



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0036863
(43) 공개일자 2025년03월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) B05D 3/06 (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01) C09D 183/16 (2006.01)
C09D 7/65 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 7/0427 (2022.01)
B05D 3/065 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7004162
- (22) 출원일자(국제) 2022년08월31일
심사청구일자 2025년02월10일
- (85) 번역문제출일자 2025년02월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/032802
- (87) 국제공개번호 WO 2024/047806
국제공개일자 2024년03월07일
- (71) 출원인
가부시키가이샤 레니아스
일본국 히로시마켄 미하라시 누타타니시쵸 오바라
아자 소테카케 200-76
- (72) 발명자
이와이 카즈후미
일본국 히로시마켄 미하라시 누타타니시쵸 오바라
아자 소테카케 200-76 가부시키가이샤 레니아스
나이
- (74) 대리인
하영욱

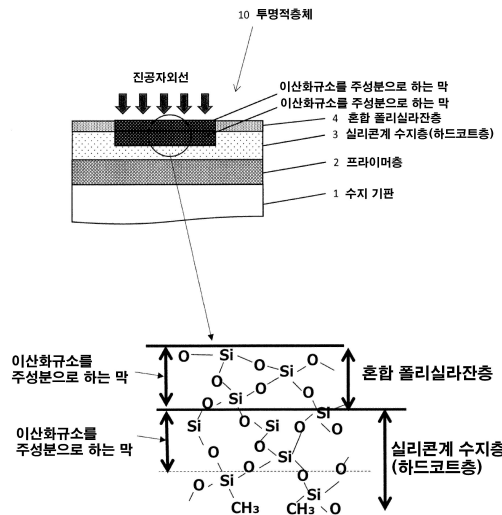
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 투명 적층체의 제조 방법

(57) 요약

자동차나 철도 등의 차량, 비행기, 선박 등의 수송 기기의 방풍으로서 사용되는 투시용 혹은 채광용의 투명 적층체의 제조 방법을 제공한다. 수지 기판(1) 상에 실리콘계 수지층(3)을 형성하고, 실리콘계 수지층(3)의 표면에 오르가노폴리실라잔의 퍼하이드로폴리실라잔에 대한 고휘분 비율(O/P비)이 1wt% 이상 25wt% 이하로 혼합한 혼합 폴리실라잔을 도포하여 경화시킨 혼합 폴리실라잔층(4)을 형성하고, 혼합 폴리실라잔층(4) 상에서 파장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사함으로써, 혼합 폴리실라잔층(4)을 통해서 실리콘계 수지층의 일부를 이산화규소의 개질막으로 개질한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B05D 3/067 (2013.01)

C08J 7/123 (2021.05)

C09D 183/16 (2013.01)

C09D 7/65 (2018.01)

C08J 2383/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수지 기판 상에 실리콘계 수지층을 형성하고,

상기 실리콘계 수지층의 표면에 오르가노폴리실라잔의 퍼하이드로폴리실라잔에 대한 고형분 비율(O/P비)이 1wt% 이상 25wt% 이하로 혼합한 혼합 폴리실라잔을 도포하여 경화시킨 혼합 폴리실라잔층을 형성하고,

상기 혼합 폴리실라잔층 상에서 파장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사함으로써, 상기 혼합 폴리실라잔층을 통해서 실리콘계 수지층의 일부를 이산화규소의 개질막으로 개질하는 것을 특징으로 하는, 투명 적층체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

혼합 폴리실라잔층의 막두께를 11nm 이상 565nm 미만으로 하는 것을 특징으로 하는, 투명 적층체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 진공 자외선의 조사량은 2J/cm² 이상 8J/cm² 이하인 것을 특징으로 하는, 투명 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자동차나 철도 등의 차량, 비행기, 선박 등의 수송 기기의 방풍로서 사용되는 투시용 혹은 채광용의 투명 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차나 철도 등의 차량, 비행기, 선박 등의 수송 기기의 방풍 유리는, 옥외 환경 하에 드러내어지거나, 또는 와이퍼에 의해 계속적으로 마찰되는 환경 하에 있어서 사용된다. 폴리카보네이트 등의 수지 기판은, 유리체의 기판에 비해 경량이며, 투시용 및 채광용 등의 창 재료로서 유리로 만든 기판을 대신하는 것으로 기대되고 있다. 수지 기판은 성형성이 우수한 한편, 표면은 매우 상처가 나기 쉽다. 그래서, 수지 기판을 방풍 유리와 같은 가혹한 환경에서도 사용할 수 있도록, 수지 기판 상에 이산화규소를 주성분으로 하는 개질막을 형성하여 내찰상성의 향상을 도모하는 것이 행해지고 있다. 이 개질층은, 수지 기판의 표면에 아크릴 수지 혹은 하드코트를 도포 형성하여 경질 박막을 형성함으로써 행해진다.

[0003] 예를 들면 특허문헌 1에 의하면, 실록산 수지를, 딥 코팅법에 의해 도포하고 그 표면에 진공 자외선을 조사함으로써, 이산화규소를 주성분으로 하는 개질막을 형성한다. 동 문헌에 의하면, 개질막의 막두께를 0.6 μ m 이상으로 증가시키면 크랙이 생긴다는 문제가 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에 의하면, 차량용의 창재로서, 플라스틱 기판 상에 실록산계 중합체 성분과 유기계 중합체 성분을 포함하는 하드코트층(I)이 적층되고, 하드코트층(I) 상에 폴리실라잔(Polysilazane)으로부터 전화한 실리카막(II)을 더욱 형성한 적층체가 개시되어 있다. 폴리실라잔은 -(SiH₂NH)-를 기본 유닛으로 하는 유기 용체에 가용한 무기 폴리머이다.

[0005] 동 특허문헌에 의한 적층체에서는, 하드코트층(I) 내에 있어서, 실리카막(II)과 접하는 층에 실록산계 중합체 성분이 상대적으로 많이 존재하고, 기판층에 유기계 중합체 성분이 상대적으로 많이 존재하도록 형성되어 있다. 이러한 하드코트층(I)의 형성은 하드코트층을 도포한 후에, 활성 에너지선 조사에 의해 경화시킴으로써 행한다. 실리카막(II)의 형성은 폴리실라잔 함유 피복 조성물을 도포함으로써 행한다. 실리카막(II)과 접하는 층에 실록

산계 중합체 성분을 상대적으로 많이 존재시킴으로써, 실리카막(II)과의 접착성을 향상시키고 있다.

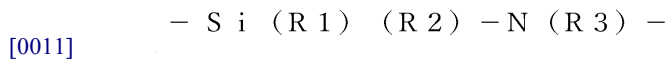
[0006] 특허문헌 3은 태양전지나 액정 등의 전자 디바이스에 사용되는 플렉시블한 가스 배리어성 필름에 관한 기술이다. 이 기술에 의하면, 폴리실라잔을 함유하는 조성물의 도포액을 인접층 상에 도포한 후, 진공 자외선 조사에 의한 개질 처리를 실시함으로써 무기물을 포함하는 배리어층을 형성하는 것을 언급하고 있다. 또한 동 문헌에 의하면, 인접층을 실시함으로써 진공 자외선 조사 전의 폴리실라잔 도포막 중에 실라놀기 등이 생성되지 않고, 그 후의 진공 자외선 조사에 의해, 폴리실라잔의 분자 결합을 절단하여 도막 표면의 세라믹화(실리카 개질)가 이루어진다. 그리고, 폴리실라잔층의 막두께 150nm일 때, 5~100nm(SiO₂ 열산화막 환산값) 정도의 영역에서, Si, N, O 원자의 비율이 거의 일정해지는 연속 영역이 깊이 방향으로 2nm 이상 존재하는 필름이 작성된다고 하고 있다.

[0007] 추가로, 동 문헌에서는, 폴리실라잔으로서 퍼하이드로폴리실라잔이 특히 바람직하다고 하면서, 퍼하이드로폴리실라잔과 오르가노폴리실라잔을 혼합하여 사용하는 것도 시사하고 있다. 그러나, 실시예에서는 퍼하이드로폴리실라잔의 예만이 나타내어져 있다.

[0008] 특허문헌 4에 의한 투명 적층체의 제조 방법은, 수지 기판 상에 형성된 실리콘계 수지층의 표면에 폴리실라잔을 주성분으로 하는 조성물을 도포하고, 이것을 경화시켜 실리카에 전화한 경화 폴리실라잔층으로 해서 경화 폴리실라잔층 상에서 과장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사함으로써, 경화 폴리실라잔층을 통해서 실리콘계 수지층의 일부를 이산화규소의 개질막으로 개질한다. 실리콘계 수지층에 진공 자외선이 조사됨으로써 휘발된 가스가 경화 폴리실라잔층의 가스 배리어성에 의해 수지 기판 내로 확산하여 표면을 거칠게 해서 상처를 내지 않고, 초축진 내후 시험(SUV)에 있어서 크랙, 벗겨짐의 성능을 향상시키고 있다.

[0009] 동 문헌에서도, 폴리실라잔으로서는 퍼하이드로폴리실라잔이 바람직하다고 하고 있지만, 오르가노폴리실라잔의 선택 가능성도 시사하고 있다. 그러나, 실시예에서는 퍼하이드로폴리실라잔의 예만이 나타내어져 있다.

[0010] 또한 퍼하이드로폴리실라잔이란, 하기 일반식(화1)의 R1, R2 및 R3의 전부가 수소원자인 폴리실라잔(PHPS라고도 함)이다. 또한 오르가노폴리실라잔이란, 하기 일반식(화1)의 Si와 결합하는 수소 부분이 일부 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 아릴기, 알킬실릴기, 알킬아미노기 또는 알콕시기 등으로 치환된 폴리실라잔(OPSZ라고도 함)이다.



선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 제4536824호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제6256858호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제5935263호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2020-104462호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 특허문헌 4에 있어서는, 경화 폴리실라잔층과 실리콘계 수지층의 계면에 진공 자외선을 도달시켜 계면 반응을 유기시킴으로써, 경화 폴리실라잔층을 통해서 실리콘계 수지층의 일부를 이산화규소의 개질막에 개질해서 밀착성을 개선시킨 결과, 폴리실라잔을 도포하지 않는 실리콘계 수지층에 진공 자외선을 조사하는 경우에 비해, 내후성, 내열성이 향상하는 것을 나타냈다.

[0014] 본출원인은, 내후성, 내열성을 더욱 향상시키기 위해 예의검토를 진행시켰다. 또한 동 문헌에 있어서, 주장되는 폴리실라잔의 막두께는 10~100nm으로 하고 있으며, 이러한 매우 좁은 범위 내에서, 자동차나 철도 등의 차량, 비행기, 선박 등의 수송 기기의 방풍의 넓은 면적 또한 곡면에 대하여 막두께의 품질을 관리하는 것은 비용을

요하기 때문에, 이 개선도 검토되었다.

[0015] 본 발명의 목적은, 자동차나 철도 등의 차량, 비행기, 선박 등의 수송 기기의 방풍으로서 사용되는 투시용 혹은 채광용의 투명 적층체의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 투명 적층체의 제조 방법은, 수지 기판 상에 실리콘계 수지층을 형성하고, 상기 실리콘계 수지층의 표면에 오르가노폴리실라잔의 퍼하이드로폴리실라잔에 대한 고형분 비율(O/P비)이 1wt% 이상 25wt% 이하로 혼합한 혼합 폴리실라잔을 도포하여 경화시킨 혼합 폴리실라잔층을 형성하고, 상기 혼합 폴리실라잔층 상에서 파장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사함으로써, 상기 혼합 폴리실라잔층을 통해서 실리콘계 수지층의 일부를 이산화 규소의 개질막으로 개질하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 오르가노폴리실라잔을 퍼하이드로폴리실라잔과 혼합함으로써 오르가노폴리실라잔 단독의 경우보다 실리콘계 수지층에의 도포가 용이해지는 것을 발견했다. 이어서, 도포되고 경화된 혼합 폴리실라잔층 상에서 파장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사한 경우의 혼합 폴리실라잔층 막두께의 검토를 행하고, 막두께 565nm 미만으로 함으로써 SUV 내후성이 우수한 투명 적층체를 얻을 수 있었다. 혼합 폴리실라잔층의 막두께의 범위를 넓게 할 수 있으므로, 자동차나 철도 등의 차량, 비행기, 선박 등의 수송 기기의 방풍의 넓은 면적 또한 곡면에 대하여, 생산성을 높여 막두께의 품질을 관리하는 것이 가능하다.

[0018] 또한, 자외선 조사 후의 폴리실라잔층의 막두께를 100~300nm로 함으로써, SUV 내후성이 우수한 투명 적층체를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 오르가노폴리실라잔을 실리콘계 수지층에 스펀코트로 도포한 예를 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명의 개질 방법에 의해 제조된 투명 적층체의 단면을 모식적으로 나타낸 도이다.

도 3은 SUV 내후성, 내열 시험의 결과를 나타낸 도이다.

도 4는 O/P비를 변화시켰을 때의 내마모성의 시험 결과를 나타낸 도이다.

도 5는 촉매가 미치는 SUV 내후성에 관한 시험 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 진공 자외선의 조사량을 늘리는 것의 영향에 대한 시험 결과를 나타낸 도이다.

도 7은 각 막두께에 대해서 내열성 시험, SUV 내후성 시험, 테이버 마모 시험의 결과를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 퍼하이드로폴리실라잔은 무기 피막을 형성하는 것에 대해서, 오르가노폴리실라잔은 무기 유기 하이브리드 피막을 형성한다. 오르가노폴리실라잔의 피막에는 유기기가 포함되는 만큼, 퍼하이드로폴리실라잔의 무기피막보다 인성이 향상되어, 막두께를 두껍게 한 경우에도 크랙의 발생을 억제할 수 있는 것이 기대되고 있다.

[0021] 그래서, 발명자들은 오르가노폴리실라잔을 사용하여, 특허문헌 4에 나타내는 바와 같이, 수지 기판 상에 형성된 실리콘계 수지층의 표면에 오르가노폴리실라잔을 주성분으로 하는 조성물을 도포하고, 이것을 경화시켜 실리카로 전화한 혼합 폴리실라잔층으로 해서 혼합 폴리실라잔층 상에서 파장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사하는 것을 시도해 보고, 작성한 시료를 평가했다.

[0022] 도 1은 오르가노폴리실라잔을 실리콘계 수지층에 스펀코트로 도포한 예를 나타내고 있다. 도포 대상의 실리콘계 수지층은 알콕시실란을 베이스로 하고, 촉합 반응을 경유하여 얻어진 실록산졸을 가수분해해서 얻어지는 실록산수지를, 딥코팅법에 의해 도포하고 경화하여 형성한 하드코트층이다. 이용한 오르가노폴리실라잔은 머크 코만데이토게젤 샤프트 아우프 아크첸사에 의한 DURAZANE 1000시리즈(DURAZANE는 동사의 등록상표)부터 1033을 선택했다. DURAZANE1033은 액상 저점성, 용제 불요의 수지이다.

[0023] 특허문헌 3에 의하면, 오르가노폴리실라잔은 메틸기 등의 알킬기를 가짐으로써 하지 기재와의 접착성이 개선되는 것이었지만, 출원인에 의한 시험에서는 DURAZANE1033은 튕겨서 물방울 모양이 되어 성막시킬 수 없었다. 시

험한 것은, 원액의 DURAZANE1033(도 1C, 100wt%)에 용제를 첨가하고, DURAZANE1033의 비를 25wt%(도 1A), 50wt%(도 1B)로 조제한 시료이다. 이와 같이, 오르가노폴리실라잔은 실리콘계 수지층에의 도포가 실제로는 곤란하다. 또한, 도 1D는 공칭된 화학식이다.

- [0024] 다음에 발명자들은, 오르가노폴리실라잔을 퍼하이드로폴리실라잔과 혼합함으로써 오르가노폴리실라잔 단독의 경우보다 실리콘계 수지층에의 도포가 용이해지는 것을 발견했다. 오르가노폴리실라잔 고품분과 퍼하이드로폴리실라잔 고품분의 중량에 관한 유기/무기비(O/P비)를 3배(오르가노폴리실라잔 고품분의 중량 300에 대하여 퍼하이드로폴리실라잔 고품분의 중량 100)로 조제한 경우에도, 상기 실리콘계 수지층 상에 스핀코트에 의해 3000rpm(1분간)으로 막두께 100nm의 막을 성막할 수 있었다. 여기에서 사용한 퍼하이드로폴리실라잔은, Sanwa Kagaku Corporation의 트레스마일(TRESMILE) #100-15(트레스마일은 Sanwa Kagaku Corporation의 등록상표)이다.
- [0025] 그리고, 오르가노폴리실라잔과 퍼하이드로폴리실라잔을 혼합한 시료(이하, 혼합 폴리실라잔이라 칭함)를 사용함으로써 수지 기판 상에 형성된 실리콘계 수지층의 표면에 혼합 폴리실라잔을 도포하고, 이것을 경화시켜 실리카로 전화한 혼합 폴리실라잔층으로 해서 혼합 폴리실라잔층 상에서 파장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사하고, 혼합 폴리실라잔층을 통해서 실리콘계 수지층의 일부를 이산화규소의 개질막으로 개질하는 것을 검토했다.
- [0026] 특허문헌 4에 있어서는, 실록산 결합을 갖는 폴리머에 의한 실리콘계 수지층(하드코트층)을 형성하여 진공 자외선을 조사하면, 폴리머의 유기물이 실리콘계 수지층의 표면으로부터 휘발하고, 이산화규소를 주성분으로 하는 개질막의 표면의 거칠기가 커진다는 현상이 관찰되고 있다. 3nm 이하의 당초 표면 거칠기(Rmax)이었던 것이, 조사 에너지가 8400mJ/cm²에 도달하면, 표면 거칠기(Rmax) 10nm을 초과한다. 메탈할라이드 램프에 의한 초속진 내후 시험(SUV)의 결과는, 조사 에너지가 증가하고 표면의 거칠기가 커짐에 따라, 크랙·박리까지의 시간이 짧아진 것을 나타내고 있다. SUV 내후성에 있어서의 새로운 성능의 향상에는, 이 표면의 거칠기를 적게 하는 것이 하나의 대책이 된다.
- [0027] 진공 자외선의 조사 전의 비교예의 표면에 더욱 혼합 폴리실라잔을 도포하면, 표면의 거칠기는 평활화된다. 그리고, 진공 자외선을 조사해도, 그 표면 거칠기(Rmax)는 3nm 이하이며 거의 변화되지 않았다. 따라서, 발명자들은, 혼합 폴리실라잔을 사용함으로써 퍼하이드로폴리실라잔 단독으로 사용한 경우(특허문헌 4)보다 내후성, 내열성이 향상되는지의 여부, 또는 내후성, 내열성이 같은 정도로서도, 특허문헌 4에 있어서 주장되는 폴리실라잔의 막두께(10~100nm)보다 큰 막두께값으로 할 수 있음으로써 막두께의 품질 관리의 비용을 저감시킬 수 있는지의 여부의 검토를 행했다.
- [0028] 도 2는 본 발명의 개질 방법에 의해 제조된 투명 적층체(10)의 단면을 모식적으로 나타낸 도이다. 수지 기판(1)과, 그 위에 형성된 프라이머층(2)과, 그 위에 형성된 실리콘계 수지층(3)과, 그 위에 형성된 혼합 폴리실라잔층(4)으로 구성된다.
- [0029] 수지 기판(1)으로서는 특별히 제한은 없지만, 소재로서는 아크릴 수지, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 스티렌계 중합체 등의 수지, 혹은 각종 올레핀계 수지가 적합하게 들 수 있다.
- [0030] 프라이머층(2)으로서는 수지 기판(1)과 실리콘계 수지층(3)의 밀착성의 향상, 내충격성의 향상 등의 목적으로 형성되어지지만, 본 발명에 있어서는, 수지 기판(1)의 표면에 생기고 있는 상처를 소실하는 효과도 갖는다. 이러한 프라이머층(2)은, 예를 들면 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 폴리올레핀 수지, 우레탄아크릴레이트 수지 등의 각 수지를 딥코팅법에 의해 도포하고 경화하여 형성하는 것이 가능하다.
- [0031] 실리콘계 수지층(3)은, 구체적으로는 알콕시실란을 베이스로 해서, 축합 반응을 경유하여 얻어진 실록산졸을 가수분해하여 얻어지는 실록산 수지를, 딥코팅법에 의해 도포하고 경화하여 형성하는 것이 가능하다. 또한, 실리콘계 수지층(3)으로서, 실록산 결합을 갖는 다른 폴리머를 사용해도 좋다. 다른 실록산 결합을 갖는 폴리머에는, 실록산 결합을 갖는 아크릴 폴리머 등이 있다. 단, 실록산 결합을 갖는 아크릴 폴리머를 사용하는 경우, 프라이머층(2)은 불필요하다.
- [0032] 혼합 폴리실라잔층(4)은, 오르가노폴리실라잔과 퍼하이드로폴리실라잔을 혼합하고, 막두께 조정, 점도 조정을 위해 적당 용제로 희석한 혼합 폴리실라잔을, 실리콘계 수지층(3)에 딥법, 플로우 코팅법, 스프레이법, 스핀코트법 등으로 도포하여 경화시킴으로써 실리카막으로 전화한 것이다. 혼합 폴리실라잔의 경화는 수일의 실온 방치이어도 좋다(출원인에 의한 실험에서는, 경화 시간(10분간부터 3일간), 경화 온도(상온으로부터 120℃)에서 유의한 차는 검출할 수 없었다.).

- [0033] 파장 200nm 이하의 진공 자외선, 예를 들면 크세논 엑시머 램프(진공 자외선, 파장 172nm)를 혼합 폴리실라잔층(4) 위에서 조사한다. 진공 자외선은 혼합 폴리실라잔층(4)을 투과하고, 혼합 폴리실라잔층(4)과 실리콘계 수지층(3)의 계면으로부터 이산화규소를 주성분으로 하는 막에 실리콘계 수지층(3)을 개질한다. 이산화규소를 주성분으로 하는 개질막은, 혼합 폴리실라잔층(4)에 의한 이산화규소막의 막두께와 실리콘계 수지층(3)으로부터 개질한 이산화규소막의 막두께로 구성된다.
- [0034] (실험예 1)
- [0035] 오르가노폴리실라잔으로서 DURAZANE1033, 퍼하이드로폴리실라잔으로서 Sanwa Kagaku Corporation의 트레스마일 #100-15를 이용했다.
- [0036] 오르가노폴리실라잔과 퍼하이드로폴리실라잔을 혼합하고, 유기/무기의 고휘분비(O/P의 중량비: O/P비)의 상이한 시료를 O/P비 1wt%(유기g/무기g=1g/100g), 5wt%(유기g/무기g=5g/100g), 10wt%(유기g/무기g=10g/100g), 25wt%(유기g/무기g=25g/100g), 50wt%(유기g/무기g=50g/100g), 75wt%(유기g/무기g=75g/100g), 90wt%(유기g/무기g=90g/100g)의 7종류 작성했다. 또한, 트레스마일 #100-15는, 용제에 의해 5wt%에 희석되어 판매되고 있기 때문에, O/P비는 용제를 포함한 비가 아니라 용제를 제외한 고휘분의 비이다.
- [0037] 또한, 이들을 디부틸에테르로 5%가 되도록 희석한다. 도 2에서 나타낸 실리콘계 수지층(3)을 작성하고, 실리콘계 수지층(3)의 표면에 3000rpm의 스피ن코트를 1분간 행하고, 경화시켜 막두께 100nm의 혼합 폴리실라잔층(4)을 형성한다.
- [0038] (비교예 1)
- [0039] 실리콘계 수지층(3)에 대하여, 그대로 진공 자외선을 2J/cm² 조사하여 실리콘계 수지층(3)의 상부로부터 이산화규소를 주성분으로 하는 막으로 개질시켰다.
- [0040] (비교예 2)
- [0041] 실리콘계 수지층(3)에 대하여, 퍼하이드로폴리실라잔인 트레스마일 #100-15를 도포하고, 진공 자외선을 2J/cm² 조사하여 실리콘계 수지층(3)의 상부로부터 이산화규소를 주성분으로 하는 막으로 개질시켰다. 또한, 트레스마일 #100-15는 앞에 설명한 것처럼, 원래 용제에 의해 5wt%로 희석되어 있는 약제이다. 이 비교예 2가 특허문헌 4에 기재되어 있는 기술에 따라 작성되는 시료이다.
- [0042] 이상의 시료에 대하여, 메탈할라이드 램프에 의한 초축진 내후 시험(SUV 내후성)을 행하여, 크랙이나 막의 박리가 생길 때까지의 시간을 측정했다. SUV 내후성 시험에 있어서는, 조사, 암흑, 물 스프레이를 조합시켜 120시간마다 크랙이나 막의 박리가 생겼는지의 여부를 체크했다(도면 중, 120시간마다 데이터로 되어 있음). SUV 내후성은 1200시간 및 내열 시험은 1000시간을 목표로 했다.
- [0043] SUV 내후성, 내열 시험의 결과를 도 3에 나타냈다. 도 3A에 있어서 SUV 내후성의 목표 시간 1200시간에 대해서, 비교예 1은 목표로 하는 시간에는 도달하지 않았지만, 비교예 2는 도달했다.
- [0044] O/P비가 1wt% 이상 25wt% 이하인 경우에는, 목표로 하는 시간에 도달할 수 있었다. 한편, O/P비가 25wt%를 초과하면, O/P비가 비교예 2(퍼하이드로폴리실라잔만, 0wt%)의 경우와 효과가 같은 정도로 떨어지는 경향이 보여졌다. 이 결과, SUV 내후성에 관해서, O/P비의 바람직한 범위는 1wt% 이상 25wt% 이하이다.
- [0045] 도 4는 O/P비를 변화시켰을 때의 내마모성의 시험 결과이다. 도면 중, 「하드코트층」은 혼합 폴리실라잔의 도포를 실시하지 않은 예이다. 그 중, 2번째의 「하드코트층」 이후의 예에 대해서는, 진공 자외선 조사에 의한 개질 처리가 되어 있다. 비교예 2는 2번째의 「하드코트층」이다.
- [0046] 진공 자외선 조사에 의해 ΔHAZE≤2%가 얻어졌으며, 테이버 마모 시험의 결과에 O/P비는 의거하지 않는 것을 알았다.
- [0047] (실험예 2)
- [0048] 실리콘계 수지층(3)에 도포하는 혼합 폴리실라잔을 경화시키기 위해 촉매가 사용되는 경우가 있다. 촉매를 함유하는 혼합 폴리실라잔을 사용한 경우에, 촉매가 미치는 SUV 내후성에 대해서 검토했다. 대표적인 금속계의 촉매: 아세트산팔라듐과, 아민계의 촉매: 4,4-트리메틸렌비스-(1-메틸피페리딘)의 결과를 도 5에 나타낸다. 사용한 혼합 폴리실라잔은, O/P비가 5wt%(유기g/무기g=5g/100g)이며, 막두께 100nm의 혼합 폴리실라잔층(4)을 형성하여 실험을 행했다.

- [0049] 아세트산팔라듐의 결과(도 5A)와, 4,4-트리메틸렌비스-(1-메틸피페리딘)의 결과(도 5B)를 보면, 촉매의 종류에 의한 차이가 보이지 않고, 또한 촉매량은 0.5% 이하이면 SUV 내후성에는 영향을 주지 않는 것을 확인했다. 또한, 폴리실라잔의 경화를 위해 사용되면 상정되는 촉매는 이하와 같다.
- [0050] 아민계:
- [0051] 암모니아, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 트리-n-프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, 디-n-부틸아민, 디이소부틸아민, 트리-n-부틸아민, n-펜틸아민, 디-n-펜틸아민, 트리-n-펜틸아민, 디시클로헥실아민, 아닐린, 2,4-디메틸피리딘, 4,4-트리메틸렌비스-(1-메틸피페리딘), 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, N,N-디메틸피페라진, 시스-2,6-디메틸피페라진, 트랜스-2,5-디메틸피페라진, 4,4-메틸렌비스(시클로헥실아민), 스테아릴아민, 1,3-디-(4-피페리딜)프로판, N,N-디메틸프로판올아민, N,N-디메틸헥산올아민, N,N-디메틸옥탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 1-피페리딘에탄올, 4-피페리디놀
- [0052] 유기산계:
- [0053] 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산
- [0054] 금속계:
- [0055] 팔라듐, 아세트산 팔라듐, 팔라듐-아세틸아세토네이트, 프로피온산 팔라듐, 니켈, 니켈-아세틸아세토네이트, 은, 아세트산 은, 은 아세틸아세토네이트, 백금, 백금 아세틸아세토네이트, 루테튬, 루테튬-아세틸아세토네이트, 루테튬-카르보닐, 금, 구리, 구리 아세틸아세토네이트, 알루미늄-아세틸아세토네이트, 알루미늄-트리스(에틸아세토아세테이트)
- [0056] (실험예 3)
- [0057] 진공 자외선의 조사량을 늘리는 것의 영향에 대해서 검토했다. 사용한 혼합 폴리실라잔은, O/P비가 5wt%(유기g/무기g=5g/100g)이며, 막두께 100nm의 혼합 폴리실라잔층(4)을 형성하여 실험을 행했다.
- [0058] 테이버 시험은 ASTM D1044에 근거하여 행했다. 또한 와이퍼 시험에서의 조건은 이하와 같다. 400nm 길이의 와이퍼로, 모래살포(JIS 시험용 분체 1종(규사, 입경 45~300 μ m)를 5mm/min(7.3g/min) 일정 유량으로 와이퍼 범위의 한가운데에 낙하했다. 990 왕복(시험 시간: 30min \times 33왕복/min)
- [0059] 도 6에 결과를 나타낸다. 진공 자외선의 조사량이 10J/cm² 이상이 되면, SUV 내후성 및 내열 시험에 있어서 크랙 또는 박리가 생겼다. 따라서, 진공 자외선의 조사량은 2 이상 10J/cm² 미만이 바람직하다.
- [0060] 또한, 특허문헌 4에 있어서는, 퍼하이드로폴리실라잔 단독에 의한 막두께 88nm의 경우, 진공 자외선의 조사량이 2.9J/cm² 이상이 되면 테이버 시험의 결과가 나빠지는 경향이 보여졌지만, 이번의 실험예 2에 있어서는, 막두께 100nm의 폴리실라잔층(4)의 경우, 진공 자외선의 조사량이 증가함으로써 테이버 시험의 결과가 양호해진다. 진공 자외선의 조사량이 10J/cm²일 때, 테이버 시험, 와이퍼 시험의 항목에 관해서는 Δ HAZE \leq 1%에 도달했다. 이것은 특허문헌 4의 경우와는 반대의 결과이다. 따라서, 테이버 시험의 내성에 특화하는 용도에서는, 진공 자외선의 조사량이 10J/cm² 이상에서도 이용 가능성이 있다.
- [0061] (실험예 4)
- [0062] 이상의 실험에서는, 혼합 폴리실라잔층(4)의 막두께는 100nm로 했지만, 그 이외의 막두께에 대해서도 내열성 시험, SUV 내후성 시험, 테이버 마모 시험을 행했다. 결과를 도 7에 나타낸다. 5wt%(유기g/무기g=5g/100g)이며, 진공 자외선의 조사량은 2J/cm²이다.
- [0063] 내열성 시험에 대해서는, 혼합 폴리실라잔층(4)의 막두께가 565nm가 되면, 목표로 하는 1000시간에 도달하지 않았다. 또한, SUV 내후성에 대해서는, 혼합 폴리실라잔층(4)의 막두께가 772nm가 되면, 목표로 하는 1200시간에 도달하지 않았다. 따라서, 내열성, SUV 내후성에 있어서 목표를 만족시키기 위해서는, 막두께는 565nm 미만이 바람직하다. 한편, 혼합 폴리실라잔층(4)의 막두께가 11nm에서도, SUV 내후성에 대해서 목표로 하는 1200시간에 도달했다. 따라서, 혼합 폴리실라잔층(4)의 막두께는 11nm 이상 565nm 미만이 좋다.
- [0064] 본 실시예에 의하면, 오르가노폴리실라잔을 퍼하이드로폴리실라잔과 혼합함으로써 오르가노폴리실라잔 단독의 경우보다 실리콘계 수지층(3)에의 도포가 용이해지는 것을 발견했다. 이어서, 도포되어 경화된 혼합 폴리실라잔층(4) 위에서 과장 200nm 이하의 진공 자외선을 조사한 경우의 혼합 폴리실라잔층(4)의 막두께를 검토하고, 막

두께가 565nm 미만이면 SUV 내후성이 우수한 투명 적층체를 얻을 수 있는 것을 발견했다. 특허문헌 4에서는, 퍼하이드로폴리실라잔 단독이면, 100nm가 막두께를 두껍게 할 수 있는 한계로 했지만, 100g의 퍼하이드로폴리실라잔에 오르가노폴리실라잔을 5g 섞는 비율(5wt%)로 막두께를 비약적으로 증대할 수 있었다. 혼합 폴리실라잔층의 막두께의 범위를 넓게 할 수 있으므로, 자동차나 철도 등의 차량, 비행기, 선박 등의 수송 기기의 방풍의 넓은 면적 또한 곡면에 대하여, 생산성을 높여 막두께의 품질을 관리하는 것이 가능하다.

[0065] 또한 본 실시예에 의하면, 오르가노폴리실라잔과 퍼하이드로폴리실라잔의 O/P비에 대해서 검토를 행하여, O/P비가 1wt% 이상 25wt% 이하인 혼합 폴리실라잔층(4)이면 SUV 내후성이 우수한 투명 적층체를 얻을 수 있는 것을 발견했다.

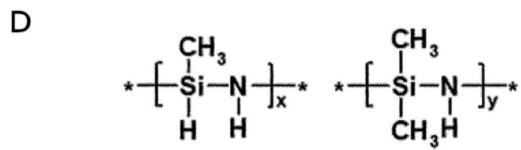
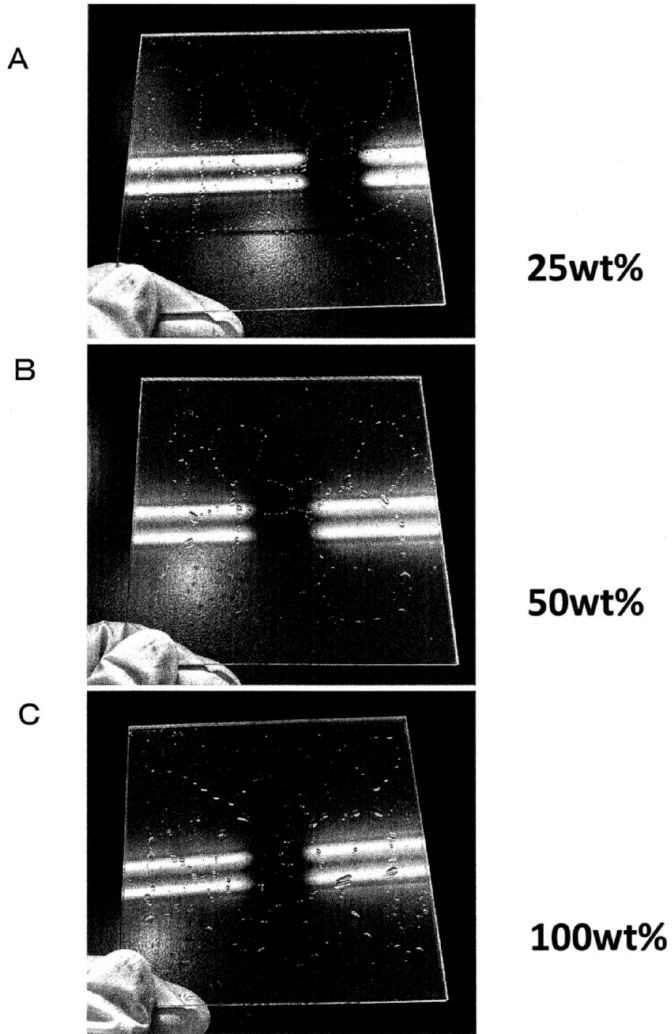
[0066] 본 실시예에서는, 파장 200nm 이하의 진공 자외선으로서, 파장 157nm(F2 레이저), 172nm(Xe2), 193nm(ArF)의 엑시머 레이저 혹은 엑시머 램프에 의해 얻어지는 광을 사용할 수 있다. 혼합 폴리실라잔층(4)의 두께보다, 진공 자외선의 실리콘계 수지층(3)에의 침입 깊이를 길게 함으로써, 실리콘계 수지층(3)측에 많은 비율을 갖는 이산화규소막을 형성할 수 있다.

부호의 설명

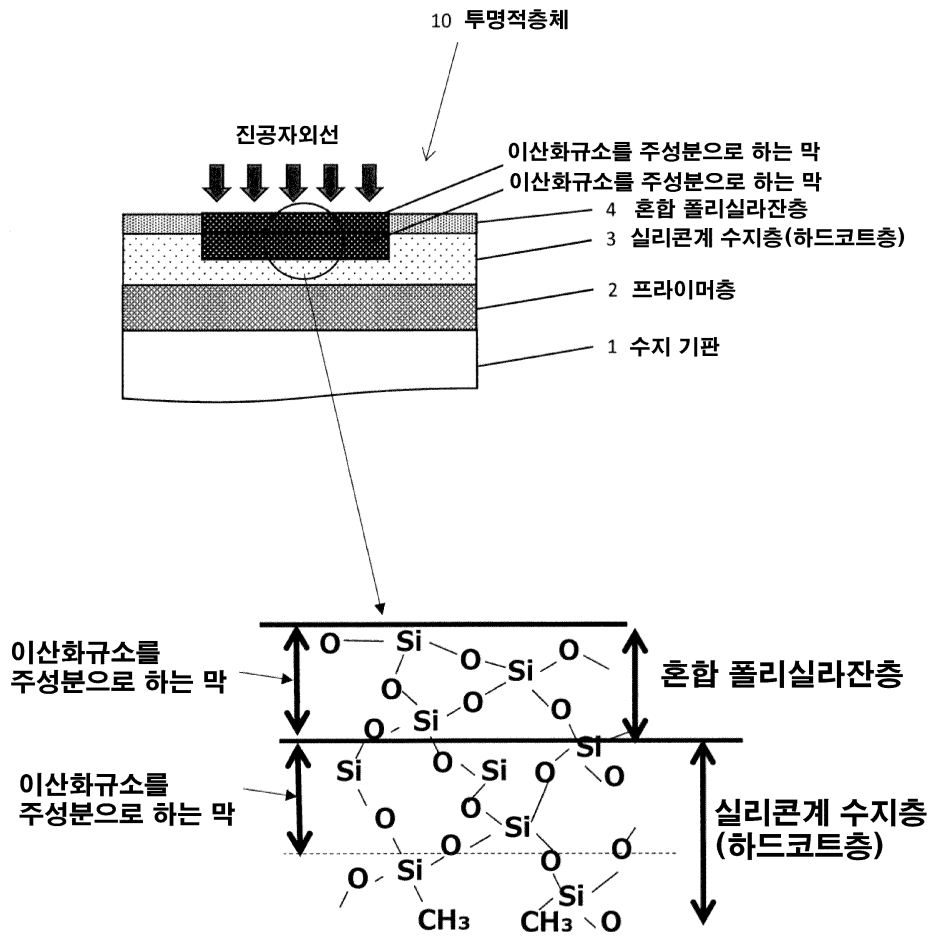
- [0067]
- 1 수지 기판
 - 2 프라이머층
 - 3 실리콘계 수지층
 - 4 혼합 폴리실라잔층
 - 10 투명 적층체

도면

도면1



도면2



도면3

A

	비교예 1	비교예 2	
O/P비 (wt%)	-	0 (퍼하이드로 폴리실라잔만)	1
조사량 (J/cm ²)	2	2	2
110°C/120°C 내열	1000h/1000h	1000h/1000h	1000h/1000h
SUV 내후성	840h	1200h	1320h

B

O/P비 (wt%)	5	10	25
조사량 (J/cm ²)	2	2	2
110°C/120°C 내열	1000h/1000h	1000h/1000h	1000h/1000h
SUV 내후성	1440h	1440h	1200h

폴리실라잔층(4)의 막두께 = 100nm

C

O/P비 (wt%)	50	75	90
조사량 (J/cm ²)	2	2	2
110°C/120°C 내열	1000h/1000h	1000h/1000h	1000h/1000h
SUV 내후성	1080h	1080h	1080h

폴리실라잔층(4)의 막두께 = 100nm

도면4

샘플 유기/무기	조사량 (J/cm ²)	HAZE 초기 (%)	HAZE _{1000cyc} (%)	ΔHAZE _{1000cyc} (%)
하드코트층	0	0.3	4.3	4.0
하드코트층	2	0.2	1.4	1.2
o/p 5wt%	2	0.2	1.5	1.3
o/p 25wt%	2	0.2	1.5	1.3
o/p 50wt%	2	0.3	1.2	0.9
o/p 75wt%	2	0.2	1.7	1.5
o/p 90wt%	2	0.2	1.7	1.5
o/p 150wt%	2	0.3	1.2	0.9
o/p 200wt%	2	0.4	1.6	1.2
o/p 300wt%	2	0.4	1.5	1.1

비교예 1

진공자외선에 의한 개질처리

도면5

A

폴리실라잔 Durazane 1033 / 트레스마일 #300-20 (5wt%) 5wt%	축매농도 (%) <아세트산팔라돌>				
	0	0.1	0.5	1	3
조사량 (J/cm ²)	2	2	2	2	2
	○	○	○	△	△

○ : SUV1200h 이상 △ : 480h 이상 1080h 이하 × : 480h 미만

B

폴리실라잔 Durazane 1033 / 트레스마일 #300-20 (5wt%) 5wt%	축매농도 (%) <4,4-트리메틸렌비스-(1-메틸피페리딘)>				
	0	0.1	0.5	1	3
조사량 (J/cm ²)	2	2	2	2	2
	○	○	○	△	△

○ : SUV1200h 이상 △ : 480h 이상 1200h 이하 × : 480h 미만

도면6

조사량 (J/cm ²)	0	2	4	6	8	10
테이버	×	○	○	○	○	◎
와이퍼	×	○	○	○	○	◎
SUV(1200h)	×	○	○	○	○	×
내열 (110°C1000h)	○	○	○	○	○	×

O/P비 5wt% (유기g/ 무기g=5g/100g)

테이버, 와이퍼 시험 : ◎ ΔHAZE_{1000cyc} ≤ 1%
 ○ ΔHAZE_{1000cyc} ≤ 2%
 × ΔHAZE_{1000cyc} > 2%

SUV내후시험 1200h, 내열시험 110°C1000h : ○크랙이나 박리 없음
 ×크랙 또는 박리 있음

도면7

혼합 폴리실라잔의 막두께 (nm)	조사량 (J/cm ²)	110°C 내열성 (h)	SUV내후성 (h)	테이버 마모 시험 ΔHAZE _{1000cyc} (%)
0	2	1000이상	840	1.7
11	2	1000이상	1200	1.6
166	2	1000이상	1560	1.5
251	2	1000이상	1800	1.5
565	2	250	1680	1.4
772	2	250	840	1.4
1074	2	250	240	2.2