(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0124274
(43) 공개일자 2021년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/068 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7026301
(22) 출원일자(국제) 2020년02월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/004911
(87) 국제공개번호 WO 2020/162615
국제공개일자 2020년08월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-021376 2019년02월08일 일본(JP)
JP-P-2019-180136 2019년09월30일 일본(JP)

(71) 출원인
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤
일본 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고
(72) 발명자
사이토 타카시
일본 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 나이
사토 메구미
일본 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 실리콘 수지 조성물 및 그것을 경화시킨 실리콘 수지 성형체, 및 상기 성형체의 제조 방법**

(57) 요 약

실리콘 수지와 불포화 화합물과 광중합개시제를 포함하는 광경화성 실리콘 수지 조성물을 경화시킬 때에 발생하는 산소 저해의 영향을 감소시키고, 저노광량으로도 충분한 내찰상성과 착색이 적은 실리콘 수지 성형체를 부여하는 바와 같은 광경 화성 실리콘 수지 조성물을 제공한다. 실리콘 수지(A1)와 분자 중에 $-R^{3}-CR^{4}=CH_2$ 또는 $-CR^{4}=CH_2$로 나타내어지는 불포화기를 적어도 1개 포함함과 아울러, 상기 실리콘 수지(A1)와 라디칼 공중합이 가능한 불포화 화합물(A2)을 1:99~99:1의 질량 비율로 배합한 실리콘 수지 조성물(A)과 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광 투과율이 90% 미만인 광중합개시제(D)를 포함하고, 상기 A2는 20질량% 이상이 수산기를 포함하는 불포화 화합물이고, 상기 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여 상기 D가 0.1질량% 이상 0.1% 이상 20질량% 미만으로 배합되는 광경화성 실리콘 수지 조성물 및 그 성형체이다.

(52) CPC특허분류
C08F 230/08 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리콘 수지(A1)와, 분자 중에 $-R^3-CR^4=CH_2$ 또는 $-CR^4=CH_2$〔단, R^3은 알킬렌기, 알킬리덴기 또는 -O-C(=O)-기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다〕로 나타내어지는 불포화기를 적어도 1개 포함함과 아울러 상기 실리콘 수지(A1)와 라디칼 공중합이 가능한 불포화 화합물(A2)을, 1:99~99:1의 질량 비율로 배합한 실리콘 수지 조성물(A)과,

0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제(D)를 포함하는 광경화성 실리콘 수지 조성물이며,

상기 불포화 화합물(A2)은, 그 적어도 20질량% 이상이 수산기를 포함하는 불포화 화합물이며,

상기 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여, 광중합개시제(D)가 0.1질량% 이상 20질량% 미만으로 배합되는 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불포화 화합물(A2)은, 그 10~100질량%가, 분자 중에 $-R^3-CR^4=CH_2$ 또는 $-CR^4=CH_2$〔단, R^3은 알킬렌기, 알킬리덴기 또는 -O-C(=O)-기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다〕로 나타내어지는 불포화기를 적어도 2개 포함하는 비실리콘형의 다관능 불포화 화합물인 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리콘 수지(A1)가 일반식 (1)

$$[RSiO_{3/2}]_n \quad (1)$$

〔단, R은 (메타)아크릴로일기를 갖는 유기 관능기이며, n은 8, 10 또는 12이다〕로 나타내어지고, 구조 단위 중에 바구니형 구조를 갖는 폴리오르가노실세스퀴옥산을 주된 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광중합개시제(B)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광중합개시제(B)가, 히드록시페닐케톤계 광중합개시제인 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광증감제(C)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광증감제(C)가, 나프탈렌계 광증감제인 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제(D)가, α-아미노알킬페논계 광중합개시제, 포스핀옥사이드계 광중합개시제 및 옥심에스테르계 광중합개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 광중합개시제인 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 실리콘 수지 조성물을, 라디칼 공중합시켜 경화시켜서 얻어진 실리콘 수지 성형체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 실리콘 수지 조성물에, 대기 하에서 활성 에너지선을 조사하여 라디칼 공중합시켜서 실리콘 수지 성형체로 하는 것을 특징으로 하는 실리콘 수지 성형체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 높은 내찰상성 및 투명성 등이 우수한 성형체를 얻을 수 있는 광경화성 실리콘 수지 조성물, 및 이것을 경화시켜서 얻어진 3차원 가교체인 실리콘 수지 성형체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 디스플레이나 모바일 기기, 가전 제품, 자동차 부품 등, 모든 분야에 있어서 의장성이나 경량화, 박형화의 니즈가 강해지고 있고, 그것들의 표면 보호 부재로서, 지금까지의 유리나 금속을 대신하여, 플라스틱이나 경량화 금속 등이 사용되고 있다. 그러나, 플라스틱이나 일부의 경량화 금속은 표면 경도가 낮아, 손상되기 쉽다는 과제가 있다. 그래서, 표면을 보호하는 하드 코트층을 형성하는 방법이 이용되고 있다.

[0003] 이러한 하드 코트층에는 아크릴계 조성물이 많이 사용되고 있다. 아크릴계 조성물은, 일반적으로, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선 조사에 의한 라디칼반응에 의해 성막·경화되기 때문에, 단시간 또한 저온으로 경화 가능하고, 배합되는 수지 조성에 의해 인성을 유지할 수 있기 때문에, 도료, 접착제 등에 널리 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 하드 코트층의 일례로서, 본 발명자 등은, 바구니형 구조를 가짐과 아울러 반응성 관능기를 가지는 실리콘 수지에 착안해서 검토를 행해오고 있고, 이 바구니형 구조를 갖는 실리콘 수지에 있어서의 반응성 관능기 수를 증가시키고, 이것과 라디칼 공중합이 가능한 불포화 화합물을 특정 비율로 배합함으로써, 고표면 경도, 내열성, 기계적 특성 및 치수 안정성 등의 밸런스가 우수함과 아울러 투명한 실리콘 수지 성형체를 부여하는 것이 가능한 것을 찾아내고, 이것이 무기 유리의 대체 용도로서 적합하게 사용할 수 있는 것을 개시하고 있다(특허문헌1~2). 또한, 이와 같은 바구니형 구조를 갖는 실리콘 수지의 제조 방법에 대해서는, 특히, 특허문헌 3에서 개시하고 있다.

[0005] 그러나, 이러한 실리콘 수지 조성물에 대해서, 라디칼 중합 반응에 의한 경화를 대기 중에서 행했을 경우에는, 산소 저해의 영향을 받기 때문에, 경화가 진행되지 않는 점으로부터 충분한 내찰상성을 얻는 것은 곤란하다. 대기 경화성을 개선하기 위해서, 광중합개시제에 고감도 재료를 사용하고, 배합량을 증가시키는 것이나 노광량을 늘리는 것이 일반적이지만, 이들 방법에서는, 경화막에 광중합개시제의 착색이 남아 버리는 것이 과제이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 제 4558643호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 제 5698566호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2004-143449호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 산소를 차단하는 고가인 설비를 불필요로 해서 일반적인 도공 설비 등에도 적용할 시, 실리콘 수지와 불포화 화합물과 광중합개시제를 포함하는 광경화성 실리콘 수지 조성물을 경화시킬 때에 발생하는 산소 저해의 영향을 감소시키고, 저노광량으로도, 충분한 내찰상성과 착색이 적은 실리콘 수지 성형체를 부여하는 바와 같은 광경화성 실리콘 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자 등은, 이와 같은 광경화성 실리콘 수지 조성물에 대해서, 특히, 그 조성 중의 라디칼 중합 가능한 불포화 화합물과 광중합개시제의 조합에 대해서 예의 검토한 결과, 불포화 화합물로서 수산기를 포함하는 것을 소정량 배합하고, 또한, 특정의 광중합개시제와, 바람직하게는 특정의 광증감제를 소정량 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어 본 발명에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은, 광경화성 실리콘 수지 조성물로서,

[0010] 실리콘 수지(A1)와, 분자 중에 $-R^3-CR^4=CH_2$ 또는 $-CR^4=CH_2$〔단, R^3은 알킬렌기, 알킬리덴기 또는 -O-C(=O)-기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다〕로 나타내어지는 불포화기를 적어도 1개 포함함과 아울러 상기 실리콘 수지(A1)와 라디칼 공중합이 가능한 불포화 화합물(A2)을, 1:99~99:1의 질량 비율로 배합한 실리콘 수지 조성물(A)과,

[0011] 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제(D)를 포함하는 광경화성 실리콘 수지 조성물이며,

[0012] 상기 불포화 화합물(A2)은, 그 적어도 20질량% 이상이 수산기를 포함하는 불포화 화합물이며,

[0013] 상기 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여, 광중합개시제(D)가 0.1질량% 이상 20질량% 미만으로 배합되는 것을 특징으로 하는 광경화성 실리콘 수지 조성물이다.

[0014] 상기 불포화 화합물(A2)은, 그 10~100질량%가, 분자 중에 $-R^3-CR^4=CH_2$ 또는 $-CR^4=CH_2$(단, R^3은 알킬렌기, 알킬리덴기 또는 -O-C(=O)-기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)로 나타내어지는 불포화기를 적어도 2개 포함하는 비실리콘형의 다관능 불포화 화합물인 것이 좋다.

[0015] 상기 실리콘 수지(A1)는, 일반식 (1)

[0016] $$[RSiO_{3/2}]_n \quad (1)$$

[0017] 〔단, R은 (메타)아크릴로일기를 갖는 유기 관능기이며, n은 8, 10 또는 12이다〕로 나타내어지고, 구조 단위 중에 바구니형 구조를 갖는 폴리오르가노실세스퀴옥산을 주된 성분으로 하는 것이 좋다.

[0018] 상기 광경화성 실리콘 수지 조성물은, 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광중합개시제(B)를 더 포함하는 것이 좋다. 여기에서, 이와 같은 광중합개시제(B)가 히드록시페닐케톤계 광중합개시제인 것이 좋다.

[0019] 상기 광경화성 실리콘 수지 조성물은, 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광증감제(C)를 더 포함하는 것이 좋다. 여기에서, 이와 같은 광증감제(C)가 나프탈렌계 광증감제인 것이 좋다.

[0020] 상기 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제(D)가, α-아미노알킬페논계 광중합개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합개시제 및 옥심에스테르계 광중합개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 광중합개시제인 것이 좋다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 광경화성 실리콘 수지 조성물을, 라디칼 공중합시켜 경화시켜서 얻어진 실리콘 수지 성형체이다.

[0022] 또한 본 발명은, 상기 광경화성 실리콘 수지 조성물에, 대기 하에서 활성 에너지선을 조사하고 라디칼 공중합시켜서 실리콘 수지 성형체로 하는 것을 특징으로 하는 실리콘 수지 성형체의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물에 의하면, 높은 내찰상성을 갖고, 고투명성이며, 높은 내열성을 갖는 성형체를 얻을 수 있고, 대기 분위기 하에서도 충분한 성능이 얻어지기 때문에, 예를 들면, 디스플레이, 모바일 기기의 케이싱, 가전 제품이나 자동차 내장재, 건축 부재 등의 다양한 용도의 표면 보호 부재로서 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명에 대해서 더욱 설명한다.

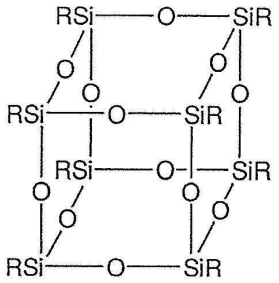
[0025] 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물은, 실리콘 수지(A1)(이하, 「본 실리콘 수지」라고도 한다)와, 분자 중에 $-R^3-CR^4=CH_2$ 또는 $-CR^4=CH_2$로 나타내어지는 불포화기를 적어도 1개 포함하고, 상기 실리콘 수지(A1)와 라디칼 공중합이 가능한 불포화 화합물(A2)(이하, 단지, 「불포화 화합물」이라고도 한다)을, A1:A2=1:99~99:1의 질량 비율로 배합한 실리콘 수지 조성물(A)을 포함하고, 상기 불포화 화합물(A2)의 적어도 20질량% 이상이 수산기를 포함하는 불포화 화합물이며, 또한, 이 실리콘 수지 조성물(A)에 추가해서, 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제(D)를 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여 0.1질량% 이상 20질량% 미만으로 포함한다.

[0026] 본 발명에 사용되는 본 실리콘 수지(A1)는, 공지의 실리콘계 수지를 사용할 수 있지만, 바람직한 형태로서는 상기 일반식 (1)로 나타내어지고, 구조 단위 중에 바구니형 구조를 갖는 폴리오르가노실세스퀴옥산(바구니형 폴리오르가노실세스퀴옥산이라고도 한다. 폴리오르가노실세스퀴옥산을 실세스퀴옥산이라고도 한다.)을 주성분으로 하는 것이다.

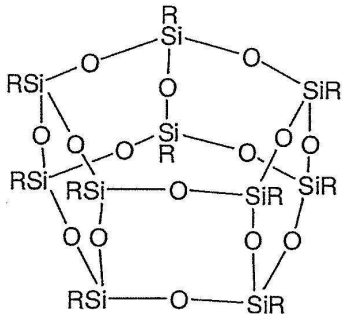
[0027] 일반식 (1)에 있어서, R은 (메타)아크릴로일기를 갖는 유기 관능기이며, n은 8, 10 또는 12이다. (메타)아크릴로일기를 갖는 유기 관능기로서는, 하기 일반식 (4)로 나타내어지는 기를 들 수 있다. 일반식 (4) 중, m은 1~3의 정수이며, R^1은 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0028] $CH_2=CR^1-COO-(CH_2)_m-$ (4)

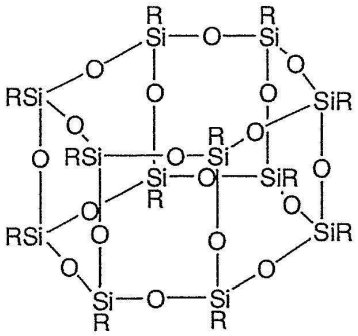
[0029] 이와 같은 실리콘 수지는, 분자 중의 규소 원자 상에 (메타)아크릴로일기를 갖는 유기 관능기를 갖는다. 일반식 (1) 중의 n이 8, 10, 12인 바구니형 폴리오르가노실세스퀴옥산의 구체적인 구조로서는, 각각 하기 구조식 (5), (6) 및 (7)에 나타내는 바와 같은 바구니형 구조체를 들 수 있다. 또한, 하기 식 중의 R은 일반식 (1)에 있어서의 R과 동일한 것을 나타낸다.



(5)



(6)



(7)

[0030]

[0031] 여기에서, 이와 같은 실리콘 수지는 상기 특허문헌 3 등에 기재된 방법으로 제조 가능하다. 예를 들면, $RSiX_3$으로 나타내어지는 규소 화합물을 극성 용매 및 염기성 촉매 존재 하에서 가수분해 반응시킴과 아울러 일부 축합시키고, 얻어진 가수분해 생성물을 또한 비극성 용매 및 염기성 촉매 존재 하에서 재축합시켜서 얻을 수 있다. 여기에서, R은 (메타)아크릴로일기를 갖는 유기 관능기이며, 구체적으로는 상기 일반식 (4)로 나타내어지는 기이며, 또한, X는 가수분해성기를 나타낸다. 바람직한 R의 구체예를 나타내면, 3-메타크릴옥시프로필기, 메타크릴옥시메틸기, 3-아크릴옥시프로필기가 예시된다.

[0032] 가수분해성기 X는, 가수분해성을 갖는 기이면 특별히 한정되지 않고, 알콕실 기, 아세톡시기 등을 들 수 있지만, 알콕실기인 것이 바람직하다. 알콕실기로서는 메톡시기, 에톡시기, n- 또는 i-프로폭시기, 또는 n-, i- 또는 t-부톡시기 등을 들 수 있다. 메톡시기는 반응성이 높기 때문에 바람직하다.

[0033] $RSiX_3$으로 나타내어지는 규소 화합물 중에서 바람직한 화합물을 나타내면, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리클로로실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리클로로실란을 들 수 있다. 그 중에서도, 원료의 입수가 용이한 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하는 것이 바람직하다.

[0034] 가수분해 반응에 사용되는 염기성 촉매로서는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화세슘 등의 알칼리 금속 수산화물, 또는 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄히드록시드, 벤질트리메틸암모늄히드록시드, 벤질트리에틸암모늄히드록시드 등의 수산화암모늄염이 예시된다. 이것들 중에서도, 촉매 활성이 높은 점으로부터 테트라메틸암모늄히드록시드가 바람직하게 사용된다. 염기성 촉매는 통상 수용액으로서

사용된다.

[0035] 가수분해 반응 조건에 대해서는, 반응 온도는 0~60℃가 바람직하고, 20~40℃가 보다 바람직하다. 반응 온도가 0℃보다 낮으면, 반응 속도가 늦어지고 가수분해성기가 미반응의 상태에서 잔존해 버려 반응 시간을 많이 소비하는 결과가 된다. 한편, 60℃보다 높으면 반응 속도가 지나치게 빠르기 때문에 복잡한 축합 반응이 진행되어 결과적으로 가수분해 생성물의 고분자량화가 촉진된다. 또한, 반응 시간은 2시간 이상이 바람직하다. 반응 시간이 2시간에 충족되지 않으면, 가수분해 반응이 충분히 진행되지 않고 가수분해성기가 미반응의 상태에서 잔존해 버릴 우려가 있다.

[0036] 가수분해 반응은 물의 존재가 필수이지만, 이것은 염기성 촉매의 수용액으로부터 공급할 수도 있고, 별도의 물로 해서 추가해도 좋다. 물의 양은 가수분해성기를 가수분해하기에 충분한 양 이상인 것이 좋고, 바람직하게는 이론량의 1.0~1.5배량이다. 또한, 가수분해시에는 유기 극성 용매를 사용하는 것이 필요하고, 유기 극성 용매로서는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등의 알콜류, 또는 다른 유기 극성 용매를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 물과 용해성이 있는 탄소수 1~6의 저급 알콜류이며, 2-프로판올을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 비극성 용매를 사용하면, 반응계가 균일하게 되지 않고 가수분해 반응이 충분하게 진행되지 않아, 미반응의 가수분해성기가 잔존해 버려 바람직하지 못하다.

[0037] 가수분해 반응 종료 후는, 물 또는 물 함유 반응 용매를 분리한다. 물 또는 물 함유 반응 용매의 분리는, 감압 증발 등의 수단을 채용할 수 있다. 수분이나 그 밖의 불순물을 충분하게 제거하기 위해서는, 비극성 용매를 첨가해서 가수분해 반응 생성물을 용해시키고, 이 용액을 식염수 등으로 세정하고, 그 후 무수 황산 마그네슘 등의 건조제로 건조시키는 등의 수단을 채용할 수 있다. 비극성 용매를 증발 등의 수단으로 분리하면, 가수분해 반응 생성물을 회수할 수 있지만, 비극성 용매가 다음 반응에서 사용하는 비극성 용매로서 사용 가능하면, 이것을 분리할 필요는 없다.

[0038] 가수분해 반응에서는 가수분해와 함께, 가수분해물의 축합 반응이 발생한다. 가수분해물의 축합 반응이 따르는 가수분해 생성물은, 통상, 수 평균 분자량이 1400~5000인 무색의 점성 액체로 된다. 가수분해 생성물은, 반응 조건에 따라 다르지만 수 평균 분자량이 1400~3000인 올리고머로 되고, 가수분해성기 X의 대부분, 바람직하게는 거의 전부가 OH기로 치환되고, 또한 그 OH기의 대부분, 바람직하게는 95% 이상이 축합되어 있다. 가수분해 생성물의 구조에 대해서는, 복수종의 바구니형, 사다리형, 랜덤형의 실세스퀴옥산이며, 바구니형 구조를 취하고 있는 화합물에 대해서도 완전한 바구니형 구조의 비율은 적고, 바구니의 일부가 열려 있는 불완전한 바구니형의 구조가 주로 되어 있다. 따라서, 이 가수분해로 얻어진 가수분해 생성물을, 또한, 염기성 촉매 존재 하, 유기 용매 중에서 가열함으로써 실록산 결합을 축합(재축합이라고 한다)시킴으로써 바구니형 구조의 실세스퀴옥산을 선택적으로 제조한다.

[0039] 구체적으로는, 다음과 같이 행한다. 즉, 상기와 같이 가수분해 반응 종료 후에 있어서 물 또는 물 함유 반응 용매를 분리한 뒤, 비극성 용매 및 염기성 촉매의 존재 하에 재축합 반응을 행한다. 재축합 반응의 반응 조건에 대해서는, 반응 온도는 100~200℃의 범위가 바람직하고, 또한 110~140℃가 보다 바람직하다. 또한, 반응 온도가 지나치게 낮으면 재축합 반응을 시키기 위해서 충분한 드라이빙 포스가 얻어지지 않고 반응이 진행되지 않는다. 반응 온도가 지나치게 높으면 (메타)아크릴로일기가 자기 중합 반응을 일으킬 가능성이 있기 때문에, 반응 온도를 억제하거나, 중합금지제 등을 첨가할 필요가 있다. 반응 시간은 2~12시간이 바람직하다. 비극성 용매의 사용량은 가수분해 반응 생성물을 용해하기에 충분한 양인 것이 좋고, 염기성 촉매의 사용량은 가수분해 반응 생성물에 대하여 0.1~10질량%(wt%)의 범위인 것이 좋다.

[0040] 비극성 용매로서는, 물과 용해성이 없는 것이나 또는 거의 없는 것이면 좋지만, 탄화수소계 용매가 바람직하다. 이러한, 탄화수소계 용매로서는 톨루엔, 벤젠, 크실렌 등의 비점이 낮은 비극성 용매가 있다. 그 중에서도 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 염기성 촉매로서는, 상기 가수분해 반응에 사용되는 염기성 촉매를 사용할 수 있고, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화세슘 등의 알칼리 금속수산화물, 또는 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄히드록시드, 벤질트리메틸암모늄히드록시드, 벤질트리에틸암모늄히드록시드 등의 수산화암모늄염을 들 수 있지만, 테트라알킬암모늄 등의 비극성 용매에 가용성인 촉매가 바람직하다.

[0041] 또한, 재축합에 사용하는 가수분해 생성물은 수세, 탈수하여 농축한 것을 사용하는 것이 바람직하지만, 수세, 탈수를 행하지 않아도 사용할 수 있다. 이 반응시, 물은 존재해도 좋지만, 적극적으로 추가할 필요는 없고, 염기성 촉매 용액으로부터 유입되는 수분 정도로 그치는 것이 좋다. 또한, 가수분해 생성물의 가수분해가 충분히 행해지고 있지 않은 경우에는, 잔존하는 가수분해성기를 가수분해하는 것에 필요한 이론량 이상의 수분이 필요

하지만, 통상은 가수분해 반응이 충분히 행해진다. 재축합 반응 후는, 촉매를 수세하고 제거하고, 농축하여, 실세스퀴옥산 혼합물이 얻어진다. 얻어진 실세스퀴옥산 혼합물은, 바람직하게는, 분자 중의 규소 원자수와 (메타)아크릴로일기수가 동등한 것이다.

[0042] 이와 같이 해서 얻어지는 실세스퀴옥산 혼합물은, 반응 조건이나 가수분해 생성물의 상태에 따라 다르지만, 구성 성분은, 복수종 바구니형 실세스퀴옥산이 전체의 70% 이상이며, 나머지는 래더형, 랜덤 가교형의 실세스퀴옥산으로 생각된다. 이것들은 분리가 곤란하고 다대한 수고가 들기 때문에, 본 발명에 있어서는, 일반식 (1)로 나타내어지는 바구니형 실세스퀴옥산을 사용할 경우에는, 복수종 바구니형 실세스퀴옥산이 70% 이상 함유하는 실세스퀴옥산을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 바구니형 실세스퀴옥산 함유량이 70% 이상이면 얻어지는 효과에 차이는 없다. 복수종의 바구니형 실세스퀴옥산의 구성 성분은 일반식 (5)로 나타내어지는 T8이 20~40%, 일반식 (6)으로 나타내어지는 T10이 40~50%이며, 그 밖의 성분은 일반식 (7)로 나타내어지는 T12이다. T8은 실세스퀴옥산 혼합물을 20℃ 이하에서 방치함으로써 바늘 형상의 결정으로 해서 석출시켜 분리할 수 있다. 또한, 바구니형 실세스퀴옥산의 함유 비율에 대해서는, 예를 들면, GPC나 LC-MS 등을 사용하여 확인할 수 있다.

[0043] 이와 같은 실리콘 수지는, T8~T12의 혼합물이라도 좋고, 이것으로부터 T8 등의 1 또는 2를 분리 또는 농축한 것이라도 좋지만, 상기 제법으로 얻어진 실리콘 수지에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 실리콘 수지를 포함하는 본 실리콘 수지(A1)에 대해서는, 후기하는 바와 같이 불포화 화합물과, A1:A2=1:99~99:1, 바람직하게는 3:97~80:20의 질량 비율로 되도록 배합된다. 이 A1은, 바람직하게는, 광경화성 실리콘 수지 조성물 중에 2.5~75 질량%로 되도록 배합되는 것이 좋다.

[0044] 실리콘 수지 조성물(A)에 있어서, 본 실리콘 수지(A1)와 공중합 가능한 불포화 화합물(A2)에 대해서는, 적어도 그 20질량% 이상이 수산기를 포함하는 불포화 화합물이며, 또한, 불포화기를 적어도 1개 이상 포함하는 것이다.

[0045] 상기 불포화기는, $-R^3-CR^4=CH_2$ 또는 $-CR^4=CH_2$〔단, R^3은 알킬렌기, 알킬리덴기 또는 -O-C(=O)-기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다〕로 나타내어진다. R^3이 알킬렌기, 알킬리덴기일 경우에는, 그것들의 탄소수는 1~6인 것이 바람직하고, R^4가 알킬기일 경우에는 메틸기가 바람직하다.

[0046] 불포화 화합물(A2)은, 바람직하게는, 상기 불포화기를 2개 이상 또는 3개 이상 갖는 다관능 불포화 화합물을 10~100질량% 포함한다. 이러한 다관능 불포화 화합물을 배합함으로써 고표면 경도의 성형체를 얻을 수 있다. 다관능 불포화 화합물은 규소 원자를 갖지 않는 비실리콘형의 화합물인 것이 바람직하다.

[0047] 상기 다관능 불포화 화합물 중 수산기를 포함하는 불포화 화합물로서는, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 글리세린디메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타 아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 이것들은 분자 중에 수산기를 갖기 위해서 수산기의 상호 작용에 의해 분자간의 거리가 줄어듦으로써 발생한 라디칼이 신속히 이중결합과 반응함으로써 경화 속도가 향상하고, 산소와 라디칼의 반응보다 먼저 라디칼 중합이 진행됨으로써, 산소에 의한 경화 저해를 억제하는 것이 가능하게 된다. 상기와 같이, 실리콘 수지 조성물(A)에 배합되는 불포화 화합물(A2)의 20질량% 이상이 수산기를 포함하는 불포화 화합물일 필요가 있고, 바람직하게는, A2의 중의 30질량% 이상이 수산기를 포함하는 불포화 화합물인 것이 좋다. 이 범위를 밑돌면 분자간의 상호 작용의 효과가 희미해진다. 배합의 상한은 특별히 없지만, 60 질량%를 초과하면 산소 저해 억제 효과의 상승은 거의 없어진다.

[0048] 한편으로, 수산기를 포함하지 않는 불포화 화합물로서는, 트리메티롤프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 또한, 이것들 이외에도 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨의 일부 또는 전부의 히드록시기를 에틸렌, 이소프로필렌 등의 글리콜이나 γ-부틸올락톤 등으로 변성해서 얻어지는 골격의 말단 히드록시기의 전부를, 또한 $-R^3-CR^4=CH_2$ 또는 $-CR^4=CH_2$〔단, R^3은 알킬렌기, 알킬리덴기 또는 -O-C(=O)-기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다〕로 나타내어지는 불포화기로 변성한 화합물 등도 사용할 수 있다. 또는, 우레탄아크릴레이트, 아크릴 공중합체 아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 또한, 이것들의 다관능 불포화 화합물이나 수산기를 포함하지 않는 불포화 화합물 등은, 각각 단독으로 사용해도, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.

[0049] 또한, 상기 불포화 화합물(A2)에는, 표면 경도를 저하시키지 않는 범위에서 반응성의 단관능 또는 다른 2관능 모노머(불포화 화합물)를 배합해도 좋다. 단관능 모노머로서는, 스티렌, 아세트산 비닐, N-비닐피롤리돈, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, n-데실아크릴레이트, 이

소보닐아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 트리플루오로에틸메타크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 다른 2관능 모노머로서는, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 비스페놀A디글리시딜에테르디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 히드록시피바린산네오펜틸글리콜디아크릴레이트 등을 예시할 수 있다.

[0050] 단관능 모노머나 다른 2관능 모노머는, 상기 불포화 화합물(A2) 중에 20질량% 이하로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량% 이하이다. 20질량%보다 많게 배합하면 표면 경도가 저하되는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

[0051] 또한, 본 명세서에 있어서는, 상기 실리콘 수지(A1)와, 상기 불포화 화합물(A2)을 배합한 것을 실리콘 수지 조성물(A)이라 하고, 이 실리콘 수지 조성물(A)에, 후기하는 광중합개시제(B), 광증감제(C) 및/또는 광중합개시제(D)(및, 필요에 따라 기타의 첨가제 등)를 배합한 것을, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물이라고 하는 것으로 한다.

[0052] 배합의 방법에 대해서는, 실리콘 수지(A1)와, 불포화 화합물(A2)을 먼저 배합해도 좋고, 또는, 실리콘 수지(A1)와, 불포화 화합물(A2)과, 후기하는 광중합개시제(B), 광증감제(C) 및/또는 광중합개시제(D)를 동시에 배합해도 좋고, 배합의 순서는 임의이다. 또한, 후기하는 바와 같이, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물에는, 각종 첨가제를 포함할 수 있지만, 이들 배합의 순서도 임의이다.

[0053] 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물에 사용되는 광중합개시제(D)는, 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 미만이며, 장파장역에 흡수를 가지는 광중합개시제를 사용하는 것이 필요하다. 이와 같은 광중합개시제(D)로서는, 바람직하게는 α-아미노알킬페논계 광중합개시제, 포스핀옥사이드계 광중합개시제 및 옥심에스테르계 광중합개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 광중합개시제를 들 수 있고, 그 중, 광개열 효율이 높은 α-아미노알킬페논계 광중합개시제를 사용하는 것이 보다 바람직하다. α-아미노알킬페논계 광중합개시제의 구체적인 화합물로서는, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모리폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온 등을 예시할 수 있다. 배합량으로서는, 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여 0.1질량% 이상 20질량% 미만으로 한다. 광경화성과 투명성(착색성)의 관점으로부터, 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여 0.1~10질량%의 범위가 바람직하고, 특히 투명성(착색성)의 관점에서는 0.1질량% 이상 5질량% 미만이 보다 바람직하고, 0.1~1질량%가 가장 바람직한 범위이다. 0.1질량% 미만이면 광경화성의 감도가 낮고, 충분한 경도의 경화물이 얻어지지 않는다. 또한, 20질량% 이상이면 착색이 강해지는 경향이 있다. 또한, 광경화성이나 투명성을 조정하기 위해서, 포스핀옥사이드계 및 옥심에스테르계 광중합개시제를 조합시켜도 좋고, 단독으로 사용해도 좋다. 포스핀옥사이드계 광중합개시제의 구체적인 화합물로서는, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드 등을 예시할 수 있다. 또한, 옥심에스테르계 광중합개시제의 구체적인 화합물로서는, 에탄온,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(O-아세틸옥심), 1,2-옥탄디온,1-[4-(페닐티오)-,2-(O-벤조일옥심)] 등을 예시할 수 있다. 또한, 이 광중합개시제(D)를 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여 0.1~1질량%로 비교적 적게 사용할 경우에는, 특히 광경화성의 관점으로부터 후술하는 광증감제(C)를 병용하는 것이 바람직하다.

[0054] 또한, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물에는, 다음과 같은 광중합개시제(B)와 광증감제(C)를 사용해도 좋다.

[0055] 여기에서, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물에 사용되는 광중합개시제(B)로서는, 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상이며, 가시광 영역에 흡수가 없는 투명성이 높은 광중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 광중합개시제(B)로서는, 바람직하게는 히드록시페닐케톤계 광중합개시제를 들 수 있고, 구체적인 화합물로서는, 1-히드록시시클로헥실페닐-케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질]페닐}-2-메틸프로판-1-온 등을 예시할 수 있다. 배합량으로서는, 광경화성과 투명성의 관점으로부터, 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여 1~10질량%의 범위, 바람직하게는 3~10질량%의 범위이다. 1질량% 미만이면 광경화성의 감도의 향상 효과가 낮고, 기대하는 경도 향상 효과가 얻어지지 않는다. 또한 10질량%를 초과하면 착색이 강해지는 경향이 있고, 미반응의 광중합개시제가 블리드아웃해 오는 경우가 있기 때문에, 상기 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 광경화성이나 투명성을 조정하기 위해 복수의 히드록시페닐케톤계 광중합개시제를 조합시켜도 좋다.

[0056] 또한, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물에 사용되는 광증감제(C)로서는, 0.01질량% 용액의 광로 길이

1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상이며, 가시광 영역에 흡수가 없는 투명성이 높은 광증감제를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 광증감제(C)로서는, 바람직하게는 나프탈렌계 광증감제를 바람직하게 들 수 있고, 구체적인 화합물로서는, 1,4-디메톡시나프탈렌, 1,4-디에톡시나프탈렌, 1,4-디(n-프로폭시)나프탈렌 또는 1,4-디(i-프로폭시)나프탈렌, 2,6-디메톡시나프탈렌, 2,6-디에톡시나프탈렌, 2,6-디(n-프로폭시)나프탈렌 또는 2,6-디(i-프로폭시)나프탈렌 등을 예시할 수 있다. 배합량으로서는, 광경화성과 투명성의 관점으로부터, 실리콘 수지 조성물(A)에 대하여 0.1~3질량%의 범위, 바람직하게는 0.5~3질량%의 범위이다. 0.5 질량% 미만이면 증감제의 향상 효과가 발휘되지 않고, 기대하는 경도 향상 효과가 얻어지지 않는다. 또한 3질량%를 초과하면 착색이 강해지는 경향이 있기 때문에, 상기 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 광경화성이나 투명성을 조정하기 위해 복수의 나프탈렌계 광증감제를 조합시켜도 좋다.

[0057] 양산을 목적으로 한 실제의 제조 공정에 있어서 하드 코트층은 생산성, 안전성의 면으로부터 질소 분위기 하가 아니라, 대기 분위기 하에서 형성하는 것이 바람직하지만, 그러기 위해서는 광중합개시제(D)와 같은 광개열 효율이 높은 개시제를 사용하게 된다. 이것들은 대개 원래 착색되어 있거나, 내후 시험 하에 있어서 변색되기 쉬운 성질을 갖고 있기 때문에 대량으로 사용할 수 없다. 한편, 광중합개시제(B)로 대표되는 착색이 없는 개시제는 감도가 부족하기 쉬운 경향이 있어, 하드 코트층 표면이 산소 저해에 의한 경화 부족으로 된다. 그 때문에, 상기와 같이, 광중합개시제(D)를 특정량 사용하는 것이 필요하게 되지만, 광중합개시제(D)의 사용량을 적게 할 경우에는, 광경화성의 관점으로부터 특히 광증감제(C)를 병용함으로써 감도 부족을 보충함과 아울러, 저노광량으로의 경화를 가능하게 하고, 고감도인 광중합개시제(D)를 착색이 적은 범위에서 사용함으로써 하드 코트층 표면의 산소 저해의 영향을 개선해 내찰상성을 향상시킬 수 있다.

[0058] 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물에는, 본 발명의 목적으로부터 제외되지 않는 범위에서 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 각종 첨가제로서 유기/무기 필러, 가소제, 난연제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 자외선흡수제, 활제, 대전방지제, 이형제, 발포제, 핵제, 착색제, 형광증백제, 가교제, 분산조제, 수지 성분등을 예시할 수 있다.

[0059] 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 성형체는, 상기 광경화성 실리콘 수지 조성물에 가시광선이나 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해 경화시킴으로써 제조할 수 있고, 바람직하게는, 파장 10~400㎚의 자외선이나 파장 400~700㎚의 가시광선을 조사함으로써 경화한 성형체를 얻을 수 있다. 사용하는 광의 파장은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 특히 파장 200~400㎚의 근자외선이 적합하게 사용된다. 자외선 발생원으로서 사용되는 램프로서는, 저압 수은 램프(출력: 0.4~4W/㎝), 고압 수은 램프(40~160W/㎝), 초고압 수은 램프(173~435W/㎝), 메탈할라이드 램프(80~160W/㎝) 등을 예시할 수 있다.

[0060] 광조사 등의 활성 에너지선의 조사에 의해 성형체(실리콘 수지 공중합체 또는 경화물)를 얻는 방법으로서는, 산소 차단 분위기 하 또는 대기 분위기 하의 어느 쪽이라도 좋지만, 본 발명의 조성물은 대기 분위기 하에서의 중합 경화라도 양호한 성형체를 부여하는 점으로부터, 바람직하게는 대기 분위기 하에서 행하는 것이 좋다. 예를 들면, 임의의 캐비티 형상을 갖고, 석영 유리 등의 투명 소재로 구성된 금형 내에, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물을 주입하고, 자외선 램프로 자외선을 조사해서 중합 경화를 행하고, 금형으로부터 탈형시킴으로써 소망의 형상의 성형체를 제조하는 방법이나, 금형을 사용하지 않을 경우에는, 예를 들면, 이동하는 스틸 벨트 상에 닥터 블레이드나 롤 형상의 코터를 사용하여 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물을 도포하고, 자외선 램프로 중합 경화시킴으로써 시트 형상의 성형체를 제조하는 방법 등을 예시할 수 있다.

[0061] 성형체의 형상은 임의이고, 필름이나 도막 등이라도 좋다. 이 성형체는, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물을 라디칼 공중합시켜서 얻어진다. 본 발명의 성형체 또는 경화물은 3차원 가교 중합체이며, 이 경우, 열경화성 수지와 마찬가지의 성형 경화법을 채용할 수 있다.

[0062] 또한, 폴리카보네이트나 폴리메타크릴산 메틸, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 금속판, 유리 등의 각종 기재에, 본 발명의 광경화성 실리콘 수지 조성물을 도포, 또는 각종 용제로 희석해서 도포함으로써, 하드 코트 피막으로서의 성형체를 기재 표면에 형성하는 방법을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 유연법, 롤러 코팅법, 바 코팅법, 분무 코팅법, 에어나이프 코팅법, 스핀 코팅법, 플로우 코팅법, 커튼 코팅법 및 딥핑법을 들 수 있다. 또한, 도공막 두께는, 건조, 자외선 램프에 의한 경화 후의 형성막 두께를 고려하여, 고형분 농도에 의해 조정한다. 고형분 농도의 조정에 용제를 사용했을 경우에는, 도포 후는 용제를 건조 등에 의해 제거하는 것이 바람직하다. 건조 온도는, 사용하는 기재가 변형되지 않는 조건으로 하고, 건조 시간은, 생산성의 관점으로부터 1시간 이하가 바람직하다. 또한, 내찰상성 및 부착성의 관점으로부터, 하드 코팅 피막의 두께는 0.5~100㎛, 바람직하게는 1~60㎛이다.

[0063] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 실리콘 수지 성형체는, 연필 경도(JISK5600에 준거)가 2H 이상, 바람직하게는 3H 이상이며, 내찰상성이 스틸 울 시험에서 적어도 500g 하중으로 손상되지 않는 것이 바람직하다. 또한, 무색 투명인 것이 바람직하고, 황색도(YI)의 값이 2 미만, 보다 바람직하게는 1 미만, 더 바람직하게는 0.8 미만이다.

[0064] (실시예)

[0065] 이하, 본 발명의 실시예를 나타낸다. 또한, 하기 실시예에 사용한 실리콘 수지는, 하기의 합성예에 나타낸 방법으로 얻은 것이다.

[0066] [합성예 1]

[0067] 교반기, 적하 로트, 온도계를 구비한 반응 용기에, 용매로서 2-프로판올(IPA) 40ml와, 염기성 촉매로서 5% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(TMAH 수용액)을 장입했다. 적하 로트에 IPA 15ml와 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(MTMS: 토레이·다우코닝·실리콘 가부시키가이샤제 SZ-6300) 12.69g을 넣고, 반응 용기를 교반하면서, 실온에서 MTMS의 IPA 용액을 30분 걸쳐 적하했다. MTMS 적하 종료 후, 가열하지 않고 2시간 교반했다. 2시간 교반 후, 감압 하에서 용매를 제거하고, 톨루엔 50ml에서 용해했다. 반응 용액을 포화 식염수에서 중성으로 될 때까지 수세한 후, 무수 황산 마그네슘으로 탈수했다. 무수 황산 마그네슘을 여과 선별하고, 농축함으로써 가수분해 생성물(실세스퀴옥산)을 25.8g 얻었다. 이 실세스퀴옥산은 여러가지 유기 용제에 가용인 무색의 점성 액체였다.

[0068] 이어서, 교반기, 딘스타크, 냉각관을 구비한 반응 용기에 상기에서 얻어진 실세스퀴옥산 20.65g과 톨루엔 82ml와 10% TMAH 수용액 3.0g을 넣고, 서서히 가열해 물을 증류 제거했다. 또한 130℃까지 가열해 톨루엔을 환류 온도에서 재축합 반응을 행했다. 이 때의 반응 용액의 온도는 108℃였다. 톨루엔 환류 후 2시간 교반한 후, 반응을 종료로 했다. 반응 용액을 포화 식염수로 중성으로 될 때까지 수세한 후, 무수 황산 마그네슘으로 탈수했다. 무수 황산 마그네슘을 여과 선별하고, 농축함으로써 목적물인 바구니형 실세스퀴옥산(혼합물)을 18.77g 얻었다. 얻어진 바구니형 실세스퀴옥산(S1)은 여러가지 유기 용제에 가용인 무색의 점성 액체였다.

[0069] 재축합 반응 후의 반응물의 액체 크로마토그래피 분리 후의 질량 분석을 행한 바, 상기 구조식 (5), (6) 및 (7)의 분자 구조에 있어서 R을 메타크릴로일기로 한 것에 대하여 암모늄 이온이 붙은 분자 이온이 확인되고, 구성 비율은 T8:T10:T12:기타가 약 2:4:1:3이며, 바구니형 구조를 주된 성분으로 하는 실리콘 수지인 것을 확인할 수 있다. 또한, T8, T10, 및 T12는, 각각 식 (5), (6) 및 (7)에 있어서 R을 메타크릴로일기로 한 것에 대응한다.

[0070] [광투과율 측정]

[0071] 광중합개시제와 광증감제의 0.01질량% 용액의 광투과율은, 분광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼제 UV3600), 광로 길이 1cm의 붕규산 유리제 셀을 사용하여 측정했다. 용매 및 레퍼런스에는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 사용하여 파장 360nm의 광투과율을 측정했다. 이후, 광투과율의 기재는 본 법에 의해 측정한 값을 나타낸다.

[0072] [실시예 1]

[0073] 합성예 1에서 얻은 바와 같은 메타크릴로일기를 모든 규소 원자 상에 가진 바구니형 실리콘 수지(S1): 25질량부, 수산기를 포함하는 아크릴레이트로서 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트〔OH 1, 니폰 가야쿠(주)제 KYARAD DPHA에 35질량% 포함된다〕: 26.25질량부, 수산기를 포함하지 않는 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트〔a1, 니폰 가야쿠(주)제 KYARAD DPHA에 65질량% 포함된다〕: 48.75질량부, 광중합개시제(B)로서 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤(B1, 광투과율 96.3%, IGM사제 Omnirad184): 7.5질량부, 광증감제(C)로서 1,4-디에톡시나프탈렌(광투과율 98.6%, 가와사키 카세이 고교제 안트라큐어 UVS-2171): 0.5질량부, 광중합개시제(D)로서 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(D1, 광투과율 87.4%, IGM사제 Omnirad907): 0.75질량부를 혼합하고, 투명한 광경화성 실리콘 수지 조성물을 얻었다.

[0074] 이어서, 얻어진 광경화성 실리콘 수지 조성물: 50질량부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르: 50질량부, 불소계 표면조정제: 1질량부를 혼합하고, 이 혼합물을 대기 중에 있어서, PET 기재(두께 250㎛)에 바 코터를 사용하여 두께 20㎛로 되도록 캐스팅(유연)했다. 이것을 60℃에서 10분간 건조한 후, 30W/cm의 고압 수은 램프를 사용하여, 1000mJ/㎠의 적산 노광량으로 경화시키고, PET 기재 표면에 두께 10㎛의 실리콘 수지 성형체의 층을 형성해서 이루어지는 PET 적층체 시험편을 얻었다.

[0075] 각종 특성의 평가는 이하의 방법으로 측정했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0076] [내찰상성]

[0077] PET 적층체 시험편을, #0000 스틸 울을 사용하여 하중 500g/㎠의 하중 하에서 10왕복 시험을 행하고, 육안으로 흠집의 개수를 평가했다. 또한, 하중 1000g/㎠의 하중 하에서 1000왕복 시험했을 때의 흠집의 개수도 평가하고, 이 하중 1000g/㎠·1000왕복 시험의 경우의 결과는 표 1~2 중에 괄호쓰기로 나타냈다.

[0078] ○: 흠집 없음

[0079] △: 10개 미만의 흠집 있음

[0080] ×: 10개 이상의 흠집 있음

[0081] [연필 경도]

[0082] PET 적층체 시험편에 대해서, JIS K 5600에 준거하고, 미쓰비시 연필 유니 를 사용하여 750g 하중, 45도의 각도로 세게 긁어, 흠집이 나지 않는 경도를 육안으로 판정했다.

[0083] ○: 2H 이상

[0084] ×: 2H 미만

[0085] [착색성]

[0086] PET 적층체 시험편에 대해서, 분광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼제 UV3600)를 사용하여, PET 기재를 블랭크로 해서 YI 측정을 행해 판정했다.

[0087] ◎: YI가 0.8 미만

[0088] ○: YI가 0.8 이상, 1.0 미만

[0089] △: Y1이 1.0 이상, 2.0 미만

[0090] ×: YI가 2.0 이상

[0091] [외관]

[0092] PET 적층체 시험편에 대해서, 육안으로 외관을 판정했다.

[0093] ○: 이상 없음

[0094] ×: 이물, 표면 성상 불량이 확인된 것

[0095] [실시예 2~11, 및 비교예 1~2]

[0096] 배합 조성을 표 1 및 표 2에 나타내는 중량 비율로 한 것 외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 표면에 수지 성형체의 층을 형성해서 이루어지는 PET 적층체 시험편을 얻었다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 평가를 행했다.

[0097] [실시예 12]

[0098] 합성예 1에서 얻은 바와 같은 메타크릴로일기를 모든 규소 원자 상에 가진 바구니형 실리콘 수지(S1): 25질량부, 수산기를 포함하는 아크릴레이트로서 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트〔OH1, 니폰 가야쿠(주)제 KYARAD DPHA에 35질량% 포함된다〕: 26.25질량부, 수산기를 포함하지 않는 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트〔a1, 니폰 가야쿠(주)제 KYARAD DPHA에 65질량% 포함된다〕: 48.75질량부, 광중합개시제(D)로서 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(D1, 광투과율 87.4%, IGM사제 Omnirad907): 8질량부를 혼합하고, 투명한 광경화성 실리콘 수지 조성물을 얻었다.

[0099] 이어서, 얻어진 광경화성 실리콘 수지 조성물: 50질량부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르: 50질량부, 불소계 표면조정제: 1질량부를 혼합하고, 이 혼합물을 대기 중에 있어서, PET 기재(두께 250㎛)에 바 코터를 사용하여 두께 20㎛로 되도록 캐스팅(유연)했다. 이것을 60℃에서 10분간 건조한 후, 30W/㎝의 고압 수은 램프를 사용하여, 1000mJ/㎠의 적산 노광량으로 경화시키고, PET 기재 표면에 두께 10㎛의 실리콘 수지 성형체의 층을 형성해서 이루어지는 PET 적층체 시험편을 얻었다.

[0100] 각종 특성의 평가는 이하의 방법으로 측정했다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0101] [내찰상성]

[0102] PET 적층체 시험편을, #0000 스틸 울을 사용하여 하중 500g/㎠의 하중 하에서 10왕복 시험을 행하고, 육안으로 흠집의 개수를 평가했다.

[0103] ○: 흠집 없음

[0104] △: 10개 미만의 흠집 있음

[0105] ×: 10개 이상의 흠집 있음

[0106] [연필 경도]

[0107] PET 적층체 시험편에 대해서, JIS K 5600에 준거하고, 미쓰비시 연필 유니 를 사용하여 750g 하중, 45도의 각도로 세게 긁어, 흠집이 나지 않는 경도를 육안으로 판정했다.

[0108] ○: 2H 이상

[0109] ×: 2H 미만

[0110] [착색성]

[0111] PET 적층체 시험편에 대해서, 분광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼제 UV3600)를 사용하여, PET 기재를 블랭크로 해서 YI 측정을 행해 판정했다.

[0112] ◎: YI가 0.8 미만

[0113] ○: YI가 0.8 이상, 1.0 미만

[0114] △: Y1이 1.0 이상, 2.0 미만

[0115] ×: YI가 2.0 이상

[0116] [외관]

[0117] PET 적층체 시험편에 대해서, 육안으로 외관을 판정했다.

[0118] ○: 이상 없음

[0119] ×: 이물, 표면 성상 불량이 확인된 것

[0120] [실시예 13~19, 및 비교예 3~7]

[0121] 배합 조성을 표 3 및 표 4에 나타내는 중량 비율로 한 것 외는, 실시예 12와 마찬가지로 해서, 표면에 수지 성형체의 층을 형성해서 이루어지는 PET 적층체 시험편을 얻었다.

[0122] 표 중의 약호는 다음과 같다.

[0123] S1: 합성예 1에서 얻어진 실리콘 수지

[0124] OH1: 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트〔니폰 가야쿠(주)제 KAYARAD DPHA에 35질량% 포함된다〕

[0125] a1: 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트〔니폰 가야쿠(주)제 KAYARAD DPHA에 65질량% 포함된다〕

[0126] OH2: 펜타에리스리톨트리아크릴레이트〔교에이샤 카가쿠(주)제 라이트아크릴레이트PE-3A에 60질량% 포함된다〕

[0127] a2: 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트〔교에이샤 카가쿠(주)제 라이트아크릴레이트PE-3A에 40질량% 포함된다〕

[0128] a3: 트리메티롤프로판트리아크릴레이트〔신나카무라 카가쿠(주)제 A-TMPT〕

[0129] a4: 디메티롤트리시클로데칸디아크릴레이트〔교에이샤 카가쿠(주)제 라이트아크릴레이트DCP-A〕

[0130] U1: 우레탄아크릴레이트 올리고머〔신나카무라 카가쿠(주)제 UA-122P〕

[0131] B1: 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광중합개시제 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤(광투과율 96.3%, IGM사제 Omnirad184)

[0132] B2: 0.01질량% 용액의 광로 길이 1㎝, 파장 360㎚의 광투과율이 90% 이상인 광중합개시제 2-히드록시-1-{4-[4-

(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질]페닐}-2-메틸 프로판-1-온(광투과율 96.0%, IGM사제 Omnirad127)

[0133] C: 0.01질량% 용액의 광로 길이 1cm, 파장 360nm의 광투과율이 90% 이상인 광증감제 1,4-디에톡시나프탈렌(광투과율 98.6%, 가와사키 카세이 고교제 안트라큐어 UVS-2171)

[0134] D1: 0.01질량% 용액의 광로 길이 1cm, 파장 360nm의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(광투과율 87.4%, IGM사제 Omnirad907)

[0135] D2: 0.01질량% 용액의 광로 길이 1cm, 파장360nm의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥산드(광투과율 66.5%, IGM사제Omnirad819)

[0136] D3: 0.01질량% 용액의 광로 길이 1cm, 파장 360nm의 광투과율이 90% 미만인 광중합개시제 에탄온,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(O-아세틸 옥심)(광투과율 1.5%, BASF사제 Irgacure OXE02)

[0137] P: oxy-phenyl-acetic acid 2-[2-oxo-2-phenyl-acetoxy-ethoxy]-ethylester와, oxy-phenyl-acetic acid 2-[2-hydroxy-ethoxy]-ethylester의 혼합물〔IGM(주)제 Omnirad754〕

[0138] E: 0.01질량% 용액의 광로 길이 1cm, 파장 360nm의 광투과율이 90% 미만인 광증감제 9,10-디에톡시안트라센(광투과율 2.0%, 가와사키 카세이 고교제 안트라큐어 UVS-1101)

[0139] Q1: 할로겐계 난연제(다이이치 고교 세이야쿠제 피로가드 SR-720N)

[0140] Q2: 형광증백제(BASF제 TinopalOB)

[0141] 불포화 화합물 합계: 불포화 화합물의 합계량(질량부)

[0142] OH 합계: 수산기를 포함하는 불포화 화합물의 합계량(질량부)

[0143] OH 비율: 불포화 화합물 중 수산기를 포함하는 불포화 화합물의 비율(질량%)

표 1

[0144]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
배합	S 1	25	25	10	10	10	10	10
	OH 1	26.25	26.25	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
	OH 2	0	0	12	12	12	12	12
	a 1	48.75	48.75	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
	a 2	0	0	8	8	8	8	8
	a 3	0	0	0	0	0	0	0
	a 4	0	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0	0
	B1	7.5	0	7.5	7.5	5	0	0
	B2	0	7.5	0	0	0	5	5
	C	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1
	D1	0.75	0.75	0.5	0.25	0.75	0.75	0.75
	D2	0	0	0.25	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0.05	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0	7
	Q2	0	0	0	0	0	0	0
불포화 화합물 합계		75	75	90	90	90	90	90
OH 합계		26.25	26.25	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
OH 비율		35%	35%	41%	41%	41%	41%	41%
평가	내찰상성	○(○)	○(○)	○(○)	○(○)	○(○)	○(○)	○(○)
	연필 경도	○	○	○	○	○	○	○
	착색성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	외관	○	○	○	○	○	○	○

표 2

		실시예	비교예	실시예	실시예	실시예	비교예
		8	1	9	10	11	2
배합	S 1	10	25	25	25	25	25
	OH 1	24.5	0	26.25	26.25	26.25	10.5
	OH 2	12	0	0	0	0	0
	a 1	45.5	0	48.75	48.75	48.75	19.5
	a 2	8	0	0	0	0	0
	a 3	0	75	0	0	0	45
	a4	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0
	B1	0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	B2	5	0	0	0	0	0
	C	1	0.5	0	0.5	0	0.5
	D1	0.75	0.75	0.75	1.5	0.75	0.75
	D2	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0.5	0
	Q1	0	0	0	0	0	0
	Q2	0.1	0	0	0	0	0
불포화 화합물 합계		90	75	75	75	75	75
OH 합계		36.5	0	26.25	26.25	26.25	10.5
OH 비율		41%	0%	35%	35%	35%	14%
평가	내찰상성	○(○)	×(×)	△(△)	○(○)	○(○)	△(△)
	연필 경도	○	×	○	○	○	○
	착색성	◎	○	○	○	○	○
	외관	○	○	○	○	○	○

[0145]

표 3

		실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
배합	S 1	25	25	25	25	25	3	3
	OH 1	26.25	0	10.5	10.5	10.5	23.45	23.45
	OH 2	0	45	18	18	18	18	18
	a 1	48.75	0	19.5	19.5	19.5	43.55	43.55
	a 2	0	30	12	12	12	12	12
	a 3	0	0	15	0	0	0	0
	a 4	0	0	0	15	0	0	0
	U1	0	0	0	0	15	0	0
	B1	0	0	3	3	3	0	0
	B2	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0	0
	D1	8	8	5	5	5	8	8
	D2	0	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0	7
	Q2	0	0	0	0	0	0	0
불포화 화합물 합계		75	75	75	75	75	97	97
OH 합계		26.25	45	28.5	28.5	28.5	41.45	41.45
OH 비율		35%	60%	38%	38%	38%	43%	43%
평가	내찰상성	○	○	○	○	○	○	○
	연필 경도	○	○	○	○	○	○	○
	착색성	○	○	○	○	○	○	○
	외관	○	○	○	○	○	○	○

[0146]

표 4

		비교예 19	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
배합	S1	3	3	25	25	25	3
	OH1	23.45	23.45	0	10.5	26.25	23.45
	OH2	18	18	0	0	0	18
	a1	43.55	43.55	0	19.5	48.75	43.55
	a2	12	12	0	0	0	12
	a3	0	0	75	45	0	0
	a4	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0
	B1	0	0	0	0	0	0
	B2	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0
	D1	8	20	8	8	0	30
	D2	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	8	0
	E	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0
	Q2	0.1	0	0	0	0	0
불포화 화합물 합계		97	97	75	75	75	97
OH 합계		41.45	41.45	0	10.5	26.25	41.45
OH 비율		43%	43%	0%	14%	35%	43%
평가	내찰상성	○	○	×	×	×	○
	연필 경도	○	○	×	○	×	○
	착색성	○	×	○	○	×	×
	외관	○	○	○	○	○	×

[0147]