



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0136609
(43) 공개일자 2017년12월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *C08F 299/08* (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 290/06 (2013.01)
C08F 299/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7032683
- (22) 출원일자(국제) 2016년06월14일
 심사청구일자 2017년11월10일
- (85) 번역문제출일자 2017년11월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/002875
- (87) 국제공개번호 WO 2016/208150
 국제공개일자 2016년12월29일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-125781 2015년06월23일 일본(JP)

- (71) 출원인
 닛뽕소다 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 오페마찌 2초메 2방 1코
- (72) 발명자
 아오야마 가즈마사
 일본 지바켄 이치하라시 고이미나미카이간 12-54
 닛뽕소다 가부시키키가이샤 지바켄큐쇼 나이
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **유기 무기 복합체**

(57) 요약

표면 경도를 유지하면서, 종래보다 황색미가 적은 유기 무기 복합체를 형성할 수 있는 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 유기 무기 복합체 형성용 조성물은, a) 지르코늄 착물의 존재하, 식 (I) R_nSiX_{4-n} (I) (식 중, R 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합한 유기기를 나타내고, X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다. n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 각 R 은 동일해도 되고 상이해도 된다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물을 축합하여 얻어지는 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 축합물, b) 전자선 경화성 화합물, 및 c) 광중합 개시제를 함유한다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/08 (2013.01)

C08G 77/20 (2013.01)

C09D 183/04 (2013.01)

C09D 4/00 (2013.01)

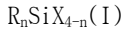
C09D 7/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

a) 지르코늄 착물의 존재하, 식 (I)



(식 중, R 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합한 유기기를 나타내고, X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다. n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 각 R 은 동일해도 되고 상이해도 된다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물을 축합하여 얻어지는 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 축합물,

b) 전자선 경화성 화합물, 및

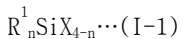
c) 광중합 개시제

를 함유하는 유기 무기 복합체 형성용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종이, 식 (I-1)



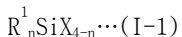
(식 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R¹ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, R¹ 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합하는 유기기로서, R¹ 중 1 이상은 비닐기 함유 탄화수소기를 나타낸다. X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물인 유기 무기 복합체 형성용 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

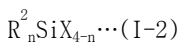
식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물이,

수학식 (1) 을 만족하는 양의 식 (I-1)



(식 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R¹ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, R¹ 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합하는 유기기로서, R¹ 중 1 이상은 비닐기 함유 탄화수소기를 나타낸다. X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종과,

식 (I-2)



(식 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R² 는 동일해도 되고 상이해도 되며, R² 는 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합한, 비닐기 함유 탄화수소기 이외의 유기기를 나타낸다. X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종으로 이루어지는 유기 규소 화합물인 유기 무기 복합체 형성용 조성물.

30 몰% ≤ {[식 (I-1) 의 화합물]}/{[식 (I-1) 의 화합물] + [식 (I-2) 의 화합물]} × 100 < 100 몰%
 ... (1)

청구항 4

제 1 항에 있어서,

식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종이, Fedors 의 추산법에 의해 구해진 R 의 용해 파라미터 (SP1) 가, Fedors 의 추산법에 의해 구해진 전자선 경화성 화합물의 용해 파라미터 (SP2) 보다 1.6 이상 작은 유기 규소 화합물인 유기 무기 복합체 형성용 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 경화시켜 얻어지는 유기 무기 복합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 기재에 도포, 경화시켜 얻어지는 적층체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 성분과 무기 성분을 1 층 중에 함유하고, 또한, 표면층이 무기화된 유기 무기 복합체의 박막을 형성할 수 있는 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2015년 6월 23일에 출원된 일본국 특허출원 제2015-125781호에 대해 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 현재, 시판품인 실란계 코트제의 원료로는, 주로 3 관능의 실란이 사용되고 있고, 이러한 3 관능 실란에 의해, 적당한 경도와 유연성을 갖는 폴리실록산이 형성된다. 그러나, 3 관능 실란의 막에서는, 아직 하드 코트성이 부족하고, 그것을 보충하기 위해서, 3 관능 실란에, 4 관능 실란이나 콜로이드 실리카를 혼합하고 있는데, 막을 단단하게 하면, 균열이 발생하기 쉬워지고, 밀착성이 나빠진다는 문제가 있다. 예를 들어, 실란계의 코트제로는, 예폭시기를 갖는 3 관능 알콕시실란 화합물을 함유하는 방오막 형성용 조성물이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0004] 본 발명자들은 지금까지, 광감응성 화합물의 존재하에서 유기 규소 화합물에 자외선을 조사함으로써, 표면이 매우 높은 경도를 가짐과 함께, 내부 및 이면층이 적당한 경도를 가지면서, 또한 기재와의 밀착성이 우수한 유기 무기 복합체를 제공하고 (특허문헌 2), 또한 폴리실록산계의 유기 무기 복합체에 자외선 경화성 수지인 아크릴레이트계 수지를 배합함으로써, 표면이 매우 높은 경도를 가짐과 함께, 기재와의 밀착성 및 내습성이 우수한 유기 무기 복합체를 제공해 왔다 (특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-195417호

(특허문헌 0002) W02006/088079호 팜플렛

(특허문헌 0003) W02008/069217호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 종래의 유기 무기 복합체는, 실란을 축합 축매인 금속 화합물이나 산 등을 포함하므로, 형성된 유기 무

기 복합체에는 금속 화합물 유래의 노란 착색이 발생한다는 문제가 있었다. 본 발명은, 표면 경도를 유지하면서, 종래보다 노란 착색이 적은 유기 무기 복합체를 형성할 수 있는 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 실시한 결과, 실란을 촉합 촉매로서, 지르코늄 착물을 사용하면, 박막을 형성했을 때에 노란 착색을 저감시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0008] 즉, 본 발명은,
- [0009] (1) a) 지르코늄 착물의 존재하, 식 (I)
- [0010] R_nSiX_{4-n} (I)
- [0011] (식 중, R 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합한 유기기를 나타내고, X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다. n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 각 R 은 동일해도 되고 상이해도 된다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물을 촉합하여 얻어지는 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 촉합물,
- [0012] b) 전자선 경화성 화합물, 및
- [0013] c) 광중합 개시제
- [0014] 를 함유하는 유기 무기 복합체 형성용 조성물 ;
- [0015] (2) 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종이, 식 (I-1)
- [0016] $R_n^1SiX_{4-n} \cdots$ (I-1)
- [0017] (식 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, R^1 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합하는 유기기로서, R^1 중 1 이상은 비닐기 함유 탄화수소기를 나타낸다. X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물인 상기 (1) 에 기재된 유기 무기 복합체 형성용 조성물 ;
- [0018] (3) 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물이,
- [0019] 하기의 수학식 (1) 을 만족하는 양의 식 (I-1)
- [0020] $R_n^1SiX_{4-n} \cdots$ (I-1)
- [0021] (식 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, R^1 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합하는 유기기로서, R^1 중 1 이상은 비닐기 함유 탄화수소기를 나타낸다. X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종과,
- [0022] 식 (I-2)
- [0023] $R_n^2SiX_{4-n} \cdots$ (I-2)
- [0024] (식 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 되며, R^2 는 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합한, 비닐기 함유 탄화수소기 이외의 유기기를 나타낸다. X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다.) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종으로 이루어지는 유기 규소 화합물인 상기 (2) 에 기재된 유기 무기 복합체 형성용 조성물 ;
- [0025] $30 \text{ 몰\%} \leq \{[\text{식 (I-1) 의 화합물}]\} / \{[\text{식 (I-1) 의 화합물}] + [\text{식 (I-2) 의 화합물}]\} \times 100 < 100 \text{ 몰\%}$
 $\cdots(1)$
- [0026] (4) 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종이, Fedors 의 추산법에 의해 구해진 R 의 용해 파라미터 (SP1) 가, Fedors 의 추산법에 의해 구해진 전자선 경화성 화합물의 용해 파라미터 (SP2) 보다 1.6 이상 작

은 유기 규소 화합물인 상기 (1) 에 기재된 유기 무기 복합체 형성용 조성물 ;

[0027] (5) 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 경화시켜 얻어지는 유기 무기 복합체 ;

[0028] 및 (6) 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 기재에 도포, 경화시켜 얻어지는 적층체 ; 에 관한 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 기재와의 밀착성, 내열 황변성, 및 내광 황변성이 우수하고, 또한 높은 표면 경도와 투명성을 갖는 유기 무기 복합체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] (1) 유기 규소 화합물

[0031] 본 발명에 사용하는 유기 규소 화합물은, 이하의 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물이다. 본 발명의 유기 규소 화합물은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0032] $R_nSiX_{4-n} \dots (I)$

[0033] 식 (I) 중, R 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합한 유기기를 나타내고, X 는 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다. n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 각 R 은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0034] 여기서, R 로 나타내는 「Si 에 탄소 원자가 직접 결합한 유기기」로는, 치환되어 있어도 되는 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0035] 상기 「치환되어 있어도 되는 탄화수소기」의 탄화수소기로는, 통상, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기이고, 예를 들어, 알킬기, 시클로알킬기, 시클로알킬알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기 등을 들 수 있다.

[0036] 이들 중, 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기이다.

[0037] 또, 상기 「탄화수소기」는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 규소 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0038] 「탄소수 1 ~ 10 의 알킬기」로는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, 이소노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.

[0039] 「탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기」로는, 구체적으로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다.

[0040] 「탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기」로는, 구체적으로는, 비닐기, 1-프로펜-1-일기, 2-프로펜-1-일기, 1-프로펜-2-일기, 1-부텐-1-일기, 2-부텐-1-일기, 3-부텐-1-일기, 1-부텐-2-일기, 3-부텐-2-일기, 1-펜텐-1-일기, 4-펜텐-1-일기, 1-펜텐-2-일기, 4-펜텐-2-일기, 3-메틸-1-부텐-1-일기, 1-헥센-1-일기, 5-헥센-1-일기, 1-헵텐-1-일기, 6-헵텐-1-일기, 1-옥텐-1-일기, 7-옥텐-1-일기 등을 들 수 있다.

[0041] 「탄소수 3 ~ 8 의 시클로알케닐기」로는, 구체적으로는, 1-시클로펜텐-1-일기, 2-시클로펜텐-1-일기, 1-시클로헥센-1-일기, 2-시클로헥센-1-일기, 3-시클로헥센-1-일기 등을 들 수 있다.

[0042] 「탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기」로는, 구체적으로는, 에틸닐기, 1-프로핀-1-일기, 2-프로핀-1-일기, 1-부틴-1-일기, 3-부틴-1-일기, 1-펜틴-1-일기, 4-펜틴-1-일기, 1-헥실-1-일기, 5-헥실-1-일기, 1-헵틴-1-일기, 1-옥틴-1-일기, 7-옥틴-1-일기 등을 들 수 있다.

[0043] 「시클로알킬알킬기」로는, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기와 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 결합한 기를 들 수 있다.

[0044] 「아릴기」는, 단환 또는 다환의 아릴기를 의미하고, 다환 아릴기의 경우에는, 완전 불포화 고리에 추가하여,

부분 포화 고리를 갖는 기도 포함한다. 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기, 아줄레닐기, 인데닐기, 인다닐기, 테트라리닐기 등을 들 수 있고, 탄소수 6 ~ 10 의 아틸기가 바람직하다.

- [0045] 「아틸알킬기」로는, 탄소수 6 ~ 10 의 아틸기와 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 결합한 기를 들 수 있다.
- [0046] 「아틸알케닐기」로는, 탄소수 6 ~ 10 의 아틸기와 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기가 결합한 기를 들 수 있다.
- [0047] 「산소 원자를 갖는 탄화수소기」로는, 알콕시알킬기 ; 에폭시기, 에폭시알킬기, 글리시독시알킬기 등의 옥시란 고리 (에폭시기) 를 갖는 기 ; 아크릴옥시메틸기, 메타크릴옥시메틸기 등을 들 수 있다.
- [0048] 여기서, 「알콕시알킬기」로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기와 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 결합한 기를 들 수 있다.
- [0049] 「에폭시알킬기」로는, 탄소수 3 ~ 10 의 에폭시알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 글리시딜기, 글리시딜메틸기, 2-글리시딜에틸기, 3-글리시딜프로필기, 4-글리시딜부틸기, 3,4-에폭시부틸기, 4,5-에폭시펜틸기, 5,6-에폭시헥실기 등의 에폭시기를 포함하는 직사슬상의 알킬기 ; β -메틸글리시딜기, β -에틸글리시딜기, β -프로필글리시딜기, 2-글리시딜프로필기, 2-글리시딜부틸기, 3-글리시딜부틸기, 2-메틸-3-글리시딜프로필기, 3-메틸-2-글리시딜프로필기, 3-메틸-3,4-에폭시부틸기, 3-에틸-3,4-에폭시부틸기, 4-메틸-4,5-에폭시펜틸기, 5-메틸-5,6-에폭시헥실기 등의 에폭시기를 포함하는 분기 사슬상의 알킬기 등을 들 수 있다.
- [0050] 글리시독시알킬기로는, 구체적으로는, 글리시독시메틸기, 글리시독시프로필기 등을 들 수 있다.
- [0051] 「질소 원자를 갖는 탄화수소기」로는, $-NR'_2$ (식 중, R' 는 수소 원자, 알킬기 또는 아틸기를 나타내고, 각 R' 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.) 를 갖는 탄화수소기, 또는 $-N=CR''_2$ (식 중, R'' 는 수소 원자, 알킬기, 또는 아틸기를 나타내고, 각 R'' 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.) 를 갖는 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0052] 예를 들어, $-NR'_2$ 를 갖는 기로는, 구체적으로는, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, N-메틸아미노메틸기 등을 들 수 있다. $-N=CR''_2$ 를 갖는 기로는, 구체적으로는, $-CH_2N=CHCH_3$ 기, $-CH_2N=C(CH_3)_2$ 기, $-CH_2CH_2N=CHCH_3$ 기, $-CH_2N=CHPh$ 기, $-CH_2N=C(Ph)CH_3$ 기 등을 들 수 있다.
- [0053] 상기 「치환되어 있어도 되는」의 치환기로는, 할로게노기, 알킬기, 알케닐기, 아틸기, 메타크릴옥시기 등을 들 수 있다. 알킬기, 알케닐기, 아틸기로는, R 에 있어서의 것과 동일한 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0054] 상기 중, 비닐기, 옥시란 고리를 갖는 기는, 유기 무기 복합체의 표면의 무기화의 관점에서는, 바람직한 기이다.
- [0055] 식 (I) 중, n 은, 1 또는 2 를 나타내고, n 이 1 인 것이 특히 바람직하다. n 이 2 일 때, 각 R 은 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0056] 식 (I) 중, X 는, 각각 독립적으로 수산기 또는 가수분해성기를 나타낸다. 가수분해성기란, 예를 들어, 무촉매, 과잉의 물의 공존하, 25 °C ~ 100 °C 에서 가열함으로써, 가수분해되어 실란올기를 생성할 수 있는 기나, 실록산 축합물을 형성할 수 있는 기를 의미하고, 알콕시기, 아실옥시기, 할로게노기, 이소시아나이드기, 아미노기 혹은 치환 아미노기 등을 들 수 있고, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 아실옥시기가 바람직하다.
- [0057] 「탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기」로는, 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, t-부톡시기 등을 들 수 있다.
- [0058] 「탄소수 1 ~ 6 의 아실옥시기」 (단, 탄소수에는 카르보닐기의 탄소를 포함하지 않는다) 로는, 구체적으로는, 아세톡시기, 벤조일옥시기 등을 들 수 있다.
- [0059] 「할로게노기」로는, 구체적으로는, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 요오드기 등을 들 수 있다.
- [0060] 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물로는, 구체적으로는, 메틸트리클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리부톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 노나플루오로부틸에틸디메톡시실란, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, 디메틸디아미노실란, 디메틸디클로로실란, 디메틸디아세톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디부틸디메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시-n-프로필트리메톡시실란, 3-(3-메틸-3-옥세탄메톡시)-n-프로필트리메톡시실란, 4-옥사시클로헥실트리메톡시실란,

메틸트리스[(메트)아크릴옥시]실란, 메틸트리스[2-(메트)아크릴옥시에톡시]실란, 메틸-트리글리시딜옥시실란, 메틸트리스(3-메틸-3-옥세탄메톡시)실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시-n-프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시-n-프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시-n-프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸렌)프로필아민, 3-아닐리노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

- [0061] 본 발명에 있어서는, 특정한 유기 규소 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0062] 즉, 하기의 수화식 (1) 을 만족하는 양의 식 (I-1) 로 나타내는 유기 규소 화합물과, 식 (I-2) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 혼합물이다.
- [0063] $R^n_1SiX_{4-n} \cdots$ (I-1)
- [0064] $R^n_2SiX_{4-n} \cdots$ (I-2)
- [0065] $30 \text{ 몰\%} \leq \{[\text{식 (I-1) 의 화합물}]\} / \{[\text{식 (I-1) 의 화합물}] + [\text{식 (I-2) 의 화합물}]\} \times 100 < 100 \text{ 몰\%}$
 $\cdots(1)$
- [0066] 식 (I-1) 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, R^1 은 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합하는 유기기로서, R^1 중 1 이상은 비닐기 함유 탄화수소기를 나타낸다. X 는 수산기 또는 가수분해성기를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0067] 식 (I-2) 중, n 은 1 또는 2 를 나타내고, n 이 2 일 때 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 되며, R^2 는 식 중의 Si 에 탄소 원자가 직접 결합한, 비닐기 함유 탄화수소기 이외의 유기기를 나타낸다. X 는 수산기 또는 가수분해성기를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0068] 상기 R^1 중의 유기기 및 가수분해성기로는, 식 (I) 에 있어서의 유기기 및 가수분해성기와 동일한 유기기를 들 수 있다.
- [0069] 상기 R^1 중의 비닐기 함유 탄화수소기로는, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알케닐기 등을 들 수 있다.
- [0070] 식 (I-1) 로 나타내는 화합물로는, 구체적으로는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 비닐트리이소프로폭시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-부테닐트리메톡시실란, 2-시클로프로페닐트리메톡시실란, 2-시클로펜테닐트리메톡시실란, 2-시클로헥세닐트리메톡시실란, 디비닐디아미노실란, 디비닐디클로로실란, 디비닐디아세톡시실란, 디비닐디메톡시실란, 디알릴디메톡시실란, 디(3-부테닐)디메톡시실란, 알릴에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0071] 식 (I-2) 로 나타내는 화합물로는, 구체적으로는, 메틸트리클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리부톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 노나플루오로부틸에틸트리메톡시실란, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, 디메틸디아미노실란, 디메틸디클로로실란, 디메틸디아세톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디부틸디메톡시실란, 트리메틸클로로실란, 3-(메트)아크릴옥시-n-프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시-n-프로필트리메톡시실란, 3-(3-메틸-3-옥세탄메톡시)-n-프로필트리메톡시실란, 옥사시클로헥실트리메톡시실란, 메틸트리(메트)아크릴옥시실란, 메틸[2-(메트)아크릴옥시에톡시]실란, 메틸-트리글리시딜옥시실란, 메틸트리스(3-메틸-3-옥세탄메톡시)실란 등을 들 수 있다.
- [0072] 본 발명에 있어서는, 예를 들어, 비닐트리메톡시실란과 3-메타크릴옥시-n-프로필트리메톡시실란의 혼합물, 비닐트리메톡시실란과 3-글리시독시-n-프로필트리메톡시실란의 혼합물 등이 바람직하다.
- [0073] (2) 지르코늄 착물
- [0074] 본 발명에 사용하는 지르코늄 착물은, σ 결합성의 배위자 또는 루이스 염기가 배위자로서 배위되어 있어도 되

는 지르코늄과 킬레이트성의 배위자로 이루어지는 금속 착물이다.

- [0075] 킬레이트성의 배위자는, 지르코늄 착물의 반응성을 높이기 위해서 필수적인 배위자이다. 킬레이트성의 배위 자로는, β-케토에스테르 화합물, β-케토카르보닐 화합물, 또는 α-하이드록시에스테르 화합물 등을 들 수 있다. β-케토에스테르 화합물로는, 아세트아세트산메틸, 아세트아세트산 n-프로필, 아세트아세트산이소프로 필, 아세트아세트산 n-부틸, 아세트아세트산 sec-부틸, 아세트아세트산 t-부틸 등을 들 수 있고, β-케토카르보 닐 화합물로는, 아세틸아세톤, 헥산-2,4-디온, 헵탄-2,4-디온, 헵탄-3,5-디온, 옥탄-2,4-디온, 노난-2,4-디온, 5-메틸-헥산-2,4-디온 등을 들 수 있고, α-하이드록시에스테르 화합물로는, 글리콜산, 락트산 등을 들 수 있다.
- [0076] σ 결합성의 배위자로는, 구체적으로는, 할로게노기, 알콕시기, 아실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0077] 루이스 염기로는, 아민류, 에테르류, 포스핀류 등을 들 수 있다. 아민류로는, 암모니아, 메틸아민, 아닐린, 디메틸아민, 디에틸아민, N-메틸아닐린, 디페닐아민, N,N-디메틸아닐린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리- n-부틸아민, 피리딘 등을 들 수 있고, 에테르류로는, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있고, 포스 핀류로는, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐포스핀 등을 들 수 있다.
- [0078] 지르코늄 착물로는, 구체적으로는, 테트라키스(2,4-펜탄디오나토)지르코늄, 트리부톡시(2,4-펜탄디오나토)지르 코늄 등을 들 수 있다.
- [0079] 본 발명의 지르코늄 착물은, 그 평균 입경이 20 nm 이하인 것이 바람직하고, 10 nm 이하인 것이 보다 바람직하 다. 이로써, 유기 무기 복합체의 투명성을 향상시킬 수 있다.
- [0080] (3) 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 축합물
- [0081] 본 발명의 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 구성하는 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 축합물은, 지르 코늄 착물의 존재하, 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물을 축합하여 얻어지는 것이다.
- [0082] 상세하게는, 유기 규소 화합물을 필요에 따라 유기 용매를 사용하여 용해하고, 지르코늄 착물의 존재하, 소정량 의 물을 첨가하여, (부분) 가수분해 반응과 축합 반응을 실시함으로써, 유기 규소 화합물의 축합물을 조제할 수 있다.
- [0083] 사용하는 유기 용매는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 류 ; 헥산, 옥탄 등의 지방족 탄화수소류 ; 시클로헥산, 시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소류 ; 아세톤, 메틸에 틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류 ; 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 에테르류 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 디메틸술폰시드 등의 술폰 시드류 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올류 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메 틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 유도체류 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0084] 유기 규소 화합물의 배합량은, 유기 무기 복합체 형성용 조성물 중의 전체 고형분에 대해, 2 ~ 98 질량%, 바 람직하게는 5 ~ 50 질량%, 더욱 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다.
- [0085] 지르코늄 착물의 첨가량은, 그 종류에 따라서도 다르지만, 일반적으로, 유기 규소 화합물 중의 Si 에 대해, 지 르코늄 착물 중의 금속 원자가 0.01 ~ 0.5 몰 당량, 바람직하게는 0.05 ~ 0.2 몰 당량이다.
- [0086] 소정량의 물의 양은, 유기 규소 화합물 1 몰에 대해 0.1 ~ 5 몰이고, 바람직하게는 0.5 ~ 3 몰이다.
- [0087] 반응시의 온도는 10 ~ 100 °C 이고, 바람직하게는 20 ~ 80 °C 이다. 또, 반응 시간은 1 시간 ~ 100 시간 이고, 바람직하게는 8 시간 ~ 80 시간이다.
- [0088] 또, 유기 규소 화합물의 축합물의 평균 입자경은 2 nm ~ 100 nm 가 바람직하고, 5 nm ~ 30 nm 인 것이 보다 바람직하다. 평균 입자경이 100 nm 보다 큰 경우, 형성용 조성물 자체가 불안정해져 겔화되기 쉬워지고, 또 얻어지는 유기 무기 복합체가 백탁된다. 평균 입자경이 2 nm 보다 작은 경우에는, 도막성에 악영향이 미칠 우려가 있다.
- [0089] (4) 전자선 경화성 화합물
- [0090] 본 발명에 사용하는 전자선 경화성 화합물은, 전자선의 조사에 의해 중합 반응을 일으키는 관능기를 갖는 화합 물 또는 수지이다.

- [0091] 전자선으로는, 자외선, X 선, 방사선, 이온화 방사선, 전리성 방사선 (α 선, β 선, γ 선, 중성자선, 전자선)을 사용할 수 있고, 350 nm 이하의 파장을 포함하는 광이 바람직하다.
- [0092] 전자선의 조사에는, 초고압 수은 램프, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 엑시머 램프, 카본 아크 램프, 크세논 아크 램프 등의 공지된 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 조사하는 광원으로는, 150 ~ 350 nm 의 범위의 어느 파장의 광을 포함하는 광원인 것이 바람직하고, 250 ~ 310 nm 의 범위의 어느 파장의 광을 포함하는 광원인 것이 보다 바람직하다.
- [0093] 또, 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 충분히 경화시키기 위해서 조사하는 광의 조사 광량은, 0.1 ~ 100 J/cm² 정도이고, 조성물의 경화 효율 (조사 에너지와 조성물의 경화 정도의 관계) 을 고려하면, 0.4 ~ 10 J/cm² 정도인 것이 바람직하고, 0.4 ~ 5 J/cm² 정도인 것이 보다 바람직하다.
- [0094] 전자선 경화성 화합물로는, 구체적으로는, (메트)아크릴레이트계 화합물을 포함하는 비닐 화합물, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 전자선의 조사에 의해 중합 반응을 일으키는 관능기의 수는, 1 개 이상이면 특별히 한정 은 없다.
- [0095] (메트)아크릴레이트계 화합물로는, 구체적으로는, 폴리우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴 레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리아미드(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔(메트)아크릴레이트, 폴리스티릴 (메트)아크릴레이트, 폴리카보네이트디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥산디올디(메 트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에 리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 실록산 폴리머 등을 들 수 있지만, 바람직하 게는 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄(메트)아크릴레이트, 에폭시폴리(메트)아크릴레이트이고, 보 다 바람직하게는 폴리우레탄(메트)아크릴레이트이다.
- [0096] 에폭시(메트)아크릴레이트는, 저분자량의 비스페놀형 에폭시 수지나 노볼락에폭시 수지의 옥시란 고리와 아크릴 산의 에스테르화 반응에 의해 얻을 수 있다.
- [0097] 폴리에스테르(메트)아크릴레이트는, 다가 카르복실산과 다가 알코올의 축합에 의해 얻어지는, 양 말단에 수산기 를 갖는 폴리에스테르 올리고머의 수산기를 아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻어진다. 또, 다가 카르복실 산에 알킬렌옥사이드를 부가하여 얻어지는 올리고머의 말단의 수산기를 아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻어 진다.
- [0098] 우레탄(메트)아크릴레이트는, 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 이소시아네이트 화합물과, 수산 기를 갖는 아크릴레이트 모노머의 반응 생성물이고, 폴리올로는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리 카보네이트디올 등을 들 수 있다.
- [0099] 또, 아크릴레이트계 화합물 이외의 비닐 화합물로는, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, 아세트산비닐, 스티렌, 불포화 폴리에스테르 등을 들 수 있고, 에폭시 수지로는, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭 시)시클로헥산-메타-디옥산, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트 등을 들 수 있다.
- [0100] 전자선 경화성 화합물의 분자량은, 유기 무기 복합체 형성용 조성물 중에 용해되는 한 한도는 없지만, 통상은 질량 평균 분자량으로서 500 ~ 50,000, 바람직하게는 1,000 ~ 10,000 이다.
- [0101] 전자선 경화성 화합물의 배합량은, 유기 무기 복합체 조성물 중의 전체 고형분에 대해, 2 ~ 98 질량%, 바람직 하게는 5 ~ 95 질량% 이다.
- [0102] (5) Fedors 의 추산법에 의해 구해진 용해 파라미터에 기초하는 유기 규소 화합물과 전자선 경화성 화합물의 조 합
- [0103] 본 발명에 사용하는 식 (I) 로 나타내는 유기 규소 화합물의 적어도 1 종은, Fedors 의 추산법에 의해 구해진 R 의 용해 파라미터 (SP1) 가, Fedors 의 추산법에 의해 구해진 전자선 경화성 화합물의 용해 파라미터 (SP2) 보 다 1.6 이상 작은 유기 규소 화합물인 것이 바람직하다. SP1 과 SP2 의 차이는, 1.6 ~ 8.5 가 바람직하고, 1.6 ~ 7.2 가 보다 바람직하다.
- [0104] 즉, 본 발명에 사용하는 유기 규소 화합물은, 전자선 경화성 화합물의 종류에 따라 상이하다. 유기 규소 화 합물 및 전자선 경화성 화합물의 용해 파라미터 (SP 값) 는 Fedors 의 추산법에 기초하여 계산할 수 있으므로, 미리 계산된 SP 값을 기초로, 유기 규소 화합물과 전자선 경화성 화합물의 조합을 결정할 수 있다.

[0105] 상기 식 (I) 에 있어서, n 이 2 이고, 또한, R 이 상이한 경우, 수치가 큰 쪽의 SP 값을 상기 SP1 로 하여, 전자선 경화성 화합물과의 조합을 결정한다.

[0106] 본 발명에 사용할 수 있는 유기 규소 화합물의 일례를 SP 값과 함께 이하의 표 1 에 열거한다.

표 1

No.	화합물명	SP값
1	비닐트리클로로실란	7.00
2	비닐트리메톡시실란	7.00
3	비닐트리에톡시실란	7.00
4	비닐트리부톡시실란	7.00
5	비닐트리아소프로폭시실란	7.00
6	알릴트리메톡시실란	7.47
7	3-부테닐트리메톡시실란	7.72
8	디비닐디아미노실란	7.00
9	디비닐디클로로실란	7.00
10	디비닐디아세톡시실란	7.00
11	디비닐디메톡시실란	7.00
12	디알릴디메톡시실란	7.47
13	디3-부테닐디메톡시실란	7.72
14	비닐메틸디메톡시실란	7.00
15	비닐에틸디메톡시실란	7.00
16	메틸트리(메트)아크릴옥시실란	5.80
17	메틸트리스[2-(메트)아크릴옥시에톡시]실란	5.80
18	메틸트리글리시딜옥시실란	5.80
19	메틸트리스(3-메틸-3-옥세탄메톡시)실란	5.80
20	메틸트리클로로실란	5.80
21	메틸트리메톡시실란	5.80
22	메틸트리에톡시실란	5.80
23	메틸트리부톡시실란	5.80
24	에틸트리메톡시실란	6.82
25	에틸트리아소프로폭시실란	6.82
26	에틸트리(n-부톡시)실란	6.82
27	n-부틸트리메톡시실란	7.55
28	디메틸디아미노실란	5.80
29	디메틸디클로로실란	5.80
30	디메틸디아세톡시실란	5.80
31	디메틸디메톡시실란	5.80
32	디-n-부틸디메톡시실란	7.55
33	2-시클로프로페닐트리메톡시실란	10.50
34	2-시클로펜테닐트리메톡시실란	9.49
35	트리플루오로메틸트리메톡시실란	9.82
36	페닐트리메톡시실란	10.34
37	디페닐디메톡시실란	10.34
38	펜타플루오로페닐트리메톡시실란	12.17
39	4-옥사시클로헥실트리메톡시실란	9.72
40	2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란	10.62
41	3-글리시딜옥시-n-프로필메틸디메톡시실란	9.78
42	3-글리시딜옥시-n-프로필트리메톡시실란	9.78
43	3-글리시딜옥시-n-프로필트리에톡시실란	9.78
44	3-메타크릴옥시-n-프로필메틸디메톡시실란	9.48
45	3-메타크릴옥시-n-프로필트리메톡시실란	9.48
46	3-메타크릴옥시-n-프로필메틸디메톡시실란	9.48
47	3-메타크릴옥시-n-프로필트리에톡시실란	9.48
48	3-아크릴옥시-n-프로필트리메톡시실란	9.56
49	N-(2-아미노에틸)-3-아미노-n-프로필메틸디메톡시실란	10.23
50	N-(2-아미노에틸)-3-아미노-n-프로필트리메톡시실란	10.23
51	N-(2-아미노에틸)-3-아미노-n-프로필트리에톡시실란	10.23
52	3-아미노-n-프로필트리메톡시실란	9.85
53	3-아미노-n-프로필트리에톡시실란	9.85
54	N-페닐-3-아미노-n-프로필트리메톡시실란	10.30

[0107]

[0108] 계속해서, 본 발명에 사용할 수 있는 대표적인 전자선 경화성 화합물의 SP 값을 표 2 에 열거한다.

표 2

[아크릴레이트계 화합물]	SP값
트리프로필렌글리콜디아크릴레이트	9.3
트리프로필렌글리콜디메타크릴레이트	9.3
1,6-헥산디올디아크릴레이트	9.5
1,6-헥산디올디메타크릴레이트	9.4
트리메틸올프로판트리아크릴레이트	9.8
트리메틸올프로판트리아크릴레이트	9.7
펜타에리트리톨트리아크릴레이트	11.5
펜타에리트리톨트리아크릴레이트	11.1
디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트	10.4
디펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트	10.2
[에폭시계 화합물]	SP값
수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르	9.9
3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트	12.0
2-(3,4-에폭시시클로헥실)-5,5-스피로-(3,4-에폭시) 시클로헥산-m-디옥산	12.2
비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트	10.8
[아크릴레이트계 화합물을 제외한 비닐 화합물]	SP값
N-비닐-2-피롤리돈	10.8
N-비닐카프로락탐	10.2
아세트산비닐	8.9
스티렌	9.2

[0109]

[0110]

상기 화합물 이외의, 폴리우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 에폭시폴리(메트)아크릴레이트, 폴리아미드(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔(메트)아크릴레이트, 폴리스티릴(메트)아크릴레이트, 폴리카보네이트디아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물에 대해서는, 그 SP 값은, 함유하는 관능기의 종류에 따라서도 다르지만, 9 ~ 11 의 범위 내이다.

[0111]

본 발명에 있어서는, 전자선 경화성 화합물이, (메트)아크릴레이트계 화합물인 경우, 유기 규소 화합물 (Si1) 과 (Si2) 의 조합으로는, 비닐트리메톡시실란과 3-메타크릴옥시-n-프로필트리메톡시실란의 조합, 비닐트리메톡시실란과 3-글리시딜옥시-n-프로필트리메톡시실란의 조합 등이 바람직하다.

[0112]

(6) 광중합 개시제

[0113]

본 발명에 사용하는 광중합 개시제는, 350 nm 이하의 파장을 포함하는 광을 조사함으로써, 활성 라디칼종을 발생시키는 화합물 등이다.

[0114]

광 조사에 의해 활성 라디칼종을 발생시키는 화합물로는, 구체적으로는, 아세토페논, 아세토페논벤질케탈, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2'-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 크산톤, 플루오레논, 벤잘데히드, 플루오렌, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 카르바졸, 3-메틸아세토페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 벤조인프로필에테르, 벤조인에틸에테르, 벤질디메틸케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 티오크산톤, 디에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 올리고(2-하이드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판) 등을 들 수 있다.

[0115]

본 발명에 사용하는 광중합 개시제의 첨가량은, 전자선 경화성 화합물의 고형분에 대해, 0.01 ~ 20 질량% 배합하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 10 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0116]

(7) 유기 무기 복합체 형성용 조성물의 조제 방법

[0117]

본 발명의 유기 무기 복합체 형성용 조성물은, 먼저 조제한 유기 규소 화합물의 축합물에, 광중합 개시제 및 전자선 경화성 화합물을 혼합하여 조제할 수 있다. 그 때, 필요에 따라, 물, 유기 용매 등의 용매를 첨가할 수 있다.

[0118]

사용하는 유기 용매는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 헥산, 옥탄 등의 지방족 탄화수소류 ; 시클로헥산, 시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소류 ; 아세톤, 메틸에

틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 ; 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 에테르류 ; 아세트산 에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 디메틸 술폰옥시드 등의 술폰옥시드류 ; 메탄올, 에탄올 등의 알코올류 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 유도체류 ; 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0119] (8) 유기 무기 복합체 및 그 제조 방법
- [0120] 본 발명의 유기 무기 복합체는, 상기 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 경화시켜 얻어지는 것이다. 바람직하게는, 상기 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 소정의 기재 상에서 형성한 유기 무기 복합 박막이다.
- [0121] 본 발명의 유기 무기 복합체가 형성 가능한 기재로는, 금속, 세라믹스, 유리, 플라스틱 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 플라스틱을 바람직하게 들 수 있고, 구체적으로는, 터치 패널용 플라스틱 기판 등을 들 수 있다. 종래, 박막의 플라스틱 기재에 대한 형성은 곤란하고, 유리 등의 무기 기재에 한정되어 있었지만, 본 발명의 박막은 형성이 어려운 플라스틱 기재라도, 용이하게 형성할 수 있고, 플라스틱제 광학 부품에 대해서도 적합하다. 이러한 플라스틱 기재로는, 예를 들어, 폴리카보네이트 수지 기재, 아크릴 수지 기재, 폴리에미드 수지 기재, 폴리에스테르 수지 기재, 에폭시 수지 기재, 액정 폴리머 수지 기재, 폴리에테르술폰 기재를 들 수 있다.
- [0122] 또, 기재 상에는, 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 공지된 도포 방법을 사용하여 도포할 수 있다. 예를 들어, 디핑법, 스프레이법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 커튼 코팅법, 그라비아 인쇄법, 실크스크린법, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 또, 형성하는 박막의 막두께로는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 0.05 ~ 200 μm 정도이다.
- [0123] 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 도포하여 형성한 박막의 건조 처리로는, 예를 들어, 40 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 1 ~ 120 분 정도 실시하는 것이 바람직하고, 60 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 3 ~ 60 분 정도 실시하는 것이 보다 바람직하다.
- [0124] 본 발명의 유기 무기 복합체의 경화 방법으로는, 상기 유기 무기 복합체 형성용 조성물에, 350 nm 이하의 파장을 포함하는 광을 조사하는 방법을 들 수 있다.
- [0125] 350 nm 이하의 파장을 포함하는 광의 조사는, 예를 들어, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 엑시머 램프 등의 공지된 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 조사하는 광으로는, 150 ~ 350 nm 의 범위의 어느 파장의 광을 함유하는 광인 것이 바람직하고, 250 ~ 310 nm 의 범위의 어느 파장의 광을 함유하는 광인 것이 보다 바람직하다. 이러한 범위의 파장에 감응하고, 350 nm, 바람직하게는 310 nm 를 초과하는 광에 반응하지 않는 것이면, 태양광에 의해 거의 영향을 받지 않는다. 또, 조사하는 광의 조사 광량으로는, 예를 들어, 0.1 ~ 100 J/cm^2 정도를 들 수 있고, 경화 효율 (조사 에너지와 경화 정도의 관계) 을 고려하면, 0.2 ~ 20 J/cm^2 정도인 것이 바람직하고, 0.4 ~ 10 J/cm^2 정도인 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 또한, 350 nm 이하의 파장의 광의 조사란, 350 nm 이하의 어느 파장의 광을 성분으로 하는 광원을 사용하는 조사, 바람직하게는 350 nm 이하의 어느 파장의 광을 주성분으로 하는 광원을 사용하는 조사를 말한다.
- [0127] 본 발명의 유기 무기 복합체는, 형성 과정에 있어서 무기 성분인 유기 규소 화합물의 축합물이, 표면 부분에 편석된다. 상대적으로 유기 성분인 전자선 경화성 화합물은, 표면 부분에서 적어진다. 그 때문에, 표면 부분은, 탄소 농도가 내부에 비해 낮고, 규소 농도는 반대로 높아진다. 즉, 표면층이 내부보다 무기화된 상태가 되고, 표면층이 높은 경도를 갖는다.
- [0128] 따라서, 본 발명의 유기 무기 복합체 형성용 조성물을 기재에 도포, 경화시킴으로써, 표면층이 높은 경도를 갖는 적층체가 얻어진다.
- [0129] **실시예**
- [0130] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위는 이들 예시로 한정되는 것은 아니다.
- [0131] [참고예 1]
- [0132] (유기 규소 화합물의 축합물의 조제)

- [0133] 교반 장치를 구비한 가지형 플라스크를 준비하고, 그 중에 테트라키스(2,4-펜탄디오나토)지르코늄을, 519 mg (1.07 mmol) 첨가한 후에, 용매로서 이소프로필알코올을 181 mg 및 공업용 에탄올 (닛폰 알코올 판매 제조, 「솔믹스 (등록상표) AP-7」) 을 1937 mg 첨가하였다. 그 후, 비닐트리메톡시실란 (신에츠 화학 공업 (주) 제조, 「KBM-1003」) 1084 mg (7.56 mmol) 과 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (신에츠 화학 공업 (주) 제조, 「KBM-503」) 741 mg (2.98 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 30 분간 교반하였다. 그 후, 초순수 565 mg 을 적하하고, 60 °C 에서 72 시간의 가열 교반을 실시하였다. 그 후, 실온까지 냉각시킴으로써 유기 규소 화합물의 축합물 [A-1] 을 얻었다.
- [0134] [참고 비교예 1]
- [0135] 실시예 1 의 [A-1] 의 조제에 있어서, 테트라키스(2,4-펜탄디오나토)지르코늄을, 디이소프로폭시비스아세틸아세토네이트티탄 (닛폰 소다 (주) 제조, 「T-50」) 에, 동일한 몰수가 되도록 변경한 것 이외에는, 참고예 1 과 동일하게 조제하여 유기 규소 화합물의 축합물 [RA-1] 을 얻었다.
- [0136] [실시예 1]
- [0137] (유기 무기 복합체 형성용 조성물의 조제)
- [0138] 교반 장치를 구비한 가지 플라스크를 준비하고, 우레탄아크릴레이트 올리고머 (닛폰 합성 화학 공업 (주) 제조, 「UV1700B」) 3.5 g 을 첨가한 후에, 메틸이소부틸케톤 5.1 g 에 용해시켰다. 이 용액에 광중합 개시제로서 2-메틸-1-(메틸티오펜)-2-모르폴리노프로판-1-온 (BASF 제조, 「Irgacure (등록상표) 907」) 을 0.19 g 첨가하였다. 그 후, 참고예 1 에서 조제한 유기 규소 화합물의 축합물 [A-1] 을 1.27 g 첨가한 후에, 실온에서 1 시간의 교반을 실시하고, 유기 무기 복합체 형성용 조성물 [B-1] 을 얻었다.
- [0139] [실시예 2]
- [0140] 실시예 1 의 [B-1] 의 조제에 있어서, 광중합 개시제를 2,2'-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (BASF 제조, 「Irgacure (등록상표) 651」) 으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 조제하여 유기 무기 복합체 형성용 조성물 [B-2] 를 얻었다.
- [0141] [비교예 1]
- [0142] 실시예 1 의 [B-1] 의 조제에 있어서, 유기 규소 화합물의 축합물을 참고 비교예 1 에서 조제한 [RA-1] 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 조제하여 유기 무기 복합체 형성용 조성물 [RB-1] 을 얻었다.
- [0143] [실시예 3]
- [0144] (적층체의 제조)
- [0145] 실시예 1 에서 얻어진 유기 무기 복합체 형성용 조성물 [B-1] 을, 기재로서 백색 아크릴 기재 상에 약 6 μm 가 되도록 바 코트 성막하였다. 그 백색 아크릴 기재를 온풍 순환형 건조기에서 80 °C 에서 3 분간 가열한 후, 집광형 고압 수은등 (365 nm, 313 nm, 254 nm 의 파장의 광을 주성분으로 하는 UV 광, 상 그래픽사 제조, 1 등형 (燈型), 120 W/cm, 램프 높이 9.8 cm, 컨베이어 속도 4.6 m/분) 으로 적산 조사량이 400 mJ/cm² 가 되도록 자외선을 조사하여, 유기 무기 복합체 형성 기관 (본 발명의 적층체) [C-1] 을 얻었다.
- [0146] [실시예 4]
- [0147] 실시예 3 의 [C-1] 의 제조에 있어서, 유기 무기 복합체 형성 조성물 [B-1] 대신에, [B-2] 를 사용하는 것 이외 실시예 3 과 동일하게 실시하고, 유기 무기 복합체 형성 기관 [C-2] 를 얻었다.
- [0148] [비교예 2]
- [0149] 실시예 3 의 [C-1] 의 제조에 있어서, 유기 무기 복합체 형성 조성물 [B-1] 대신에, [RB-1] 을 사용하는 것 이외 실시예 3 과 동일하게 실시하고, 유기 무기 복합체 형성 기관 [RC-1] 을 얻었다.
- [0150] [착색의 평가]
- [0151] 얻어진 기관 [C-1], [C-2] 및 [RC-1] 에 대해 이하의 평가를 실시하였다.
- [0152] 기관 [C-1], 기관 [C-2], 기관 [RC-1] 및 미처리 기관의 착색 정도를 조사하기 위해, 색채 탁도 측정기 (COH400, 닛폰 전색 공업) 를 사용하여 b* 값 (황색미 (黄色味)) 을 측정하였다. 결과를 하기의 표 3 에 나

타낸다. 본 발명의 [C-1] 및 [C-2] 는, [RC-1] 과 비교하여 착색이 저감되어 있는 것을 알았다.

표 3

유기 무기 복합체 형성 기판	b* 값
[C-1]	-5.36
[C-2]	-6.22
[RC-1]	-5.08
미처리 기판	-7.40

[0153]

[실시에 5]

[0154]

(유기 무기 복합체 형성용 조성물의 조제)

[0155]

교반 장치를 구비한 가지형 플라스크를 준비하고, 그 중에 트리부톡시(2,4-펜탄디오나토)지르코늄 (닛폰 소다 제조 「ZRCAT」) 을 11.79 g 첨가한 후에, 용매로서 공업용 에탄올 (닛폰 알코올 판매 제조, 「솔믹스 (등록상표) AP-7」) 을 22.45 g 첨가하였다. 그 후, 비닐트리메톡시실란 (신에츠 화학 공업 (주) 제조, 「KBM-1003」) 20.27 g 과 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (신에츠 화학 공업 (주) 제조, 「KBM-503」) 14.56 g 을 첨가하고, 실온에서 5 분간 교반하였다. 그 후, 초순수 10.93 g 을 적하하고, 70 °C 에서 6 시간의 가열 교반을 실시하였다. 그 후, 실온까지 냉각시킴으로써 유기 규소 화합물의 축합물 [D-1] 을 얻었다.

[0156]

교반 장치를 구비한 가지 플라스크를 준비하고, 우레탄아크릴레이트 수지 (교에이샤 화학 (주) 제조, 「BPZA-66」) 43.40 g 을 첨가한 후에, 메틸이소부틸케톤 22.36 g 에 용해시켰다. 이 용액에 광중합 개시제로서 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-케톤 (BASF 제조, 「Irgacure (등록상표) 184」) 을 1.39 g 첨가하였다. 그 후, 먼저 조제한 유기 규소 화합물의 축합물 [D-1] 을 12.86 g 첨가한 후에, 실온에서 1 시간의 교반을 실시하고, 유기 무기 복합체 형성용 조성물 [E-1] 을 얻었다.

[0157]

[실시에 6]

[0158]

(적층체의 제조)

[0159]

상기에서 얻어진 유기 무기 복합체 형성용 용액 [E-1] 을 백색 아크릴 기판 상에 약 6 μm 가 되도록 바 코트 성막하고, 온풍 순환형 건조기에서 80 °C 에서 3 분간 가열을 실시한 후, 집광형 고압 수은등 (365 nm, 313 nm, 254 nm 의 파장의 광을 주성분으로 하는 UV 광, 아이그래픽 제조, 1 등형, 120 W/cm, 램프 높이 9.8 cm, 컨베이어 속도 4.6 m/분) 으로 적산 조사량이 400 mJ/cm² 가 되도록 자외선을 조사하여, 유기 무기 복합체 형성 기판 [F-1] 을 얻었다.

[0160]

[착색의 평가]

[0161]

기판 [F-1], 기판 [RC-1] 및 미처리 기판의 착색 정도를 조사하기 위해, 색채 탁도 측정기 (COH400, 닛폰 전색 공업) 를 사용하여 b* 값 (황색미) 을 측정하였다.

[0162]

$\Delta b^* = (\text{미처리 기판의 } b^*) - (\text{유기 무기 복합체 형성 기판의 } b^*)$ 로 하여 비교한 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0163]

본 발명의 [F-1] 은, [RC-1] 과 비교하여 착색이 저감되어 있는 것을 알았다.

[0164]

표 4

	Δb^*
F-1	1.23
RC-1	2.32

[0165]