥실, (메트)아크릴산이소보르닐, (메트)아크릴산디시클로펜타닐, (메트)아크릴산디시클로펜테닐옥시에틸 등이 바람직하다.
- [0281] 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3)은 상기 단량체를 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0282] 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3)의 사용량은, 공중합 조성으로 10 내지 94질량%, 특히 20 내지 94질량%, 특히 35 내지 90질량%의 범위가 바람직하다. 단량체 (b-3)이 너무 많으면 얻어지는 비닐계 공중합체끼리나 (A) 성분 중의 (표면 피복) 복합 산화티타늄 미립자와의 가교가 불충분해지고, 도막의 선펡창 계수가 낮아지지 않아 내열성, 내구성, 내후성이 개선되지 않거나, 양호한 내후성이 얻어지지 않고, 너무 적으면 가교 밀도가 너무 높아져서 접착성이 저하되거나, 백화 등의 도막 외관 불량을 야기하거나 한다.
- [0283] 상기 비닐계 공중합체 (B)에 있어서, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통해 결합한 비닐계 단량체 (b-1)과, 유기계 자외선 흡수성기를 함유하는 비닐계 단량체 (b-2)와, 상기 공중합 가능한 다른 단량체 (b-3)과의 공중합 반응은, 이들 단량체를 함유하는 용액에 디쿠밀퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드 등의 퍼옥시드류 또는 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물에서 선택되는 라디칼 중합용 개시제를 첨가하고, 가열 하(50 내지 150°C, 특히 70 내지 120°C에서 1 내지 10시간, 특히 3 내지 8시간)에 반응시킴으로써 용이하게 얻어진다.
- [0284] 또한, 이 비닐계 공중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 1,000 내지 300,000, 특히 5,000 내지 250,000인 것이 바람직하다. 분자량이 너무 크면 점도가 너무 높아져서 합성하기 어렵거나, 취급하기 어려워지는 경우가 있고, 너무 작으면 도막의 백화 등의 외관 불량을 야기하거나, 충분한 접착성, 내구성, 내후성이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0285] (C) 성분
- [0286] (C) 성분은 용제이며, (A) 성분 및 (B) 성분을 용해하거나 또는 분산하는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니나, 극성이 높은 유기 용제가 주 용제인 것이 바람직하다. 유기 용제의 구체예로서는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 메틸프로필케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디아세톤알코올 등의 케톤류; 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 디옥산, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산시클로헥실 등의 에스테르류 등을 들 수 있고, 이것들로 이루어지는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0287] (C) 성분의 첨가량으로서, 본 발명의 코팅 조성물의 고형분 농도를 1 내지 30질량%, 특히 5 내지 25질량%로 하는 양을 사용하는 것이 바람직하다. 이 범위 밖에서는 해당 조성물을 도포, 경화한 도막에 문제가 발생하는 경우가 있다. 즉, 상기 범위 미만의 농도에서는 도막에 늘어짐, 꼬임, 반점이 발생하기 쉬워져, 원하는 정도, 내찰상성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한 상기 범위를 초과하는 농도에서는, 도막의 브러싱, 백화, 균열이 발생하기 쉬워질 우려가 있다.
- [0288] (D) 성분
- [0289] (D) 성분의 콜로이드 실리카는, 도막의 경도, 내찰상성을 특히 높이고 싶은 경우, 적당량 첨가할 수 있다. 입자 직경 5 내지 50nm 정도의 나노 사이즈의 실리카가 물이나 유기 용제의 매체에 콜로이드 분산되어 있는 형태이며, 시판되고 있는 수분산, 유기 분산 타입이 사용 가능하다. 구체적으로는, 닛산가가꾸 고교(주) 제조 스노텍스 O, OS, OL, 메탄올 실리카졸, IPA-ST, IBA-ST, PMA-ST, MEK-ST 등을 들 수 있다. 콜로이드 실리카의 첨가량은, (A) 성분과 (B) 성분의 고형분 합계 100질량부에 대하여 0 내지 100질량부, 바람직하게는 5 내지 100질량부, 특히 5 내지 50질량부가 좋다.
- [0290] 본 발명의 코팅 조성물에는, 필요에 따라 pH 조정제, 레벨링제, 증점제, 안료, 염료, 금속 산화물 미립자, 금속 분, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제, 열선 반사·흡수성 부여제, 가요성 부여제, 대전 방지제, 방오성 부여제, 발수성 부여제 등을 본 발명의 효과에 악영향을 주지 않는 범위 내에서 첨가할 수 있다.
- [0291] 본 발명의 코팅 조성물의 한층 더한 보존 안정성을 얻기 위해서, 액의 pH를 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 3 내지 6으로 하면 된다. pH가 이 범위 밖이면 저장성이 저하되는 경우가 있기 때문에, pH 조정제를 첨가하여 상기 범위로 조정할 수도 있다. 코팅 조성물의 pH가 상기 범위 밖에 있을 때에는, 이 범위보다 산성 측이면 암모니아, 에틸렌디아민 등의 염기성 화합물을 첨가하여 pH를 조정하면 되고, 염기성측이면 염산, 질산, 아세트산, 시트르산 등의 산성 화합물을 사용하여 pH를 조정하면 된다. 그러나, 그 조정 방법이 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0292] 본 발명의 코팅 조성물은, 보존중 또는 사용 중에 흡수하여, 비닐계 공중합체 (B) 중의 알콕시실릴기가 가수분해함으로써 보존 안정성이 저하되는 경우가 있다. 이것을 방지하기 위해서, 탈수제를 첨가해도 된다. 탈수제로서는, 오르토포름산에틸, 오르토포름산에틸, 오르토포아세트산에틸 등의 오르토포카복실산에스테르; 디시클로헥실카르보디이미드 등의 디알킬카르보디이미드; 실리카겔, 몰레큘리시브 등의 고체 흡착제 등을 사용할 수 있다.
- [0293] 본 발명의 코팅 조성물의 경화 도막에, 유기 수지나 목재 제품을 기재로 한 경우, 기재의 황변, 표면 열화를 방지할 목적으로, 본 발명의 (A) 성분 및 (B) 성분 이외의 자외선 흡수제 및/또는 자외선 안정제를 첨가할 수도 있는데, 본 발명의 코팅 조성물과 상용성이 양호하고, 또한 휘발성이 낮은 자외선 흡수제 및/또는 자외선 안정제가 바람직하다.
- [0294] 자외선 흡수제로서는, (A) 성분에서 설명한 표면 처리 산화티타늄 미립자 이외에, 자외선 차폐능을 더욱 높이기 위해서 공지된 무기 산화물, 예를 들어 산화세륨, 산화지르코늄 등이며, 광촉매 활성이 억제된 것이 바람직하다. 지르코늄, 철 등의 금속 킬레이트 화합물 및 이들의 (부분)가수분해물, 촉합물 등을 사용할 수 있다. 유기계의 예로서, 주 골격이 히드록시벤조페논계, 벤조트리아졸계, 시아노아크릴레이트계, 트리아진계인 화합물 유도체가 바람직하다. 또한 측쇄에 이들 자외선 흡수제를 함유하는 비닐 중합체 등의 중합체 및 다른 비닐 단량체와의 공중합체, 또는 실릴화 변성된 자외선 흡수제, 그의 (부분) 가수분해 촉합물이어도 된다.
- [0295] 구체적으로는 2,4-디히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논-5-술폰산, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-도데실옥시벤조페논, 2-히드록시-4-n-벤질옥시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디에톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디프로폭시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디부톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시-4'-프로폭시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시-4'-부톡시벤조페논, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2-(2-히드록시-5-tert-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 에틸-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트, 2-(2-히드록시-4-헥실옥시 페닐)-4,6-디페닐트리아진, 2-히드록시-4-(2-아크릴옥시에톡시)벤조페논의 (공)중합체, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸의 (공)중합체, 2,4-디히드록시벤조페논과  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란과의 반응물, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논과  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란과의 반응물, 이들의 (부분) 가수분해물 등을 들 수 있다. 이들 유기계 자외선 흡수제는 2중 이상을 병용해도 된다.

- [0296] 자외선 흡수제의 배합량은, 코팅 조성물의 고형분에 대하여 0 내지 100질량%가 바람직하고, 배합하는 경우, 바람직하게는 0.3 내지 100질량%, 특히 0.3 내지 30질량%이다.
- [0297] 자외선 안정제로서는, 분자 내에 1개 이상의 환상 힌더드 아민 구조를 갖고, 본 발명의 코팅 조성물과의 상용성이 좋고, 또한 저휘발성인 것이 바람직하다. 자외선 안정제의 구체예로서는, 3-도데실-1-(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐)피롤리딘-2,5-디온, N-메틸-3-도데실-1-(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐)피롤리딘-2,5-디온, N-아세틸-3-도데실-1-(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐)피롤리딘-2,5-디온, 세박산비스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리딜), 세박산비스(1,2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리딜), 테트라키스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리딜) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리딜) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 2,2',6,6'-테트라메틸-피페리딘올과 트리데칸올의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7',9,9'-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4,5]데칸-2,4-디온, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 1,2,6,6'-펜타메틸-4-피페리딘올과  $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸)디에탄올과의 축합물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리딘올과  $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸)디에탄올과의 축합물, 또한 광안정제를 고정화시킬 목적으로, 일본 특허 공고 (소)61-56187호 공보에 있는 실릴화 변성의 광안정제, 예를 들어 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노-4-프로필트리메톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필메틸디메톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필트리에톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필메틸디에톡시실란, 또한 이들의 (부분) 가수분해물 등을 들 수 있고, 이들 광안정제는 2종 이상 병용해도 된다.
- [0298] 자외선 안정제의 배합량은, 코팅 조성물의 고형분에 대하여 0 내지 10질량%인 것이 바람직하다. 배합하는 경우, 바람직하게는 0.03 내지 10질량%, 특히 0.03 내지 7.5질량%이다.
- [0299] 본 발명의 코팅 조성물은, 상기 각 성분의 소정량을 통상법에 준하여 혼합함으로써 얻을 수 있다.
- [0300] 이와 같이 하여 얻어진 코팅 조성물은, 기재 중 적어도 한쪽의 면에, 직접 또는 적어도 1종의 다른 층을 통해, 상기 코팅 조성물을 도포, 경화함으로써 피막을 형성한 피복 물품을 얻을 수 있다.
- [0301] 여기서, 코팅 조성물의 도포 방법으로서, 통상의 도포 방법으로 기재에 코팅할 수 있고, 예를 들어 브러시 도포, 스프레이, 침지, 플로우 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 스핀 코팅, 나이프 코팅 등의 각종 도포 방법을 선택할 수 있다.
- [0302] 또한, 여기서 사용되는 기재로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 플라스틱 성형체, 목재계 제품, 세라믹스, 유리, 금속, 또는 그들의 복합물 등을 들 수 있고, 각종 플라스틱 재료(유기 수지 기재)가 적절하게 사용되며, 특히 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 아크릴 수지, 변성 아크릴 수지, 우레탄 수지, 티오우레탄 수지, 할로겐화 비스페놀 A와 에틸렌글리콜의 중축합물, 아크릴 우레탄 수지, 할로겐화 아릴기 함유 아크릴 수지, 황 함유 수지 등이 바람직하다. 또한 이들 수지 기재의 표면이 처리된 것, 구체적으로는 화성 처리, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 산이나 알칼리액으로의 처리 및 기재 본체와 표층이 상이한 종류의 수지로 형성되어 있는 적층체를 사용할 수도 있다. 적층체의 예로서는, 공압출법이나 라미네이트법에 의해 제조되는 폴리카르보네이트 수지 기재의 표층에 아크릴 수지층 또는 우레탄 수지층이 존재하는 적층체, 또는 폴리에스테르 수지 기재의 표층에 아크릴 수지층이 존재하는 적층체 등을 들 수 있다.
- [0303] 본 발명의 코팅 조성물을 도포한 후의 경화는, 공기 중에 방치하여 풍건시켜도 되고, 가열해도 된다. 경화 온도, 경화 시간은 한정되는 것은 아니지만, 기재의 내열 온도 이하에서 10분 내지 2시간 가열하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 80 내지 135℃에서 30분 내지 2시간 가열하는 것이 보다 바람직하다.
- [0304] 도막의 두께는 특별히 제한은 없고, 0.1 내지 50 $\mu\text{m}$ 이면 되지만, 도막의 경도, 내찰상성, 장기적으로 안정된 밀착성 및 균열이 발생하지 않는 것을 만족시키기 위해서는 1 내지 20 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0305] 본 발명의 코팅 조성물은, 도막으로 했을 때의 가시광 투과성이 특징 중 하나이다. 그의 지표로서, 도막의 담가(헤이즈(Haze))의 값의 상한을 정할 수 있다. 헤이즈는 일반적으로 막 두께가 클수록 커지므로, 여기에서는 막 두께 5 $\mu\text{m}$  이하에서의 헤이즈가 2.0 이하, 바람직하게는 1.5 이하, 보다 바람직하게는 1.0 이하를 만족하는 것이 바람직하다. 도막의 헤이즈는, 탁도계 NDH2000(닛본 덴쇼꾸 고교(주) 제조)으로 측정된 값으로 한다.
- [0306] 본 발명의 코팅 조성물에 실리콘 하드 코팅막을 적층한 도막은, 내찰상성이 우수한 것이 두번째의 특징이다. 그의 지표로서, 도막의 내찰상성( $\Delta\text{Hz}$ )으로 상한을 정할 수 있다.  $\Delta\text{Hz}$ 는 ASTM1044에 준하여, 테이버 마모 시

험에서 마모 룬 SC-10F를 장착, 하중 500g 하에서의 500회 전후의 헤이즈를 측정, 시험 전후의 헤이즈 차( $\Delta Hz$ )이다. 막 두께  $5\mu m$  이하에서의  $\Delta Hz$ 가 15 이하, 바람직하게는 13 이하, 보다 바람직하게는 10 이하를 만족하는 것이 바람직하다.

[0307] 본 발명의 코팅 조성물은, 도막으로 한 경우의 내후성이 세번째의 특징이다. 그의 지표로서, 도막의 내후성 시험에서의 도막의 외관 변화로 정할 수 있다. 내후성 시험에서의 도막의 외관 변화는, 이와사키전기(주) 제조 아이 슈퍼 UV 테스터 W-151을 사용하고, 시험 조건은,  $1 \times 10^3 W/m^2$ 의 강도의 자외광, 온도  $60^\circ C$ , 습도 50%RH의 환경에서 도막 균열이 발생할 때까지의 적산 시간의 길이로 평가할 수 있다. 예를 들어,  $1 \times 10^3 W/m^2$ 의 강도의 자외광을 1시간 조사한 경우의 적산 에너지는  $1 kWh/m^2$ 가 되는데, 조립 단위의 변환의 규칙에 따르면, 이것은 3.6MJ(메가줄)과 동등하다. 본 발명의 경화 도막으로 피복된 물품은,  $1m^2$ 당 1500MJ의 적산 자외선 에너지를 조사한 후에도 균열, 백화 및 황변이 발생하지 않아, 양호한 외관을 유지할 수 있다.

[0308] 본 발명에서의 내후성 시험의 시험 조건 환경은 임의로 설정할 수 있는 것인데,  $1m^2$ 당 1500MJ의 적산 자외선 에너지는 약 10년의 옥외 폭로에 상당하는 것이다. 시험 조건과 옥외 폭로의 상관관은 용이하게 어렵잡을 수 있다. 예를 들어, 자외선 조도계(이와사키 덴끼(주) 제조 아이 자외선 조도계 UVP365-1)를 사용하여 옥외의 자외선량을 측정하면  $1 \times 10^1 W/m^2$ 인 것을 알 수 있다(군마현 안나가시 마쓰이다마치에서 맑은 하늘의 춘분일 정오에 측정했을 경우). 연간을 통해 1일의 평균 일조 시간을 12시간이라고 가정하면,  $12(h/일) \times 365(일/년) \times 10(년) \times 10(W/m^2) = 438(kWh/m^2) \approx 1500(MJ/m^2)$ 이 된다. 옥외의 환경은, 위도나 기후에도 의존하고, 내후성 시험이 인공적인 환경인 것을 고려하면, 어렵해서  $1500MJ/m^2$ 를 10년의 옥외 폭로에 상당한다고 생각하는 것이 타당하다. 시험 조건은, 경화 도막의 사용 환경에 따라서 적절히 변경하면 된다.

[0309] 내후성 시험에서는, 자외선 조사 중에 피복 물품을 적절히 취출하여 외관을 관측함으로써, 열화 정도를 조사할 수 있다. 외관의 변화에서 균열에 대해서는, 육안 또는 현미경을 사용하여 평가할 수 있다. 이와 같은 목적으로 사용할 수 있는 현미경은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 레이저 현미경(키엔스(주) 제조, 장치명 「VK-8710」)을 들 수 있다.

[0310] 외관의 변화에서 백화에 대해서는, 피복 물품의 헤이즈로 그의 척도를 잴 수 있다. 예를 들어, 탁도계 NDH2000(닛본 덴쇼꾸 고교(주) 제조)을 사용할 수 있다. 초기의 헤이즈를  $H_z^0$ , 시험 후의 헤이즈를  $H_z^1$ 로 했을 때에, 내후 헤이즈( $\Delta Hz' = H_z^1 - H_z^0$ )를 구할 수 있다. 내후 헤이즈( $\Delta Hz'$ )는 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 이하인 것이 더욱 바람직하다. 10을 초과하는 경우에는, 백화가 진행되어, 투명성이 나빠지므로 바람직하지 않다.

[0311] 외관의 변화에서 내황변성에 대해서는, 피복 물품의 옐로우 인덱스로 그의 척도를 잴 수 있다. 예를 들어, 색도계 Z-300A(닛본 덴쇼꾸 고교(주) 제조)를 사용할 수 있다. 초기의 옐로우 인덱스를  $YI^0$ , 시험 후의 옐로우 인덱스를  $YI^1$ 로 했을 때에, 내후 옐로우 인덱스의 차( $\Delta YI' = YI^1 - YI^0$ )를 구할 수 있고, 내황변성의 지표로 할 수 있다. 내후 옐로우 인덱스의 차( $\Delta YI' = YI^1 - YI^0$ )는 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 이하인 것이 더욱 바람직하다. 10을 초과하는 경우에는, 황변이 진행되고, 기재의 열화 및 의장성의 악화가 현저해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0312] 본 발명의 코팅 조성물은, 도막으로 했을 때의 기재와의 양호한 밀착성이 네번째의 특징이다. 그의 지표로서, JIS K5400에 준하여, 면도기 날을 사용해서, 도막에 2mm 간격으로 세로, 가로 6개씩 절취선을 넣어서 25개의 바둑판 눈을 제작하고, 셀로판테이프(등록 상표, 니치반(주) 제조)를 잘 부착시킨 후,  $90^\circ$  앞쪽 방향으로 급격하게 박리했을 때, 도막이 박리되지 않고 잔존하는 바둑판 눈수(X)를  $X/25$ 로 표시하면 된다. 바둑판 눈수(X)의 값이 25에 가까울수록 밀착성이 양호하다고 할 수 있다. 또한, 경화 도막을 갖는 기재를  $100^\circ C$ 의 수중에서 2시간 끓여, 마찬가지로의 바둑판 눈 시험을 행하면, 내수 밀착성의 지표로 할 수 있다.

[0313] 본 발명의 코팅 조성물은, 수지 기재의 표면에, 직접 또는 필요에 따라서 프라이머층이나 자외선 흡수층, 인쇄층, 기록층, 열선 차폐층, 점착층, 무기 증착막층 등을 통해 형성할 수도 있다.

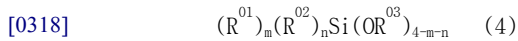
[0314] 또한 내찰상성의 기능을 요구하는 경우, 본 발명의 코팅 조성물을 프라이머로서 사용하고, 본 코팅 조성물의 경화 피막의 표면에, 실리콘계 경질 피막을 형성할 수도 있다. 이러한 적층 시스템은, 고도의 내찰상성과

동시에, 장기의 내후성도 부여하는 것이 가능하다.

[0315] 여기서 실리콘계 경질 피막으로서, 구체적으로는 실리콘 수지와 콜로이달 실리카를 포함하는 경화 피막이 바람직하다. 이러한 피막의 예로서는, 일본 특허 공개 (소)51-2736호 공보, 일본 특허 공개 (평)9-71654호 공보 등을 들 수 있다.

[0316] 구체적으로는, 실리콘 하드 코팅제가 하기 (가) 내지 (라) 성분을 함유하는 것이 바람직하고, 실리콘 하드 코팅 피막이 해당 조성물의 경화 피막인 것이 바람직하다.

[0317] (가) 하기 식 (4):



[0319] (식 중,  $R^{01}$  및  $R^{02}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기이며, 치환기끼리 서로 결합하고 있을 수도 있고,  $R^{03}$ 은 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, m, n은 각각 독립적으로 0 또는 1이며, m+n은 0, 1 또는 2임)

[0320] 로 표시되는 알콕시실란 및 그의 부분 가수분해 축합물에서 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 수지,

[0321] (나) 콜로이달 실리카,

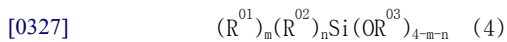
[0322] (다) 경화 촉매,

[0323] (라) 용제

[0324] 또한, 실리콘 하드 코팅제는, 상기 (가) 내지 (라) 성분에 더하여, (마) 산화티타늄을 함유할 수 있다.

[0325] (가) 성분

[0326] 본 발명에 사용되는 (가) 성분은, 하기 일반식 (4):



[0328] (식 중,  $R^{01}$  및  $R^{02}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기이며, 치환기끼리 서로 결합하고 있을 수도 있고,  $R^{03}$ 은 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, m, n은 각각 독립적으로 0 또는 1이며, m+n은 0, 1 또는 2임)

[0329] 로 표시되는 알콕시실란 및 그의 부분 가수분해 축합물에서 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 수지이다.

[0330] 상기 식 중,  $R^{01}$  및  $R^{02}$ 는 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 특히 1 내지 8의 1가 탄화수소기이며, 예를 들어 수소 원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기; 페닐기 등의 아릴기; 클로로메틸기,  $\gamma$ -클로로프로필기, 3,3',3"-트리플루오로프로필기 등의 할로겐 치환 탄화수소기;  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필기,  $\gamma$ -글리시독시프로필기, 3,4-에폭시시클로헥실에틸기,  $\gamma$ -머캅토프로필기,  $\gamma$ -아미노프로필기,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필기 등의 (메트)아크릴옥시, 에폭시, 머캅토, 아미노, 이소시아네이트기 치환 탄화수소기 등을 예시할 수 있다. 또한, 복수의 이소시아네이트기 치환 탄화수소기끼리 결합한 이소시아누레이트기도 예시할 수 있다. 이들 중에서도, 특히 내찰상성이나 내후성이 요구되는 용도로 사용하는 경우에는 알킬기가 바람직하고, 인성이나 염색성이 요구되는 경우에는 에폭시, (메트)아크릴옥시, 이소시아누레이트 치환 탄화수소기가 바람직하다.

[0331] 또한,  $R^{03}$ 은 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기를 예시할 수 있다. 이들 중에서도, 가수분해 축합의 반응성이 높은 것 및 생성되는 알코올  $R^{03}OH$ 의 증기압이 높고, 증류 제거의 용이함 등을 고려하면, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

[0332] 상기 식의 예로서는, m=0, n=0인 경우, 일반식:  $Si(OR^{03})_4$ 로 표시되는 테트라알콕시실란, 또는 그의 부분 가수분

해 축합물 (가-1)이다. 이러한 테트라알콕시실란, 또는 그의 부분 가수분해 축합물의 구체예로서는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「MS리케이트 51」 다마 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명 「MSI51」 콜코트(주) 제조), 상품명 「MS51」, 「MS56」 미쯔비시 가가꾸(주) 제조), 테트라에톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「실리케이트 35」, 「실리케이트 45」 다마 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명 「ESI40」, 「ESI48」 콜코트(주) 제조), 테트라메톡시실란과 테트라에톡시실란의 공 부분 가수분해 축합물(상품명 「FR-3」 다마 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명 「EMSi48」 콜코트(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0333]

또한,  $m=1, n=0$  또는  $m=0, n=1$ 인 경우, 일반식:  $R^{01}Si(OR^{03})_3$  또는  $R^{02}Si(OR^{03})_3$ 으로 표시되는 트리알콕시실란, 또는 그의 부분 가수분해 축합물 (가-2)이다. 이러한 트리알콕시실란, 또는 그의 부분 가수분해 축합물의 구체예로서는 히드로겐트리메톡시실란, 히드로겐트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 프로필트리이소프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 퍼플루오로옥틸에틸트리메톡시실란,  $\gamma$ -머캅토프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이소시아네이트끼리 결합한 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아나레이트, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아나레이트, 메틸트리메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「KC-89S」, 「X-40-9220」 신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조), 메틸트리메톡시실란과  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「X-41-1056」 신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0334]

$m=1, n=1$ 인 경우, 일반식:  $(R^{01})(R^{02})Si(OR^{03})_2$ 로 표시되는 디알콕시실란, 또는 그의 부분 가수분해 축합물 (가-3)이다. 이러한 디알콕시실란, 또는 그의 부분 가수분해 축합물의 구체예로서는 메틸히드로겐디메톡시실란, 메틸히드로겐디에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 메틸프로필디메톡시실란, 메틸프로필디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -머캅토프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0335]

(가) 성분의 실리콘 수지는, 상기 (가-1), (가-2) 및 (가-3)을 임의의 비율로 사용하여 제조하면 되는데, 또한 보존 안정성, 내찰상성, 내균열성을 향상시키기 위해서는, (가-1), (가-2), (가-3)의 합계 100Si몰%에 대하여 (가-1)을 0 내지 50Si몰%, (가-2)를 50 내지 100Si몰%, (가-3)을 0 내지 10Si몰%의 비율로 사용하는 것이 바람직하고, 또한 (가-1)을 0 내지 30Si몰%, (가-2)를 70 내지 100Si몰%, (가-3)을 0 내지 10Si몰%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 주성분이 되는 (가-2)가 50Si몰%미만이면, 수지의 가교 밀도가 작아지기 때문에 경화성이 낮고, 또한 경화막의 경도가 낮아지는 경향이 있다. 한편, (가-1)이 50Si몰%보다 과잉으로 사용되면, 수지의 가교 밀도가 너무 높아지고, 인성이 저하되어 균열을 피하기 어려워지는 경우가 있다.

[0336]

또한, Si몰%는 전체 Si몰 중의 비율이며, Si몰이란, 단량체라면 그의 분자량이 1몰이며, 이량체라면 그의 평균 분자량을 2로 나눈 수가 1몰이다.

[0337]

(가) 성분의 실리콘 수지를 제조할 때에는, (가-1), (가-2), (가-3)을 공지된 방법으로 (공)가수분해·축합시키면 된다. 예를 들어, (가-1), (가-2), (가-3)의 알콕시실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물의 단독 또는 혼합물을, pH가 1 내지 7.5, 바람직하게는 2 내지 7의 물로 (공)가수분해시킨다. 이때, 수중에 실리카졸 등의 금속 산화물 미립자가 분산된 것을 사용해도 된다. 이 pH 영역으로 조정하기 위해서 및 가수분해를 촉진하기 위해서, 불화수소, 염산, 질산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 시트르산, 말레산, 벤조산, 말론산, 글루탈산, 글리콜산, 메탄술폰산, 툴루엔술폰산 등의 유기산 및 무기산, 또는 표면에 카르복실산기나 술폰산기를 갖는 양이온 교환 수지 등의 고체 산 촉매, 또는 산성의 수분산 실리카졸 등의 수분산 금속 산화물 미립자를 촉매에 사용해도 된다. 또한 가수분해시에 실리카졸 등의 금속 산화물 미립자를 물 또는 유기 용제 중에 분산시

킨 것을 공존시켜도 된다. 또한 상술한 (A) 성분인 (표면 피복) 복합 산화티타늄 미립자 분산체에 있어서, 분산매가 물, 또는 수용성의 유기 용제인 경우, 이 분산체 공존 하에서, 물, 산성의 가수분해 촉매 및 알콕시실란을 혼합함으로써, 가수분해·축합 반응을 시켜도 된다. 이 경우, (A) 성분 중의 (표면 피복) 복합 산화티타늄 미립자의 표면과 알콕시실란의 가수분해 축합물이 일부 반응할 가능성이 있지만, 그것에 의해 (A) 성분 중의 (표면 피복) 복합 산화티타늄 미립자의 분산성이 향상되기 때문에 보다 바람직하다.

[0338] 이 가수분해에 있어서, 물의 사용량은 (가-1), (가-2) 및 (가-3)의 알콕시실란 및/또는 그의 부분 가수분해 축합물의 합계 100질량부에 대하여 물 20 내지 3,000질량부의 범위이면 되는데, 과잉의 물의 사용은, 장치 효율의 저하뿐만 아니라, 최종적인 조성물로 했을 경우, 잔존하는 물의 영향에 의한 도포 시공성, 건조성의 저하도 일으킬 우려가 있다. 또한 보존 안정성, 내찰상성, 내균열성을 향상시키기 위해서는, 50질량부 이상 150질량부 이하로 하는 것이 바람직하다. 물이 적으면, 얻어지는 실리콘 수지의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석에서의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 후술하는 최적 영역에까지 커지지 않는 경우가 있고, 너무 많으면, 얻어지는 실리콘 수지에 포함되는 원료 (가-2)에서 유래되는 단위 식:  $R'SiO_{(3-p)/2}(OX)_p$  {단, R'는  $R^{01}$  또는  $R^{02}$ 이며, X는 수소 원자 또는  $R^{03}$ 이며,  $R^{01}$ ,  $R^{02}$ ,  $R^{03}$ 은 상기와 동일하고, p는 0 내지 3의 정수임}로 표시되는 단위 중의  $R'SiO_{3/2}$  {단, R'는 상기와 동일함}로 표시되는 단위가, 도막의 내균열성을 유지하기 위한 최적 범위에까지 도달하지 못하는 경우가 있다.

[0339] 가수분해는, 알콕시실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물 중에 물을 적하 또는 투입하거나, 반대로 수중에 알콕시실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물을 적하 또는 투입하거나 해도 된다. 이 경우, 유기 용제를 함유해도 되지만, 유기 용제를 함유하지 않는 것이 더 바람직하다. 이것은 유기 용제를 함유할수록, 얻어지는 실리콘 수지의 GPC 분석에서의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 작아지는 경향이 있기 때문이다.

[0340] (가) 성분의 실리콘 수지를 얻기 위해서는, 상기한 가수분해에 이어, 축합시킬 필요가 있다. 축합은, 가수분해에 이어 연속적으로 행하면 되고, 통상 액온이 상온 또는 100℃ 이하의 가열 하에서 행하여진다. 100℃보다 높은 온도에서는 겔화하는 경우가 있다. 또한 80℃ 이상, 상압 또는 감압 하에서, 가수분해로 생성된 알코올을 증류 제거함으로써, 축합을 촉진시킬 수 있다. 또한, 축합을 촉진시킬 목적으로, 염기성 화합물, 산성 화합물, 금속 킬레이트 화합물 등의 축합 촉매를 첨가해도 된다. 축합 공정 전 또는 한창 진행중일 때에, 축합의 진행도 및 농도를 조절할 목적으로 유기 용제를 첨가해도 되고, 또한 실리카졸 등의 금속 산화물 미립자를 물 또는 유기 용제 중에 분산시킨 것이나, 본 발명의 (A) 성분인 (표면 피복) 복합 산화티타늄 미립자 분산체를 첨가해도 된다. 일반적으로 실리콘 수지는 축합이 진행됨과 동시에 고분자량화하여, 물이나 생성 알코올에 대한 용해성이 저하되기 때문에, 첨가하는 유기 용제로서는, 실리콘 수지를 잘 용해하고, 비점이 80℃ 이상인 비교적 극성이 높은 유기 용제가 바람직하다. 이러한 유기 용제의 구체예로서는 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 메틸프로필케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디아세톤알코올 등의 케톤류; 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 디옥산, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 등의 에테르류; 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산시클로헥실 등의 에스테르류 등을 들 수 있다.

[0341] 이 축합에 의해 얻어진 실리콘 수지의 GPC 분석에서의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 1,500 이상인 것이 바람직하고, 1,500 내지 50,000인 것이 보다 바람직하고, 2,000 내지 20,000인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 이 범위보다 낮으면, 도막의 인성이 낮고, 균열이 발생하기 쉬워지는 경향이 있으며, 한편 분자량이 너무 높으면, 경도가 낮아지는 경향이 있고, 또한 도막 중의 수지가 상분리되기 때문에 도막 백화를 야기하는 경우가 있다.

[0342] (나) 성분

[0343] (나) 성분은, 상술한 (D) 성분과 동일하며, 전항에서 설명하고 있으므로 생략한다. 또한, 그의 배합량은 (가) 성분의 실리콘 수지 고형분 100질량부에 대하여 0 내지 100질량부, 바람직하게는 5 내지 100질량부, 특히 5 내지 50질량부가 좋다.

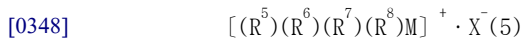
[0344] (다) 성분

[0345] (다) 성분은, 선행 기술 등에서 공지되어 있는 실리콘 하드 코팅 조성물에 사용되는 경화 촉매를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 실리콘 수지 (가) 중에 포함되는, 실라놀기, 알콕시기 등의 축합 가능 기가 축합하는 반응

을 촉진하는 경화 촉매이며, 예를 들어 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메틸레이트, 프로피온산 나트륨, 프로피온산칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 포름산나트륨, 포름산칼륨, 트리메틸벤질암모늄히드록시드, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라메틸암모늄아세테이트, n-헥실아민, 트리부틸아민, 디아자비스클로로테센(DBU), 디시안디아미드 등의 염기성 화합물류; 테트라이소프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 티타늄 아세틸아세토네이트, 알루미늄트리소부톡시드, 알루미늄트리소프로폭시드, 트리스(아세틸아세토네이트)알루미늄, 디소프로폭시(에틸아세토아세테이트)알루미늄, 과염소산알루미늄, 염화알루미늄, 코발트옥틸레이트, 코발트아세틸아세토네이트, 철아세틸아세토네이트, 주석아세틸아세토네이트, 디부틸주석옥틸레이트, 디부틸주석라우레이트 등의 금속 함유 화합물류; p-톨루엔술폰산, 트리크로아세트산 등의 산성 화합물류 등을 들 수 있다. 그 중에서 특히 프로피온산나트륨, 아세트산나트륨, 포름산나트륨, 트리메틸벤질암모늄히드록시드, 테트라메틸암모늄히드록시드, 트리스(아세틸아세토네이트)알루미늄, 디소프로폭시(에틸아세토아세테이트)알루미늄이 바람직하다.

[0346] 또한, 경화성, 내균열성에 더하여, 코팅 조성물의 보존 안정성을 유지하기 위하여 보다 적합한 경화 촉매로서, 이하의 것이 사용 가능하다.

[0347] 하기 일반식 (5)로 표시되는 분자 중에 방향족 기를 포함하지 않는 화합물이다.



[0349] (식 중,  $R^5, R^6, R^7, R^8$ 은 각각 독립적으로 할로겐 원자로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이며,  $R^5, R^6, R^7, R^8$ 에서의 각각의 타프트-두보이스(Taft-Dubois)의 치환기 입체 효과 상수( $E_s$ )의 합계가 -0.5 이하이고, M은 암모늄 양이온 또는 포스포늄 양이온이며,  $X^-$ 는 할로겐 음이온, 히드록시드 음이온, 또는 탄소수 1 내지 4의 카르복실레이트 음이온임)

[0350] 여기서, 타프트-두보이스의 치환기 입체 효과 상수( $E_s$ )란, 치환 카르복실산의 산성 하 에스테르화 반응 속도에서의 메틸기  $CH_3$ 을 기준으로 한 상대 속도이며, 하기 식으로 표시되는 {문헌 [J. Org. Chem. 45, 1164(1980), J. Org. Chem. 64, 7707(1999)] 참조}.

[0351] 
$$E_s = \log(k/k_0)$$

[0352] (식 중, k는 특정 조건 하에서의 치환 카르복실산의 산성 하 에스테르화 반응 속도이며,  $k_0$ 은 동일 조건 하에서의 메틸기 치환 카르복실산의 산성 하 에스테르화 반응 속도임)

[0353] 이 타프트-두보이스의 치환기 입체 효과 상수( $E_s$ )는, 치환기의 입체적 부피 밀도가 높음을 나타내는 일반적인 지표이며, 예를 들어 메틸기: 0.00, 에틸기: -0.08, n-프로필기: -0.31, n-부틸기: -0.31로 되어 있고,  $E_s$ 가 작을수록 입체적으로 부피 밀도가 높은 것을 나타내고 있다.

[0354] 본 발명에서는, 식 (5) 중의  $R^5, R^6, R^7, R^8$ 에서의  $E_s$ 의 합계가 -0.5 이하인 것이 바람직하다.  $E_s$ 의 합계가 -0.5보다 크면, 코팅 조성물로서의 보존 안정성이 저하되거나, 도막화했을 때나 내수 시험 후에 균열이나 백화가 발생하거나, 밀착성, 특히 내수 밀착성, 자비(boiling) 밀착성이 저하될 우려가 있다. 이것은  $E_s$ 의 합계가 -0.5보다 큰 경우(예를 들어  $R^5, R^6, R^7, R^8$ 이 메틸기), 상당하는 식 (5)로 표시되는 경화 촉매는 촉매 활성이 강해지지만, 코팅 조성물의 보존 안정성은 저하되는 경향이 있고, 또한 그 도막은 매우 흡습하기 쉬워서, 내수 시험 후의 도막 이상을 야기하는 경우가 있다. 또한,  $R^5, R^6, R^7, R^8$ 에서의  $E_s$ 의 합계는, 통상 -3.2 이상, 특히 -2.8 이상인 것이 바람직하다.

[0355] 상기 식 중,  $R^5, R^6, R^7, R^8$ 의 할로겐 원자로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 12의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 클로로메틸기,  $\gamma$ -클로로프로필기, 3,3',3"-트리플루오로프로필기 등의 할로겐 치환 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0356] 또한, M은 암모늄 양이온 또는 포스포늄 양이온이며,  $X^-$ 는 할로겐 음이온, 히드록시드 음이온 또는 탄소수 1 내지 4의 카르복실레이트 음이온이며, 히드록시드 음이온 또는 아세테이트 음이온인 것이 바람직하다.

[0357] 이러한 경화 촉매의 구체예로서는, 예를 들어 테트라n-프로필암모늄히드록시드, 테트라n-부틸암모늄히드록시드,

테트라n-펜틸암모늄히드록시드, 테트라n-헥실암모늄히드록시드, 테트라시클로헥실암모늄히드록시드, 테트라키스(트리플루오로메틸)암모늄히드록시드, 트리메틸시클로헥실암모늄히드록시드, 트리메틸(트리플루오로메틸)암모늄히드록시드, 트리메틸tert-부틸암모늄히드록시드, 테트라n-프로필포스포늄히드록시드, 테트라n-부틸포스포늄히드록시드, 테트라n-펜틸포스포늄히드록시드, 테트라n-헥실포스포늄히드록시드, 테트라시클로헥실포스포늄히드록시드, 테트라키스(트리플루오로메틸)포스포늄히드록시드, 트리메틸시클로헥실포스포늄히드록시드, 트리메틸(트리플루오로메틸)포스포늄히드록시드, 트리메틸tert-부틸포스포늄히드록시드 등의 히드록시드류, 이들 히드록시드류와 할로젠산과의 염 및 탄소수 1 내지 4의 카르복실산과의 염을 들 수 있다. 이들 중에서도, 테트라프로필암모늄히드록시드, 테트라프로필암모늄아세테이트, 테트라부틸암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄아세테이트, 테트라부틸포스포늄히드록시드, 테트라부틸포스포늄아세테이트가 바람직하다. 이것들은 1종 단독으로 사용하거나 2종 이상을 병용해도 되고, 또한 상술한 공지된 경화 촉매와 병용해도 된다.

[0358] (다) 성분의 배합량은, (가) 성분의 실리콘 수지를 경화시키는데 유효한 양이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 실리콘 수지의 고형분에 대하여 0.0001 내지 30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.001 내지 10질량%이다. 0.0001질량% 미만이면 경화가 불충분해지고, 경도가 저하되는 경우가 있고, 30질량%보다 많으면 도막에 균열이 발생하기 쉬워지는 경우나, 내수성이 저하되는 경우가 있다.

[0359] (라) 성분

[0360] (라) 성분은, 선행 기술 등에 공지되어 있는 실리콘 하드 코팅 조성물에 사용되는 용제를 사용할 수 있다. 상술한 (C) 성분과 유사하므로, 그 설명을 생략한다. 그의 배합량은, 실리콘 하드 코팅제의 고형분 농도를 1 내지 30질량%, 특히 5 내지 25질량%로 하는 양인 것이 바람직하다.

[0361] (마) 성분

[0362] (마) 성분은 산화티타늄이다. 상술한 (A) 성분과 유사한 것을 실리콘 하드 코팅 조성물에도 사용할 수 있다. (마) 성분의 상세한 설명은 (A) 성분과 마찬가지로 생략한다. 그의 배합량은, 실리콘 하드 코팅제의 고형분 농도를 1 내지 30질량%, 특히 5 내지 25질량%로 하는 양인 것이 바람직하다.

[0363] 또한, 실리콘 하드 코팅 피막의 막 두께는 0.5 내지 50 $\mu$ m, 특히 1 내지 20 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하다.

[0364] 한층 더 내찰상성을 얻기 위해서, 무기 증착막층을 본 도막 상 또는/본 도막 상에 실리콘 하드 코팅막을 더 설치한 적층막 상에 피복해도 된다. 무기 증착막층으로서, 건식 성막 공법으로 형성된 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 Si, Ti, Zn, Al, Ga, In, Ce, Bi, Sb, B, Zr, Sn 및 Ta 등의 원소를 갖는 적어도 1종 이상의 각종 금속 또는 금속 산화물, 질화물 및 황화물 등을 주성분으로 하는 층을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 고경도이고 절연성이 우수한 다이아몬드 라이크 카본막층도 들 수 있다. 무기 증착막층의 적층 방법은, 건식 성막 공법이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 분자선 에피택시법, 이온빔 데포지션, 이온 플레이팅, 스퍼터링 등의 물리 기상 성장법이나, 열 CVD, 플라즈마 CVD, 광 CVD, 에피택셜 CVD, 아토크 레이어 CVD, cat CVD 등의 화학 기상 성장법 등의 건식 성막 공법을 들 수 있다.

[0365] 이 무기 증착층의 두께는 0.1 내지 10 $\mu$ m인 것이 바람직하다.

[0366] [실시에]

[0367] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 다음의 실시예에 제한되는 것이 아니다. 또한, 하기의 예에서 %는 질량%, 부는 질량부를 나타낸다. 또한, 점도는 JIS Z8803에 기초하여 측정된 25 $^{\circ}$ C에서의 값이며, 중량 평균 분자량은 표준 폴리스티렌을 기준으로 한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다.

[0368] [합성예 1]

[0369] 표면 처리 산화티타늄 (A-1)의 합성

[0370] 공정 (i)

[0371] 무기 산화물 콜로이드 수분산액으로서, 산화티타늄-주석-망간 복합 산화물을 핵으로 하고 산화규소를 외각로 하는 코어 셸 미립자를 분산질로 하고, 물을 분산매로 하는 것을 제조하였다. 먼저, 핵이 되는 산화티타늄 미립자를 함유하는 분산액을 제조하고, 계속해서, 테트라에톡시실란을 가수분해 축합함으로써, 코어 셸 미립자를 함유하는 콜로이드 용액으로 하였다.

- [0372] 36질량%의 염화티타늄(IV) 수용액(이시하라 산교(주) 제조, 제품명 「TC-36」) 66.0g에 염화주석(IV)5수화물(와코 준야꾸 고교(주) 제조) 1.8g, 염화망간(II)4수화물(와코 준야꾸 고교(주) 제조) 0.2g을 첨가하여 잘 혼합한 후, 이것을 이온 교환수 1,000g으로 희석하였다. 이 금속염 수용액 혼합물에 5질량%의 암모니아수(와코 준야꾸 고교(주) 제조) 300g을 서서히 첨가하여 중화, 가수분해함으로써 주석과 망간을 함유하는 수산화티타늄의 침전물을 얻었다. 이때의 수산화티타늄 슬러리의 pH는 8이었다. 얻어진 수산화티타늄의 침전물을, 이온 교환수의 첨가와 데칸테이션을 반복하여 탈이온 처리하였다. 이 탈이온 처리 후의 주석을 함유하는 수산화티타늄 침전물에 30질량% 과산화수소수(와코 준야꾸 고교(주) 제조) 100g을 서서히 첨가하고, 그 후 60℃에서 3시간 교반하여 충분히 반응시켰다. 그 후, 순수를 첨가하여 농도 조절을 행함으로써, 반투명의 주석 함유 퍼옥소티타늄산 용액(고형분 농도 1질량%)을 얻었다. 용적 500mL의 오토클레이브(내압 유리 공업(주) 제조, 제품명 「TEM-D500」)에, 상기와 같이 합성한 퍼옥소티타늄산 용액 350mL를 투입하고, 이것을 200℃, 1.5MPa의 조건 하에, 240분간 수열 처리하였다. 그 후, 오토클레이브 내의 반응 혼합물을, 샘플링 관을 경유하여, 25℃의 수욕 중에 유지한 용기에 배출하여, 급속하게 냉각함으로써 반응을 정지시켜, 산화티타늄 분산액을 얻었다.
- [0373] 자기 회전자와 온도계를 구비한 세퍼러블 플라스크에, 얻어진 산화티타늄 분산액 1,000질량부, 에탄올 100질량부, 암모니아 2.0질량부를 실온(25℃)에서 첨가하여 자기 교반하였다. 이 세퍼러블 플라스크를 빙욕에 침지하여, 내용물 온도가 5℃가 될 때까지 냉각하였다. 여기에, 테트라에톡시실란 18질량부(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조, 제품명 「KBE-04」)를 첨가한 후에, 세퍼러블 플라스크를  $\mu$  리액터엑스(시코쿠계측공업(주) 제조) 내에 설치하여, 주파수 2.45GHz · 출력 1,000W의 마이크로파를 1분간에 걸쳐 조사하면서 자기 교반하였다. 그동안에, 온도계를 관측하여 내용물 온도가 85℃에 달하는 것을 확인하였다. 얻어진 혼합물을 정성 여과지(에드벤처(Advantec) 2B)로 여과하여 희박 콜로이드 용액을 얻었다. 이 희박 콜로이드 용액을 한외 여과(안드리츠(Andritz)제 필터)에 의해 10질량%까지 농축하여, 무기 산화물 콜로이드 수분산액(WT-1)을 얻었다. WT-1(200g)을 자기 교반자를 구비한 1,000mL의 세퍼러블 플라스크에 넣었다.
- [0374] 공정 (ii)
- [0375] 앞의 공정 (i)에서 WT-1을 넣은 플라스크에, 이소부틸알코올(멜타 화성(주) 제조, 200g)을 넣었다. 수성 티타니아졸과 이소부틸알코올은 완전히 상용하지 않아, 2상을 이루었다. 또한, 이소부틸알코올의 20℃에서의 물에 대한 용해도는 10(g/100g 물)이었다.
- [0376] 공정 (iii)
- [0377] 앞의 공정 (i), 공정 (ii)를 거친 플라스크에, 3-아크릴로일옥시프로필트ريم톡시실란(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조, 제품명 「KBM-5103」) 20g을 넣었다. 실란은 주로 유기층(이소부틸알코올층)에 용해하는 모습이 관찰되었다.
- [0378] 공정 (iv)
- [0379] 앞의 공정 (i) 내지 공정 (iii)을 거친 플라스크를 마이크로파 조사 장치(시코쿠계측공업(주) 제조, 제품명 「 $\mu$  리액터엑스」)의 캐비티 내에 넣었다. 자기 교반자를 700rpm으로 회전시키면서, 마이크로파를 5분간 조사하였다. 마이크로파의 조사는 액온이 최고 82℃에 달하도록, 해당 장치에 내장의 프로그램으로 제어하였다. 마이크로파 조사 후, 액온이 40℃가 될 때까지 실온에서 정치하였다. 이때에, 콜로이드 용액은 현탁 상태이었다.
- [0380] 공정 (v)
- [0381] 앞의 공정 (i) 내지 공정 (iv)를 거친 플라스크에, 자기 교반자로 교반(700rpm)하면서, 유기 용매로서 프로필렌 글리콜모노메틸에테르(니혼 뉴가자이(주) 제조, 300g)를 첨가하였다. 유기 용매 첨가 후, 반응액은 균일하고 투명한 상태를 나타냈다.
- [0382] 공정 (vi)
- [0383] 앞의 공정 (i) 내지 공정 (v)를 거친 플라스크의 내용물을 증류용 플라스크에 옮기고, 760mmHg의 압력 하에서 가열 증류 제거하였다. 플라스크 내온이 약 85℃인 시점에서 증류 제거가 일어났다. 유출량이 500g에 도달할 때까지 증류 제거를 계속하였다. 증류 제거 종료 시의 내온은 약 120℃이었다. 플라스크 내용물을 실온까지 냉각하고, 수분 농도의 분석(칼 피셔법)을 행한 결과 0.20%이었다. 합성된 오르가노티타니아졸의 동적 광산란법에 의한 체적 평균 50% 누계 입자 직경을 측정하였다. 측정 결과는 도 1과 같았다. 합성된 오르가노티타니아졸은, 투과형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주) 제조, 장치명 「HT-9000」)을 사용하여 입자의 관찰(50k)을 행하였다. 결과를 도 2에 도시하였다.

- [0384] 공정 (vii)
- [0385] 공정 (i) 내지 공정 (vi)에서 제조한 오르가노티타니아졸(200g)을 몰레클러시브 4A(간또 가가꾸(주) 제조, 「제품 번호 25958-08」, 20g)로 처리한 결과, 수분 농도가 250ppm까지 저하되었다. 이때에 응집은 나타나지 않았으므로, 공정 (vi)에서 전부 제거할 수 없었던 수분의 저감에 몰레클러시브 처리가 유용한 것이 명확해졌다.
- [0386] 공정 (viii)
- [0387] 공정 (i) 내지 공정 (vii)을 거친 오르가노티타니아졸(200g, 고형분 11질량%)과 비스{(아크릴로일옥시메틸)디메틸실릴}아잔(10g)의 반응을 질소 기류 하에 80℃에서 8시간 반응하였다. 반응 후, 양이온 교환 수지(10g, 오르가노(주) 제조, 「엠버 라이트 200CT(H)-A」)와 접촉시킴으로써 부생 암모니아를 제거하였다. 혼합물을 정성 여과지(에드벤테크 2B)로 여과하여, 표면 처리 산화티타늄 (T-1)을 얻었다. T-1(10mL)에 대하여 트리스아세틸아세토네이트철(III)(간또 가가꾸(주) 제조)의 헥사듀테리오아세톤(캠브릿지 이소토프 라보래토리즈 인크.(Cambridge Isotope Laboratories Inc.) 제조) 1M 용액을 몇 방울(ca.0.2mL) 첨가한 후, PTFE제 NMR 튜브(φ 10mm)에 옮기고, <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 스펙트럼의 측정을 행하였다. 측정 조건은, 게이트 구비 디커플링, 45도 펄스, 펄스 간격 6초의 펄스 시퀀스를 사용하고, 자장 강도 11.75T에서 7,200회의 적산을 행하였다. 얻어진 핵자기 공명 스펙트럼을 도 3에 도시하였다. 도 3으로부터 T 단위(3관능 폴리실록산)의 비율 ∫T3/∑T은 70몰% 이었다.
- [0388] [합성예 2]
- [0389] 표면 처리 산화티타늄 (A-2)의 합성
- [0390] 합성예 1에서 실시한 공정 (viii)에 있어서, 비스{(아크릴로일옥시메틸)디메틸실릴}아잔(10g) 대신에 헥사메틸디실라잔(8g)을 사용한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 표면 처리 산화티타늄 (T-2)을 얻었다. 얻어진 표면 처리 산화티타늄 (T-2)에 대하여 트리스아세틸아세토네이트철(III)(간또 가가꾸(주) 제조)의 헥사듀테리오아세톤(캠브릿지 이소토프 라보래토리즈 인크. 제조) 1M 용액을 몇 방울(ca.0.2mL) 및 내부 표준 물질로서 시클로-옥타메틸테트라실록산을 첨가한 후, PTFE제 NMR 튜브(φ 10mm)에 옮기고, <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 스펙트럼의 측정을 행하였다. 측정 조건은, 게이트 구비 디커플링, 45도 펄스, 펄스 간격 6초의 펄스 시퀀스를 사용하고, 자장 강도 11.75T에서 7,200회의 적산을 행하였다. 얻어진 핵자기 공명 스펙트럼을 도 4에 도시하였다. 도 4로부터 T 단위(3관능 폴리실록산)의 비율 ∫T3/∑T은 60몰%이었다.
- [0391] [합성예 3]
- [0392] 표면 처리 산화티타늄 (A-3)의 합성
- [0393] 합성예 1에서 실시한 공정 (viii)에 있어서, 비스{(아크릴로일옥시메틸)디메틸실릴}아잔(10g) 대신에 비스{(아크릴로일옥시프로필)디메틸실릴}아잔(11g)을 사용한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 표면 처리 산화티타늄 (T-3)을 얻었다. 얻어진 표면 처리 산화티타늄 (T-3)에 대하여 트리스아세틸아세토네이트철(III)(간또 가가꾸(주) 제조)의 헥사듀테리오아세톤(캠브릿지 이소토프 라보래토리즈 인크. 제조) 1M 용액을 몇 방울(ca.0.2mL) 첨가한 후, PTFE제 NMR 튜브(φ 10mm)에 옮기고, <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 스펙트럼의 측정을 행하였다. 측정 조건은, 게이트 구비 디커플링, 45도 펄스, 펄스 간격 6초의 펄스 시퀀스를 사용하고, 자장 강도 11.75T에서 7,200회의 적산을 행하였다. 핵자기 공명 스펙트럼으로부터 T 단위(3관능 폴리실록산)의 비율 ∫T3/∑T은 60몰%이었다.
- [0394] [비교 합성예 1]
- [0395] 표면 처리 산화티타늄 (RA-1)의 합성
- [0396] 합성예 1에서 실시한 공정 (viii)을 실시하지 않은 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 얻어진 표면 처리 산화티타늄 (T-4)에 대하여 트리스아세틸아세토네이트철(III)(간또 가가꾸(주) 제조)의 헥사듀테리오아세톤(캠브릿지 이소토프 라보래토리즈 인크. 제조) 1M 용액을 몇 방울(ca.0.2mL) 첨가한 후, PTFE제 NMR 튜브(φ 10mm)에 옮기고, <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 스펙트럼의 측정을 행하였다. 측정 조건은, 게이트 구비 디커플링, 45도 펄스, 펄스 간격 6초의 펄스 시퀀스를 사용하고, 자장 강도 11.75T에서 7,200회의 적산을 행하였다. 얻어진 핵자기 공명 스펙트럼을 도 5에 도시하였다. 도 5로부터 T 단위(3관능 폴리실록산)의 비율 ∫T3/∑T은 3몰%이었다.

- [0397] [참고예 1]
- [0398] 표면 처리 산화티타늄 (RA-2)
- [0399] 아크 플라즈마법에 의해 합성한 표면 처리 산화티타늄 미립자 분산액(CIK 나노 테크(주) 제조, 제품명 「RTTDBN-E88」)의 <sup>29</sup>Si 핵자기 공명 스펙트럼의 측정을 행하였다. 측정 조건은, 게이트 구비 디커플링, 45도 펄스, 펄스 간격 6초의 펄스 시퀀스를 사용하고, 자장 강도 11.75T에서 7,200회의 적산을 행하였다. 얻어진 핵자기 공명 스펙트럼을 도 6에 나타냈다. 도 6으로부터 T 단위(3관능 폴리실록산)의 비율  $\int(T3+T3')/\int T$ 은 100%이었다.
- [0400] <알록시실릴기 및 유기계 자외선 흡수성기가 측쇄에 결합한 비닐계 공중합체 (B)의 합성>
- [0401] [합성예 4]
- [0402] 교반기, 콘덴서 및 온도계를 구비한 2리터 플라스크에 용제로서 디아세톤알코올 152g을 투입하고, 질소 기류 하에서 80℃로 가열하였다. 여기에 미리 제조해 둔 단량체 혼합 용액(2-[2'-히드록시-5'-(2-메타크릴옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸(RUVA-93, 오즈카 가가꾸(주) 제조) 67.5g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 90g, 메틸메타크릴레이트 270g, 글리시딜메타크릴레이트 22.5g, 디아세톤알코올 350g)을 혼합한 것 중 240g 및 미리 제조해 둔 중합 개시제로서의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 2.3g을 디아세톤알코올 177.7g에 용해한 용액 중 54g을 순차 투입하였다. 80℃에서 30분 반응시킨 후, 나머지 단량체 혼합 용액과 나머지 중합 개시제 용액을 동시에 80 내지 90℃에서 1.5시간에 걸쳐 적하하였다. 또한 80 내지 90℃에서 5시간 교반하였다.
- [0403] 얻어진 트리메톡시실릴기 및 유기계 자외선 흡수성기가 측쇄에 결합한 비닐계 중합체의 점도는 5,050mPa·s, 또한 그의 공중합체 중의 자외선 흡수성 단량체의 함유량은 15%, 트리메톡시실릴기가 Si-C 결합을 통해 측쇄에 결합한 비닐계 단량체량은 20%이었다. 또한, 표준 폴리스티렌을 기준으로 하는 GPC 분석에 의한 중량 평균 분자량은 60,800이었다. 이와 같이 하여 얻어진 비닐계 공중합체(용액)를 B-1로 한다.
- [0404] [합성예 5, 6, 비교 합성예 2, 3]
- [0405] 표 1에 나타낸 조성으로, 합성예 4와 마찬가지로 하여, 비닐계 공중합체(용액) B-2, 3 및 비교용 비닐계 공중합체(용액) RB-1, 2를 얻었다.

**표 1**

알록시실릴기 및 유기계 자외선 흡수성기가 측쇄에 결합한 비닐계 공중합체 (B)의 조성  
(단위: 질량부)

	합성예 4	합성예 5	합성예 6	비교합성예 2	비교 합성예 3
(B) 비닐계 공중합체	B-1	B-2	B-3	RB-1	RB-2
MPTMS	90	45	135	90	
RUVA-1	67.5	45			67.5
RUVA-2			112		
MMA	270	285	203	337.5	355
GMA	22.5	45		22.5	22.5
VIAC		25			
MHALS		5			5
투입 합계	450	450	450	450	450

- [0406]
- [0407] (주)
- [0408] MPTMS:  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란
- [0409] RUVA-1: 2-[2'-히드록시-5'-(2-메타크릴옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸(RUVA-93, 오즈카 가가꾸(주) 제조)
- [0410] RUVA-2: 2-히드록시-4-(2-아크릴옥시에틸)벤조페논(BP-1A, 오사까 유끼 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0411] MMA: 메틸메타크릴레이트
- [0412] GMA: 글리시딜메타크릴레이트

- [0413] VIAC: 아세트산비닐
- [0414] MHALS: 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜메타크릴레이트
- [0415] <콜로이드 실리카 함유 오르가노폴리실록산 조성물의 합성>
- [0416] [합성예 7]
- [0417] 교반기, 콘텐서 및 온도계를 구비한 1리터 플라스크에 메틸트리에톡시실란 336g, 이소부탄올 94g을 투입하여, 빙냉 하에 교반하면서 5℃ 이하로 유지하고, 여기에 5℃ 이하로 한 수분산 콜로이드 실리카(스노 텍스 0(평균 입자 직경 15 내지 20nm), 닛산가가꾸 고교(주) 제조, SiO<sub>2</sub> 20% 함유품) 283g을 첨가하여 빙냉 하에서 3시간, 또한 20 내지 25℃에서 12시간 교반한 뒤, 디아세톤알코올을 27g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 50g 첨가하였다. 계속해서 경화 촉매로서 10% 프로피온산나트륨 수용액을 3g, 레벨링제로서 폴리에테르 변성 실리콘 KP-341(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조) 0.2g을 추가하고, 또한 아세트산으로 pH를 6 내지 7로 조정하였다. 그리고, 불휘발분(JIS K6833)이 20%가 되도록 이소부탄올로 조정하고, 상온에서 5일간 숙성하여 얻어진 콜로이드 실리카 함유 오르가노폴리실록산 조성물의 점도는 4.2mm<sup>2</sup>/s, GPC 분석에 의한 중량 평균 분자량은 1,100이었다. 이것을 콜로이드 실리카 함유 오르가노폴리실록산 조성물 HC-7로 한다.
- [0418] <콜로이드성 티타니아 함유 오르가노폴리실록산 조성물의 합성>
- [0419] [합성예 8]
- [0420] 교반기, 콘텐서 및 온도계를 구비한 2리터 플라스크에 메틸트리에톡시실란(251g), 산화티타늄 분산액([합성예 1]의 공정 (i)에서 합성한 실리카 피복 산화티타늄 수분산액, 고형분 농도 10%, 78g)을 실온에서 혼합하였다. 알콕시실란의 가수분해·축합에 수반되는 자기 발열(플라스크 내부 온도가 28℃에서 55℃로 변화)이 관측되었다. 이 혼합물에 실리카졸(닛산가가꾸 고교(주) 제조, 제품명 「스노 텍스 0」, 210g) 및 아세트산(와코 준야꾸 고교(주) 제조, 1.4g)을 첨가하고, 60℃에서 3시간 교반하였다. 여기에 시클로헥사논(279g)을 첨가하여 230g을 가열 증류 제거하였다. 가열 증류 제거 시에 플라스크 내 온도는 91℃에 달하였다. 얻어진 현탁물을 실온까지 냉각하고, 이소프로필알코올(372g), 레벨링제(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조, 제품명 「KP-341」, 0.23g), 아세트산(1.5g), 테트라부틸암모늄히드록시드(4.1g)를 순차 첨가하여, 60℃에서 4시간 숙성하였다. 얻어진 콜로이드성 티타니아 함유 오르가노폴리실록산 조성물의 점도는 4.3mm<sup>2</sup>/s, GPC 분석에 의한 중량 평균 분자량은 1,200이었다. 이것을 콜로이드성 티타니아 함유 오르가노폴리실록산 조성물 HC-8로 한다.
- [0421] [실시에 1 내지 8, 비교예 1 내지 5]
- [0422] 이하에 코팅 조성물로서의 실시예를 든다. 또한, 실시예 및 비교예에 사용한 약호 중, 합성예에서 설명하고 있지 않은 약호는 이하와 같다.
- [0423] <유기 용제에 분산시킨 실리카 미립자>
- [0424] D-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 분산시킨 콜로이드 실리카(PMA-ST, 고형분 농도 30%, 1차 입자 직경 10 내지 15nm, 닛산가가꾸 고교(주) 제조)
- [0425] <열가소성 수지>
- [0426] POL-1: 폴리메틸메타크릴레이트 수지(다이아날 BR-80, 미쯔비시 레이온(주) 제조)의 40% 디아세톤알코올 용액
- [0427] <유기계 자외선 흡수제>
- [0428] UVA-1: 2-[2-히드록시-4-(1-옥틸옥시카르보닐에톡시)페닐]-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진(티누빈 479, 시바 스페셜티 케미컬즈(주) 제조)
- [0429] UVA-2: 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논(시소브 106, 시프로 화성(주) 제조)
- [0430] <힌더드 아민계 광안정제>
- [0431] HALS-1: N-아세틸-3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)피롤리딘-2,5-디온(샌드 바 3058Liq. 클라리언트·재팬(주) 제조)
- [0432] <탈수제>

- [0433] E-1: 오르토포름산에틸
- [0434] 또한, 실시예 중의 각종 물성의 측정 및 평가는 이하의 방법으로 행하였다.
- [0435] 평가는, 본 발명의 코팅 조성물의 경화 피막 단독막에 대하여 각종 평가를 행하였다.
- [0436] 표 2 내지 4에 나타난 조성(고형분 환산)으로 배합한 조성물을, 전체 고형분 농도가 10%가 되도록, 디아세톤알코올과 프로필렌글리콜모노메틸에테르의 질량 비율을 20/80으로 한 혼합 용제로 조정하여 코팅에 사용하였다.
- [0437] 얻어진 각 코팅 조성물을, 표면을 청정화한 0.5mm 폴리카보네이트 수지판(유피론 시트, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조)에 경화 도막으로서 약 6 내지 8 $\mu$ m가 되도록 딥 코팅법으로 도포하고, 120 $^{\circ}$ C에서 60분 경화시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 도막을 시험편으로 하여, 각종 물성 평가의 결과를 표 2 내지 4에 나타냈다.
- [0438] (1) 분산 안정성: 코팅 조성물을 실온 1주일간 방치한 후, 배합한 표면 처리 산화티타늄 미립자의 분산 상태를 다음의 기준으로 평가하였다.
- [0439] ○: 침강 없고, 분산되어 있다
- [0440] ×: 응집, 침강되어 있다
- [0441] (2) 초기 도막 외관: 코팅 조성물의 경화 피막 단독막의 시험편에 대하여 도막 외관을 육안으로 관찰하였다.
- [0442] (3) 도막 투명성: 도막의 헤이즈를 헤이즈 미터(NDH2000: 닛본 덴쇼꾸 고교(주))로 측정하였다.
- [0443] (4) 1차 밀착성: JIS K5400에 준거하여, 시험편을 면도기의 날로 2mm 간격의 중형 6개씩 절취선을 넣어 25개의 바둑판 눈을 만들고, 시판되고 있는 셀로판 점착 테이프를 잘 밀착시킨 후, 90도 앞쪽 방향으로 급격하게 박리했을 때, 피막이 박리되지 않고 잔존한 바둑판 눈수(X)를 X/25로 표시하였다.
- [0444] (5) 내수성 및 내수 밀착성: 시험편을 비등수 중에 2시간 침지한 후에, 육안으로 외관 관찰 및 상기 (4)와 마찬가지로 하여 밀착성 시험을 행하였다.
- [0445] (6) 내찰상성 시험: ASTM1044에 준거하여, 테이버 마모 시험기로 마모 룬 CS-10F를 장착하고, 하중 500g 하에서 500회전 후의 헤이즈 값을 측정하였다. 내찰상성(%)은 (시험 후의 헤이즈 값)-(시험 전의 헤이즈 값)으로 나타냈다.
- [0446] (7) 내후성 시험:
- [0447] <조건 설정>
- [0448] 자외선 조도계(이와사키전기(주) 제조·아이 자외선 조도계 UVP365-1)를 사용하여 옥외의 자외선량을 측정하였다. 군마현 안나가시 마쓰이다마치에서 맑은 하늘날의 춘분일(2012년 3월 20일)의 정오에 자외선량을 측정된 결과,  $1 \times 10^1 \text{W/m}^2$ 인 것이 명확해졌다. 이 자외선량은 종래부터 보고(문헌 [International Commission on Illumination 1972년 20권 47 페이지, CIE Publication])되어 있는 것과 고려해도 전형적인 값이었다. 본 발명에서의 경화 도막의 내후성은, 10년간의 옥외 폭로 상당으로 설정하였다. 연간을 통하여 1일의 평균 일조 시간을 12시간이라고 가정한 결과, 적산 에너지선량은  $12(\text{h/일}) \times 365(\text{일/년}) \times 10(\text{년}) \times 10(\text{W/m}^2) = 438(\text{kWh/m}^2) \approx 1500(\text{MJ/m}^2)$ 라고 어림잡을 수 있었다.
- [0449] 내후성의 평가
- [0450] 이와사키전기(주) 제조 아이 슈퍼 UV 테스터 W-151을 사용하고, 시험 조건은  $1 \times 10^3 \text{W/m}^2$ 의 강도의 자외광, 온도 60 $^{\circ}$ C, 습도 50%RH의 환경에서, 1m<sup>2</sup>당 750 및 1500MJ의 적산 자외선 에너지를 조사했을 때마다 평가를 행하였다.
- [0451] [황변도]
- [0452] 색도계 Z-300A(닛본 덴쇼꾸 고교(주) 제조)를 사용하여, 도막의 초기 옐로우 인덱스를  $YI^0$ , 내후성 시험 후의 옐로우 인덱스를  $YI^1$ 로 했을 때의 옐로우 인덱스의 차( $\Delta YI = YI^1 - YI^0$ )를 황변도로서 평가하였다.
- [0453] [내후 도막 균열]

- [0454] 내후성 시험 후의 도막 외관을 하기의 기준으로 평가하였다.
- [0455] ○: 이상 없음
- [0456] △: 약간 균열 있음
- [0457] ×: 도막 전체에 균열 있음
- [0458] [내후 도막 박리]
- [0459] 내후성 시험 후의 도막 상태를 하기의 기준으로 평가하였다.
- [0460] ○: 이상 없음
- [0461] △: 일부 박리
- [0462] ×: 전체면 박리

**표 2**

조성(고형분 환산)과 피막 특성

배합량(질량부)	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
(B)(알콕시실릴기+자외선 흡수성기) 함유 비닐계 공중합체	B-1 100 부	B-2 100 부	B-3 100 부	B-1 100 부
(A) 표면 처리 산화 티타늄	A-1 10 부	A-1 10 부	A-1 10 부	A-1 3 부
(D) 콜로이드 실리카		D-1 5 부		
첨가제		UVA-1 3 부 물 0.5 부	POL-1 5 부	HALS-1 1 부
<b>평가 결과</b>				
분산 안정성	○	○	○	○
초기 도막 외관	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
초기 Hz	0.5	0.3	1.6	0.8
1 차 밀착성	25/25	25/25	25/25	25/25
내수성 외관	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
내수 밀착성	25/25	25/25	25/25	25/25
내찰상성(%)	17	15	12	14
내후성 750MJ/m <sup>2</sup>	황변도	<1	<1	<1
	도막 균열	○	○	○
	도막 박리	○	○	○
내후성 1500MJ/m <sup>2</sup>	황변도	4	6	3
	도막 균열	○	○	○
	도막 박리	○	○	○

[0463]

표 3

조성(고형분 환산)과 피막 특성

배합량(질량부)		실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8
(B)(알콕시실릴기+자외선 흡수성기) 함유 비닐계 공중합체		B-1	B-1	B-3	B-1
		100 부	100 부	100 부	100 부
(A) 표면 처리 산화 티타늄		A-1	A-2	A-2	A-3
		5 부	5 부	10 부	10 부
평가 결과					
분산 안정성		○	○	○	○
초기 도막 외관		이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
초기 Hz		0.7	0.4	0.8	0.5
1 차 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25
내수성 외관		이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
내수 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25
내찰상성(%)		17	15	12	14
내후성 750MJ/m <sup>2</sup>	황변도	<1	<1	<1	<1
	도막 균열	○	○	○	○
	도막 박리	○	○	○	○
내후성 1500MJ/m <sup>2</sup>	황변도	3	5	3	3
	도막 균열	○	○	○	○
	도막 박리	○	○	○	○

[0464]

표 4

조성(고형분 환산)과 피막 특성

배합량(질량부)		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
(B)(알콕시실릴기+자외선 흡수성기) 함유 비닐계 공중합체		B-1	B-1	B-1	RB-1	RB-2
		100 부	100 부	100 부	100 부	100 부
(A) 표면 처리 산화 티타늄		RA-1	RA-1	RA-2	A-1	A-1
		5 부	10 부	10 부	10 부	10 부
평가 결과						
분산 안정성		×	×	×	○	○
초기 도막 외관		이상 없음	백화	이상 없음	이상 없음	미(微)백화
초기 Hz		3.5	4.5	6.0	0.7	2.2
1 차 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
내수성 외관		미(微)백탁	미백탁	미백탁	이상 없음	이상 없음
내수 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25	10/25
내찰상성(%)		20	20	15	12	20
내후성 750MJ/m <sup>2</sup>	황변도	5	6	3	1	2
	도막 균열	×	△	△	○	○
	도막 박리	△	△	○	○	×
내후성 1500MJ/m <sup>2</sup>	황변도	-	-	4	5	-
	도막 균열	-	-	×	△	-
	도막 박리	△	△	-	×	-

[0465]

[0466] [실시에 9 내지 16, 비교예 6 내지 10]

[0467] 이하에 본 발명의 코팅 조성물을 프라이머로서 사용하고, 해당 경화 피막 상에 콜로이드알 실리카 함유 오르가노 폴리실록산 조성물층을 순차 경화·적층시킨 적층막에 관한 실시예를 든다. 이들 적층막에 대해서도 전항에 따라서 각종 평가를 행하였다.

[0468] 표 5 내지 7에 나타난 조성(고형분 환산)으로 배합한 조성물을, 전체 고형분 농도가 10%가 되도록, 디아세톤알

코올과 프로필렌글리콜모노메틸에테르의 질량 비율을 20/80으로 한 혼합 용제로 조정하여 코팅에 사용하였다.

[0469]

얻어진 각 코팅 조성물을, 표면을 청정화(이소프로필알코올로 표면을 씻은 후, 건조)한 0.5mm 폴리카르보네이트 수지판(유피론 시트, 미쯔비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조)에 경화 도막으로서 약 6 내지 8 $\mu$ m가 되도록 딥 코팅법으로 도포하고, 120 $^{\circ}$ C에서 60분 경화시켰다. 또한 해당 도막 상에 합성예 7, 8에서 제작한 폴리실록산 조성물(HC-7, 8)을 경화 도막으로서 약 2 내지 3 $\mu$ m가 되도록 딥 코팅법으로 도포하고, 120 $^{\circ}$ C에서 60분 경화시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 도막을 시험편으로 하여, 각종 물성 평가의 결과를 표 5 내지 7에 나타냈다.

표 5

조성(고형분 환산)과 피막 특성

배합량(질량부)	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12
(B)(알콕시실릴기+자외선 흡수성기) 함유 비닐계 공중합체	B-1 100 부	B-2 100 부	B-3 100 부	B-1 100 부
(A)(표면 피복)복합 산화 티타늄 미립자 분산체	A-1 10 부	A-2 10 부	A-1 10 부	A-1 3 부
(D) 콜로이달 실리카		D-1 10 부		
첨가제		UVA-1 3 부	POL-1 5 부	HALS-1 1부 E-1 3부
적층한 폴리실록산 조성물	HC-8	HC-7	HC-8	HC-8
평가 결과				
분산 안정성	○	○	○	○
초기 도막 외관	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
초기 Hz	0.5	0.3	0.9	0.7
1차 밀착성	25/25	25/25	25/25	25/25
내수성 외관	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
내수 밀착성	25/25	25/25	25/25	25/25
내찰상성(%)	4	5	2	4
내후성 750MJ/m <sup>2</sup>	황변도	<1	<1	<1
	도막 균열	○	○	○
	도막 박리	○	○	○
내후성 1500MJ/m <sup>2</sup>	황변도	5	8	4
	도막 균열	○	○	○
	도막 박리	○	○	○

[0470]

표 6

조성(고형분 환산)과 피막 특성

배합량(질량부)		실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16
(B)(알콕시실릴기+자외선 흡수성기) 함유 비닐계 공중합체		B-1 100 부	B-1 100 부	B-3 100 부	B-1 100 부
(A)(표면 피복)복합 산화 티타늄 미립자 분산체		A-1 5 부	A-2 5 부	A-2 10 부	A-3 10 부
적응한 폴리실록산 조성물		HC-8	HC-7	HC-8	HC-8
평가 결과					
분산 안정성		○	○	○	○
초기 도막 외관		이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
초기 Hz		1.0	0.8	0.8	0.8
1 차 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25
내수성 외관		이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
내수 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25
내칼상성(%)		6	4	7	5
내후성 750MJ/m <sup>2</sup>	황변도	<1	<1	<1	<1
	도막 균열	○	○	○	○
	도막 박리	○	○	○	○
내후성 1500MJ/m <sup>2</sup>	황변도	5	5	8	7
	도막 균열	○	○	○	○
	도막 박리	○	○	○	○

[0471]

표 7

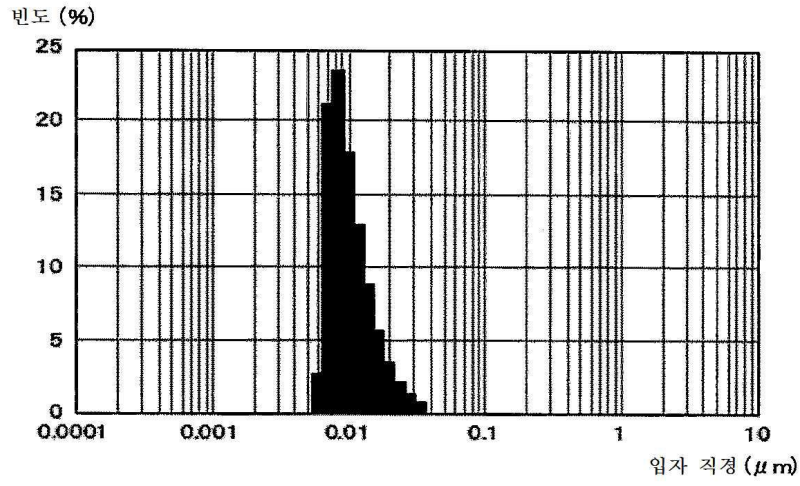
조성(고형분 환산)과 피막 특성

배합량(질량부)		비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
(B)(알콕시실릴기+자외선 흡수성기) 함유 비닐계 공중합체		B-1 100 부	B-1 100 부	B-1 100 부	RB-1 100 부	RB-2 100 부
(A)(표면 피복)복합 산화 티타늄 미립자 분산체		RA-1 5 부	RA-1 10 부	RA-2 10 부	A-1 10 부	A-2 10 부
적응한 폴리실록산 조성물		HC-7	HC-7	HC-7	HC-8	HC-8
평가 결과						
분산 안정성		×	×	×	○	○
초기 도막 외관		백화	백화	백화	이상 없음	미백화
초기 Hz		5.5	8.9	5.6	0.6	2.0
1 차 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
내수성 외관		백화	백화	백화	이상 없음	백화
내수 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
내칼상성(%)		5	4	4	5	3
내후성 750MJ/m <sup>2</sup>	황변도	-	-	-	9	10
	도막 균열	-	-	-	×	×
	도막 박리	-	-	-	×	×
내후성 1500MJ/m <sup>2</sup>	황변도	-	-	-	-	-
	도막 균열	-	-	-	-	-
	도막 박리	-	-	-	-	-

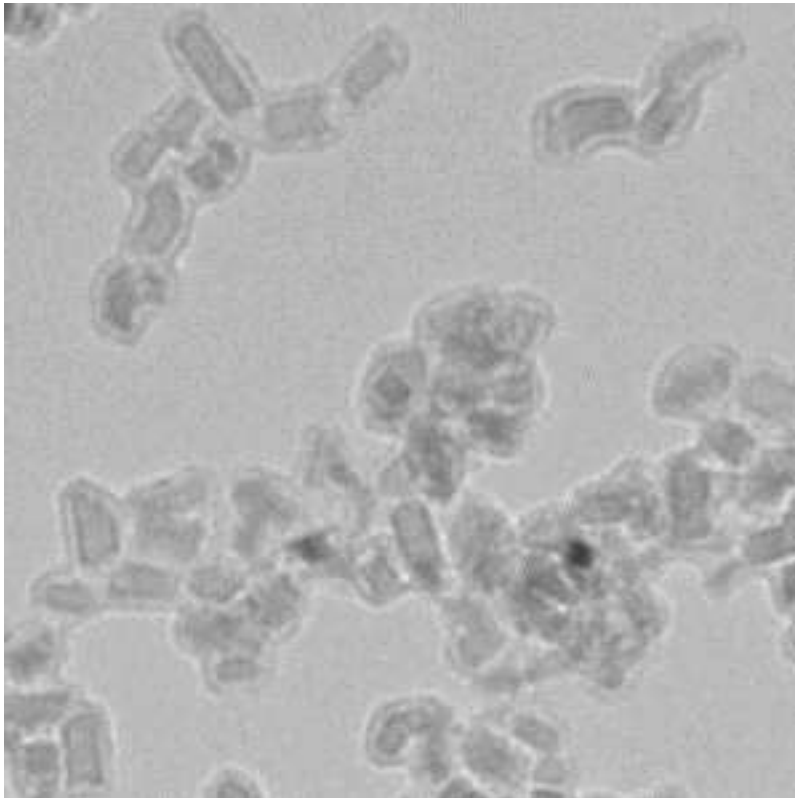
[0472]

도면

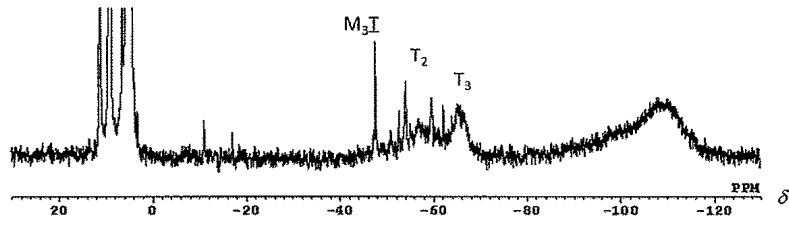
도면1



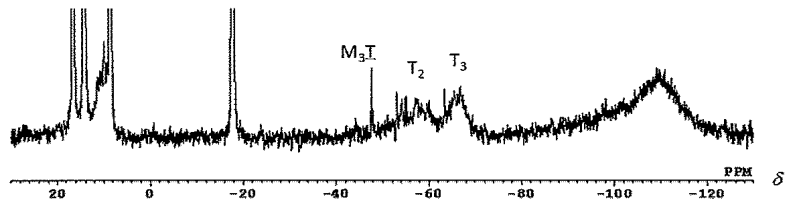
도면2



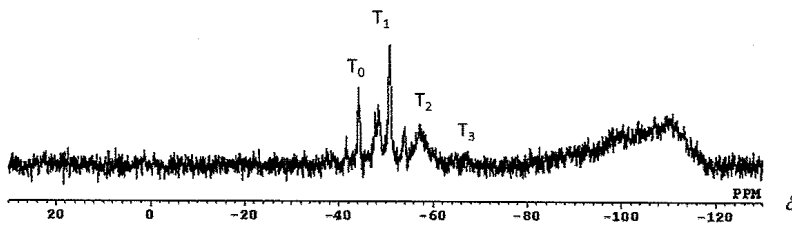
도면3



도면4



도면5



도면6

