

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0051227
(43) 공개일자 2024년04월19일

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 299/00</i> (2006.01) <i>C08F 220/06</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/14</i> (2006.01) <i>C08F 220/32</i> (2006.01)
 <i>C08F 299/08</i> (2006.01) <i>C08G 77/442</i> (2006.01)
 <i>C09D 155/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 299/00</i> (2013.01)
 <i>C08F 220/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7010310
 (22) 출원일자(국제) 2022년12월01일
 심사청구일자 2024년03월27일
 (85) 번역문제출일자 2024년03월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/044315
 (87) 국제공개번호 WO 2023/120089
 국제공개일자 2023년06월29일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2021-209180 2021년12월23일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 디아이씨 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58</p> <p>(72) 발명자
 기리사와 리에
 일본국 5920001 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
 이노우에 나오토
 일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간 도리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
 무카이 다카시
 일본국 5920001 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내</p> <p>(74) 대리인
 문두현</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 경화 도막 및 물품**(57) 요약**

복합 수지(A), 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B), 및 광중합개시제(C)를 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 상기 복합 수지(A)가, 특정의 구조 단위와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 폴리실록산 세그먼트(a1)와, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가, 특정의 결합에 의해서 결합된 것이고, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 중량 평균 분자량이, 10,000~70,000인 것을 특징으로 하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 제공한다. 이 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 도막 외관, 밀착성, 내용제성, 내찰상성, 내후성, 내오염성, 및 가공성이 우수한 도막을 형성 가능한 점에서, 코팅제나 접착제로서 사용할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/14 (2013.01)

C08F 220/325 (2022.08)

C08F 299/08 (2013.01)

C08G 77/442 (2013.01)

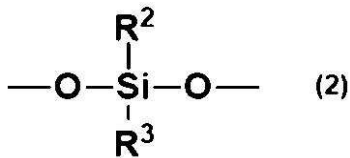
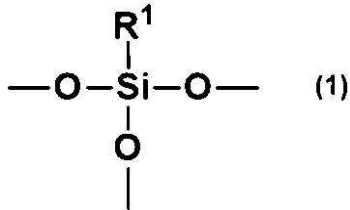
C09D 155/00 (2013.01)

명세서

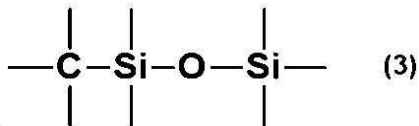
청구범위

청구항 1

복합 수지(A), 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B), 및 광중합개시제(C)를 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 상기 복합 수지(A)가, 일반식(1) 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 폴리실록산 세그먼트(a1)와, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가, 일반식(3)으로 표시되는 결합에 의해서 결합된 것이고, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 중량 평균 분자량이, 10,000~70,000인 것을 특징으로 하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.



(일반식(1) 및 (2) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 독립해서, $-\text{R}^4-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{R}^4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{R}^4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 및 $-\text{R}^4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 중합성 이중 결합을 갖는 기(단, R^4 는 단결합 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기를 나타낸다), 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 탄소 원자수 3~8의 시클로알킬기, 아릴기, 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬기를 나타낸다)



(일반식(3) 중, 탄소 원자는 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)의 일부분을 구성하고, 산소 원자에만 결합한 규소 원자는, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)의 일부분을 구성하는 것으로 한다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)가, 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x1)를 필수 원료로 하는 아크릴 중합체(b1)와, 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x2) 및/또는 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x3)와의 반응물인 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 (메타)아크릴로일기 당량이, 300~3,000g/eq인 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 수지(A)와 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)와의 질량비(A/B)가, 2/98~90/10인 활성 에너지선

경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

전 수지 성분 중의 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)의 함유량이, 2~55질량%인 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화 도막.

청구항 7

제6항에 기재된 경화 도막을 갖는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 경화 도막 및 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래, 플라스틱으로 대표되는 열가소성 수지 재료는 경량성, 내충격성, 가공성, 리사이클성이 우수한 관점에서 건축 분야를 비롯해서 자동차 분야 등 폭넓게 이용되고 있다. 그러나, 내후성이나 내오염성, 내열성이나 내용제성, 내황변성이 뒤떨어지는 등의 과제가 있기 때문에, 코팅층을 마련해서, 성능을 보충해서 사용되는 경우가 많다.

[0003] 이와 같은 코팅층으로서, 무기-유기 복합 수지를 함유하는 자외선 경화성 수지 조성물을 사용하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 이 자외선 경화성 수지 조성물은, 폴리실록산 세그먼트 및 비닐 중합체 세그먼트를 갖는 복합 수지를 함유하는 것이지만, 내후성, 내열성, 내용제성, 내찰상성 등이 우수하지만, 기재 추종성이 뒤떨어지기 때문에, 의장성이 높은 가공이나 도장 후의 가공에 있어서 크랙이 생기는 등의 과제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특개2006-328354호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

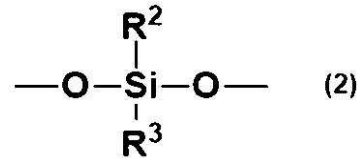
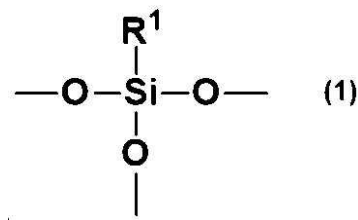
[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 도막 외관, 밀착성, 내용제성, 내찰상성, 내후성, 내오염성, 및 가공성이 우수한 도막을 형성 가능한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 경화 도막 및 물품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

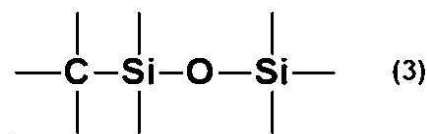
[0006] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하고자 예의 연구한 결과, 특정의 복합 수지, 특정의 아크릴(메타)아크릴레이트 수지, 및 광중합개시제를 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내서, 본 발명을 완성시켰다.

[0007] 즉, 본 발명은, 복합 수지(A), 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B), 및 광중합개시제(C)를 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 상기 복합 수지(A)가, 일반식(1) 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 폴리실록산 세그먼트(a1)와, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가, 일반식(3)으로 표시되는 결합에 의해서 결합된 것이고, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 중량 평균

분자량이, 10,000~70,000인 것을 특징으로 하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 경화 도막 및 물품에 관한 것이다.



(일반식(1) 및 (2) 중, R¹, R² 및 R³은, 각각 독립해서, -R⁴-CH=CH₂, -R⁴-C(CH₃)=CH₂, -R⁴-O-CO-C(CH₃)=CH₂, 및 -R⁴-O-CO-CH=CH₂로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 중합성 이중 결합을 갖는 기(단, R⁴는 단결합 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기를 나타낸다), 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 탄소 원자수 3~8의 시클로알킬기, 아릴기, 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬기를 나타낸다)



(일반식(3) 중, 탄소 원자는 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)의 일부분을 구성하고, 산소 원자에만 결합한 규소 원자는, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)의 일부분을 구성하는 것으로 한다)

발명의 효과

본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 도막 외관, 밀착성, 내용제성, 내찰상성, 내후성, 내오염성, 및 가공성이 우수한 경화 도막을 형성 가능한 점에서, 코팅제나 접착제로서 사용할 수 있고, 특히 코팅제로서 효과적으로 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 복합 수지(A), 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B), 및 광중합 개시제(C)를 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 상기 복합 수지(A)가, 일반식(1) 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 폴리실록산 세그먼트(a1)와, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가, 일반식(3)으로 표시되는 결합에 의해서 결합된 것이고, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 중량 평균 분자량이, 10,000~70,000인 것이다.

상기 복합 수지(A)는, 상기 일반식(1) 및/또는 상기 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 폴리실록산 세그먼트(a1)(이하, 단지, 폴리실록산 세그먼트(a1)라고 한다)와, 알코올성 수산기를 갖는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)(이하, 단지, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)라고 한다)가, 상기 일반식(3)으로 표시되는 결합에 의해서 결합한 복합 수지이다.

후술의 폴리실록산 세그먼트(a1)가 갖는 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기와, 후술의 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가 갖는 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기가 탈수 축합 반응해서, 상기 일반식(3)으로 표시되는 결합이 생긴다. 따라서, 상기 일반식(3) 중, 탄소 원자는 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)의 일부분을 구성하고, 산소 원자에만 결합한 규소 원자는, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)의 일부분을 구성하는 것으로 한다.

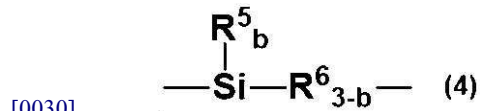
복합 수지(A)의 형태는, 예를 들면, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)가 상기 중합체 세그먼트(a2)의 측쇄로서 화학적으로 결합한 그래프트 구조를 갖는 복합 수지나, 상기 중합체 세그먼트(a2)와 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)가 화학적으로 결합한 블록 구조를 갖는 복합 수지 등을 들 수 있다.

- [0018] 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)는, 일반식(1) 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 세그먼트이다. 일반식(1) 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위 중에는 중합성 이중 결합을 갖는 기가 포함되어 있다.
- [0019] 상기 일반식(1) 및/또는 상기 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위는, 중합성 이중 결합을 갖는 기를 필수 성분으로서 갖고 있다.
- [0020] 구체적으로는, 상기 일반식(1) 및 (2)에 있어서의 R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 독립해서, $-R^4-CH=CH_2$, $-R^4-C(CH_3)=CH_2$, $-R^4-O-CO-C(CH_3)=CH_2$, 및 $-R^4-O-CO-CH=CH_2$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 중합성 이중 결합을 갖는 기(단, R^4 는 단결합 또는 탄소 원자수 1-6의 알킬렌기를 나타낸다), 탄소 원자수 1-6의 알킬기, 탄소 원자수 3-8의 시클로알킬기, 아릴기 또는 탄소 원자수 7-12의 아랄킬기를 나타내고, R^1 , R^2 및 R^3 의 적어도 하나는 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기이다. 또한, 상기 R^4 에 있어서의 상기 탄소 원자수 1-6의 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 이소펜틸렌기, 네오펜틸렌기, tert-펜틸렌기, 1-메틸부틸렌기, 2-메틸부틸렌기, 1,2-디메틸프로필렌기, 1-에틸프로필렌기, 헥실렌기, 이소헥실렌기, 1-메틸펜틸렌기, 2-메틸펜틸렌기, 3-메틸펜틸렌기, 1,1-디메틸부틸렌기, 1,2-디메틸부틸렌기, 2,2-디메틸부틸렌기, 1-에틸부틸렌기, 1,1,2-트리메틸프로필렌기, 1,2,2-트리메틸프로필렌기, 1-에틸-2-메틸프로필렌기, 1-에틸-1-메틸프로필렌기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, R^4 는, 원료의 입수의 용이성에서, 단결합 또는 탄소 원자수 2~4의 알킬렌기가 바람직하다.
- [0021] 또한, 상기 탄소 원자수 1-6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 1,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, 헥실기, 이소헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1,2,2-트리메틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기 등을 들 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 탄소 원자수 3-8의 시클로알킬기로서는, 예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-비닐페닐기, 3-이소프로필페닐기 등을 들 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 탄소 원자수 7-12의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 디페닐메틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0024] 또한, R^1 , R^2 및 R^3 의 적어도 하나는 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기라고 함은, 구체적으로는, 폴리실록산 세그먼트(a1)가 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위만을 갖는 경우에는 R^1 이 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기이고, 폴리실록산 세그먼트(a1)가 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위만을 갖는 경우에는 R^2 및/또는 R^3 이 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기이고, 폴리실록산 세그먼트(a1)가 일반식(1)과 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위의 양쪽을 갖는 경우에는, R^1 , R^2 및 R^3 의 적어도 하나가 중합성 이중 결합을 갖는 기인 것을 나타낸다.
- [0025] 상기 중합성 이중 결합은, 폴리실록산 세그먼트(a1) 중에 둘 이상 존재하는 것이 바람직하고, 3~200개 존재하는 것이 보다 바람직하고, 3~50개 존재하는 것이 더 바람직하고, 내구성이 우수한 도막을 얻을 수 있다. 구체적으로는, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1) 중의 중합성 이중 결합의 함유율이 3~35중량%이면, 원하는 내후성 및 밀착성을 얻을 수 있다. 또, 여기서 말하는 중합성 이중 결합이란, 비닐기, 비닐리덴기 혹은 비닐렌기 중, 프리라디칼에 의한 성장 반응을 행할 수 있는 기의 총칭이다. 또한, 중합성 이중 결합의 함유율이란, 당해 비닐기, 비닐리덴기 혹은 비닐렌기의 폴리실록산 세그먼트 중에 있어서의 중량%를 나타내는 것이다.
- [0026] 중합성 이중 결합을 갖는 기로서는, 당해 비닐기, 비닐리덴기, 비닐렌기를 함유해서 이루어지는 공지의 모든 관능기를 사용할 수 있지만, 그 중에서도, $-R^4-C(CH_3)=CH_2$ 나 $-R^4-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 로 표시되는 (메타)아크릴로일기는, 자외선 경화시의 반응성이 풍부한 것이나, 후술의 비닐계 중합체 세그먼트(a2)와의 상용성이 양호하고, 투명성이 우수한 경화 도막이 얻어지는 점에서 바람직하다.
- [0027] 상기 일반식(1) 및/또는 상기 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위는, 규소의 결합수 중, 둘 또는 셋이 가교에 관

여한, 삼차원 망목상의 폴리실록산 구조 단위이다. 삼차원 망목 구조를 형성하면서도 치밀한 망목 구조를 형성하지 않으므로, 제조 혹은 프라이머 형성시에 겔화 등을 발생시키지도 않고 보존 안정성도 양호해진다.

[0028] 본 발명에 있어서 실라놀기란, 규소 원자에 직접 결합한 수산기를 갖는 규소 함유기이다. 당해 실라놀기는 구체적으로는, 상기 일반식(1) 및/또는 상기 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위의, 결합수를 갖는 산소 원자가 수소 원자와 결합해서 생긴 실라놀기인 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 본 발명에 있어서 가수분해성 실릴기란, 규소 원자에 직접 결합한 가수분해성기를 갖는 규소 함유기이고, 구체적으로는, 예를 들면, 일반식(4)으로 표시되는 기를 들 수 있다.



[0031] (일반식(4) 중, R^5 는 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기 등의 1가의 유기기를, R^6 은 할로젠 원자, 알콕시기, 아실옥시기, 페녹시기, 아릴옥시기, 메르캅토기, 아미노기, 아미드기, 아미노옥시기, 이미노옥시기 및 알케닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 가수분해성기이다. 또한, b는 0~2의 정수이다)

[0032] 상기 R^5 에 있어서, 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 1,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, 헥실기, 이소헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1,2,2-트리메틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기 등을 들 수 있다.

[0033] 또한, 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-비닐페닐기, 3-이소프로필페닐기 등을 들 수 있다.

[0034] 또한, 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 디페닐메틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0035] 상기 R^6 에 있어서, 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0036] 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 제2부톡시기, 제3부톡시기 등을 들 수 있다.

[0037] 또한, 아실옥시기로서는, 예를 들면, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로파노일옥시, 부타노일옥시, 피발로일옥시, 펜타노일옥시, 페닐아세톡시, 아세토아세톡시, 벤조일옥시, 나프토일옥시 등을 들 수 있다.

[0038] 또한, 아릴옥시기로서는, 예를 들면, 페닐옥시, 나프틸옥시 등을 들 수 있다.

[0039] 알케닐옥시기로서는, 예를 들면, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 1-프로페닐옥시기, 이소프로페닐옥시기, 2-부테닐옥시기, 3-부테닐옥시기, 2-펜테닐옥시기, 3-메틸-3-부테닐옥시기, 2-헥세닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0040] 상기 R^6 으로 표시되는 가수분해성기가 가수분해됨으로써, 일반식(4)으로 표시되는 가수분해성 실릴기는 실라놀기가 된다. 가수분해성이 우수한 점에서, 그 중에서도, 메톡시기 및 에톡시기가 바람직하다.

[0041] 또한, 상기 가수분해성 실릴기는 구체적으로는, 상기 일반식(1) 및/또는 상기 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위의, 결합수를 갖는 산소 원자가 상기 가수분해성기와 결합 혹은 치환되어 있는 가수분해성 실릴기인 것이 바람직하다.

[0042] 상기 실라놀기나 상기 가수분해성 실릴기는, 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기의 경화 반응에 의한 도막 형성시에, 당해 경화 반응과 병행해서, 실라놀기 중의 수산기나 가수분해성 실릴기 중의 상기 가수분해성기의 사이에서 가수분해 축합 반응이 진행하므로, 얻어지는 도막의 폴리실록산 구조의 가교 밀도가 높아져서, 내용제성 등이 우수한 도막을 형성할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 실라놀기나 상기 가수분해성 실릴기를 포함하는 폴리실록산 세그먼트(a1)와 후술의 비닐계 중합체 세그먼트(a2)를, 상기 일반식(3)으로 표시되는 결합을 개재해서 결합시킬 때에 사용한다.

[0044] 폴리실록산 세그먼트(a1)는, 상기 일반식(1) 및/또는 상기 일반식(2)으로 표시되는 구조 단위와, 실라놀기 및/

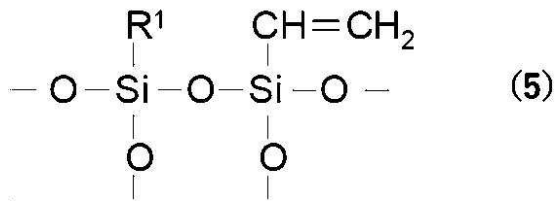
또는 가수분해성 실릴기를 갖는 것 이외는 특히 한정은 없고, 다른 기를 포함해도 된다. 예를 들면,

[0045] 상기 일반식(1)에 있어서의 R¹이 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기인 구조 단위와, 상기 일반식(1)에 있어서의 R¹이 메틸 등의 알킬기인 구조 단위가 공존한 폴리실록산 세그먼트(a1)여도 되고,

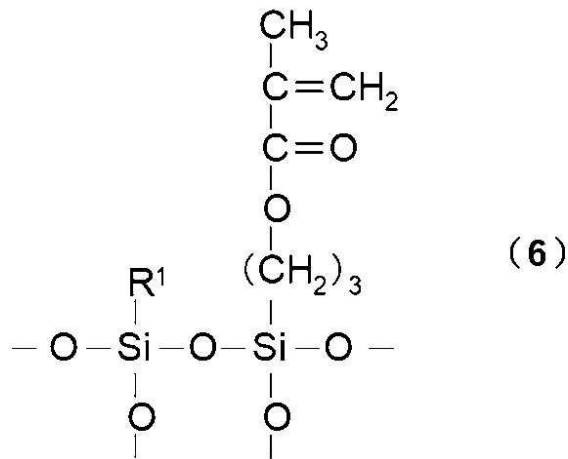
[0046] 상기 일반식(1)에 있어서의 R¹이 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기인 구조 단위와, 상기 일반식(1)에 있어서의 R¹이 메틸기 등의 알킬기인 구조 단위와, 상기 일반식(2)에 있어서의 R² 및 R³이 메틸기 등의 알킬기인 구조 단위가 공존한 폴리실록산 세그먼트(a1)여도 되고,

[0047] 상기 일반식(1)에 있어서의 R¹이 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기인 구조 단위와, 상기 일반식(2)에 있어서의 R² 및 R³이 메틸기 등의 알킬기인 구조 단위가 공존한 폴리실록산 세그먼트(a1)여도 되고, 특히 한정은 없다.

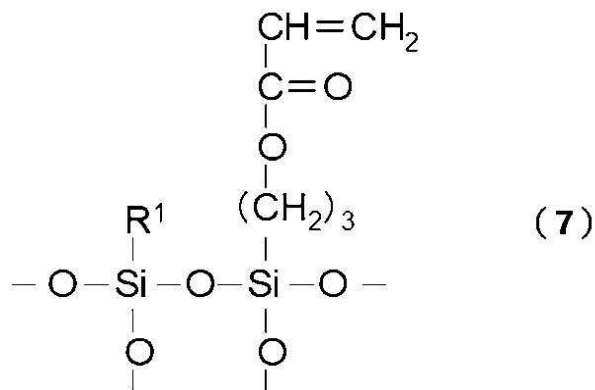
[0048] 구체적으로는, 폴리실록산 세그먼트(a1)로서는, 예를 들면, 이하의 구조를 갖는 것 등을 들 수 있다.



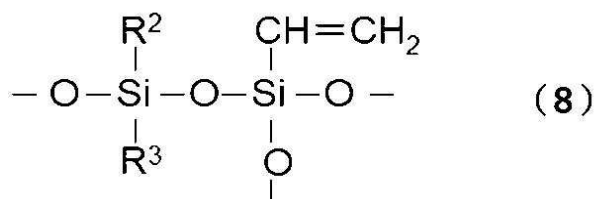
[0049]



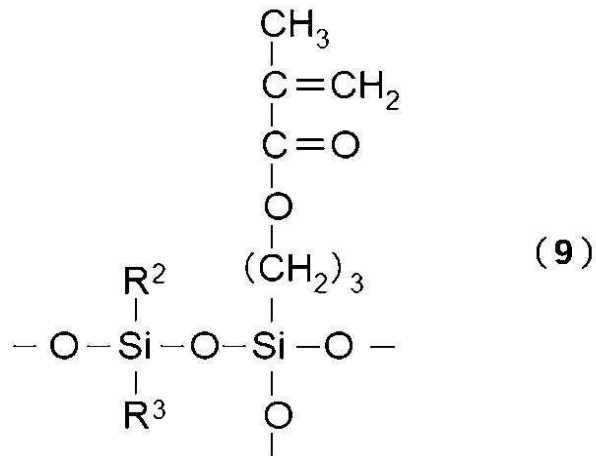
[0050]



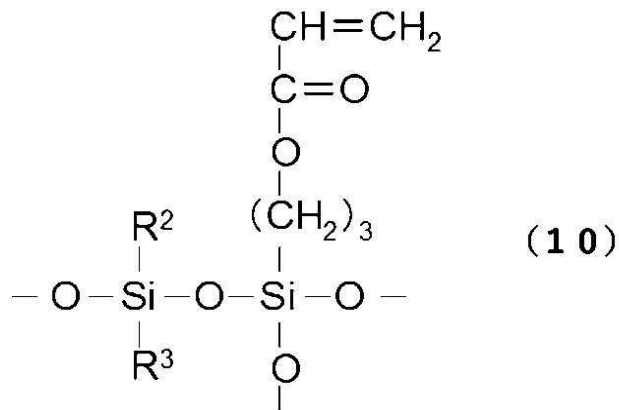
[0051]



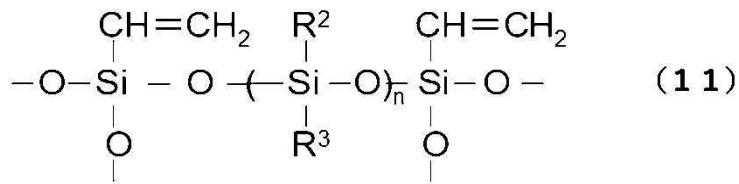
[0052]



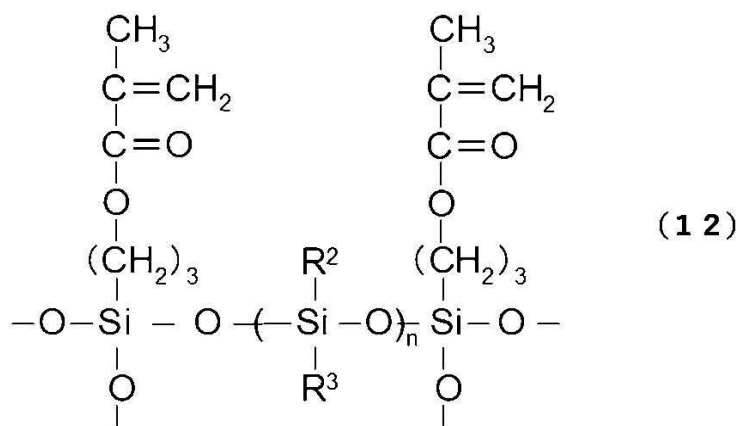
[0053]



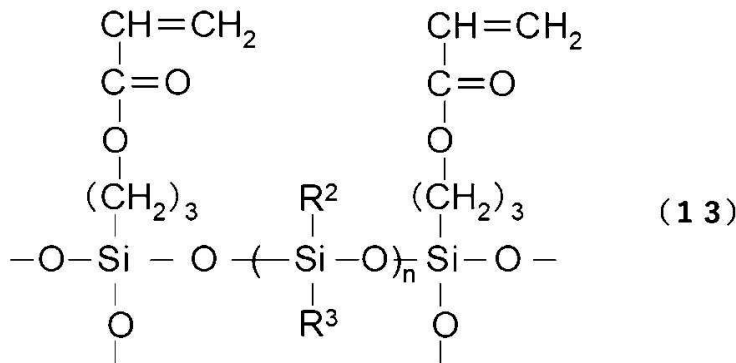
[0054]



[0055]



[0056]



[0057]

[0058]

상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)는, 아크릴계 중합체, 플루오로올레핀계 중합체, 비닐에스테르계 중합체, 방향족계 비닐계 중합체, 폴리올레핀계 중합체 등의 비닐 중합체 세그먼트이고, 그 중에서도, 아크릴계 중합체 세그먼트가, 얻어지는 도막의 투명성이나 광택이 우수한 점에서 바람직하다.

[0059]

상기 아크릴계 중합체 세그먼트는, 범용의 (메타)아크릴 모노머를 중합 또는 공중합시켜서 얻어진다. (메타)아크릴 모노머로서는 특히 한정은 없고, 또한, 비닐 모노머도 공중합 가능하다. 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등의 탄소 원자수 1~22의 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트류; 벤질(메타)아크릴레이트, 2-페닐에틸(메타)아크릴레이트 등의 아릴알킬(메타)아크릴레이트류; 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트 등의 시클로알킬(메타)아크릴레이트류; 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 4-메톡시부틸(메타)아크릴레이트 등의 ω-알콕시알킬(메타)아크릴레이트류; 스티렌, p-tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐계 모노머류; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 피발산비닐, 벤조산비닐 등의 카복시산비닐에스테르류; 크로톤산메틸, 크로톤산에틸 등의 크로톤산의 알킬에스테르류; 디메틸말레이트, 디-n-부틸말레이트, 디메틸푸마레이트, 디메틸이타코네이트 등의 불포화 이염기산의 디알킬에스테르류; 에틸렌, 프로필렌 등의 α-올레핀류; 불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌 등의 플루오로올레핀류; 에틸비닐에테르, n-부틸비닐에테르 등의 알킬비닐에테르류; 시클로펜틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등의 시클로알킬비닐에테르류; N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N-(메타)아크릴로일모르폴린, N-(메타)아크릴로일피롤리딘, N-비닐피롤리돈 등의 3급 아미드기 함유 모노머류 등을 들 수 있다.

[0060]

또한, 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)는, 플라스틱 기재와의 밀착성을 향상시키는 관점에서 환상 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴 반복 단위가 보다 바람직하다. 상기 환상 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴 반복 단위로서 바람직하게는 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 트리시클로데카닐(메타)아크릴레이트, 테트라시클로도데카닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 등의 환상 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서도 사용할 수 있다.

[0061]

상기 모노머를 공중합시킬 때의 중합 방법, 용제, 혹은 중합개시제에도 특히 한정은 없고, 공지의 방법에 의해서 비닐계 중합체 세그먼트(a2)를 얻을 수 있다. 예를 들면, 과산화 라디칼 중합법, 용액 라디칼 중합법, 비수분산 라디칼 중합법 등의 각종의 중합법에 의해서, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 쿠벤하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시카보네이트 등의 중합개시제를 사용해서 비닐계 중합체 세그먼트(a2)를 얻을 수 있다.

[0062]

상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)의 수평균 분자량으로서는, 수평균 분자량(이하, Mn으로 약기한다)으로 환산해서 500~200,000이 바람직하고, 상기 복합 수지(A)를 제조할 때의 증점이나 겔화를 방지할 수 있고, 또한, 내구성이 우수하다. Mn은 그 중에서도, 700~100,000의 범위가 보다 바람직하고, 1,000~50,000이 후기하는 기재에의 도장 적성 및 밀착성의 이유에서 더 바람직하다.

[0063]

또한, 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)는, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)와 일반식(3)으로 표시되는 결합에 의해서 결합된 복합 수지(A)로 하기 위해서, 비닐계 중합체 세그먼트(a2) 중의 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는다. 이들 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기는, 후술의 복합 수지(A)의 제조에 있어서 일반식(3)으로 표시되는 결합이 되어 버리기 때문에, 최종 생성물인 복합 수지(A) 중의 비닐계 중

합체 세그먼트(a2)에는 거의 존재하지 않는다. 그러나, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)에 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기가 잔존해 있어도 하등 문제는 없고, 상기 중합성 이중 결합을 갖는 기의 경화 반응에 의한 도막 형성시에, 당해 경화 반응과 병행해서, 실라놀기 중의 수산기나 가수분해성 실릴기 중의 상기 가수분해성기의 사이에서 가수분해 축합 반응이 진행하므로, 얻어지는 도막의 폴리실록산 구조의 가교 밀도가 높아져서, 내구성이 우수한 도막을 형성할 수 있다.

[0064] 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)는, 구체적으로는, 상기 범용 모노머, 및, 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 모노머를 공중합시켜서 얻는다.

[0065] 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 모노머로서는, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐트리(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리클로로실란, 2-트리메톡시실릴에틸비닐에테르, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리클로로실란 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 가수분해 반응을 용이하게 진행할 수 있고, 또한, 반응 후의 부생성물을 용이하게 제거할 수 있는 점에서 비닐트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란이 바람직하다.

[0066] 또한, 후술의 폴리소시아네이트를 함유할 때에는, 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)는 알코올성 수산기를 갖는 것이 바람직하다. 알코올성 수산기를 갖는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)는, 알코올성 수산기를 갖는 (메타)아크릴 모노머를 공중합시켜서 얻을 수 있다. 알코올성 수산기를 갖는 (메타)아크릴 모노머로서는, 구체적으로는, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 디-2-히드록시에틸푸마레이트, 모노-2-히드록시에틸모노부틸푸마레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 「프락셀 FM 혹은 프락셀 FA」 [다이셀가가쿠(주)제의 카프로락톤 부가 모노머] 등의 각종 α , β -에틸렌성 불포화 카르복시산의 히드록시알킬에스테르류, 또는 이들과 ϵ -카프로락톤과의 부가물, 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트가, 반응이 용이해서 바람직하다.

[0067] 상기 알코올성 수산기량은, 후술의 폴리소시아네이트의 첨가량으로부터 산출해서 적의 결정하는 것이 바람직하다.

[0068] 또한, 후술과 같이 본 발명에 있어서는 알코올성 수산기를 갖는 활성 에너지선 경화성 모노머를 병용해도 보다 바람직하다. 따라서, 알코올성 수산기를 갖는 비닐계 중합체 세그먼트(a2) 중의 알코올성 수산기량은, 병용하는 알코올성 수산기를 갖는 활성 에너지선 경화성 모노머의 양까지 가미해서 결정할 수 있다. 실질적으로는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)의 수산기가로 환산해서 30~300의 범위가 되도록 함유하는 것이 바람직하다.

[0069] 상기 복합 수지(A)는, 구체적으로는 하기 (방법1)~(방법3)에 나타내는 방법에 의해 제조한다.

[0070] (방법1) 상기 범용의 (메타)아크릴 모노머 등, 및, 상기 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 모노머를 공중합시켜서 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)를 얻는다. 이것에, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기 그리고, 중합성 이중 결합을 병유(並有)하는 실란 화합물, 필요에 따라서 범용의 실란 화합물을 혼합하고, 가수분해 축합 반응시킨다.

[0071] 당해 방법에 있어서는, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기 그리고, 중합성 이중 결합을 병유하는 실란 화합물의 실라놀기 혹은 가수분해성 실릴기와, 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가 갖는 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기가 가수분해 축합 반응해서, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)가 형성됨과 함께, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)와, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가 상기 일반식(3)으로 표시되는 결합에 의해서 복합화된 복합 수지(A)가 얻어진다.

[0072] (방법2) 방법1과 마찬가지로 해서, 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)를 얻는다.

[0073] 한편, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기 그리고, 중합성 이중 결합을 병유하는 실란 화합물, 필요에 따라서 범용의 실란 화합물을 가수분해 축합 반응시켜서, 폴리실록산 세그먼트(a1)를 얻는다. 그리고, 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가 갖는 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기와, 폴리실록산 세그먼트(a1)가 갖는 실라놀기 및/또

는 가수분해성 실릴기를 가수분해 축합 반응을 시킨다.

- [0074] (방법3) 방법1과 마찬가지로, 탄소 결합에 직접 결합한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 중합체 세그먼트(a2)를 얻는다. 한편, 방법2와 마찬가지로 해서, 폴리실록산 세그먼트(a1)를 얻는다. 추가로, 중합성 이중 결합을 병유하는 실란 화합물을 함유하는 실란 화합물과, 필요에 따라서 범용의 실란 화합물을 혼합하고, 가수분해 축합 반응시킨다.
- [0075] 또한, 상기 (방법1)~(방법3)에서 사용하는, 범용의 실란 화합물로서는, 예를 들면, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, iso-부틸트리메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 각종의 오르가노트리알콕시실란류; 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디-n-부톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란 혹은 메틸페닐디메톡시실란 등의, 각종의 디오르가노디알콕시실란류; 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 비닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디에틸디클로로실란 혹은 디페닐디클로로실란 등의 클로로실란류를 들 수 있다. 그 중에서도, 가수분해 반응이 용이하게 진행하고, 또한, 반응 후의 부생성물을 용이하게 제거하는 것이 가능한 오르가노트리알콕시실란이나 디오르가노디알콕시실란이 바람직하다.
- [0076] 또한, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 혹은 테트라n-프로폭시실란 등의 4관능 알콕시실란 화합물이나 당해 4관능 알콕시실란 화합물의 부분 가수분해 축합물을, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 병용할 수도 있다. 상기 4관능 알콕시실란 화합물 또는 그 부분 가수분해 축합물을 병용하는 경우에는, 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)를 구성하는 전 규소 원자에 대해서, 당해 4관능 알콕시실란 화합물이 갖는 규소 원자가, 20몰%를 초과하지 않는 범위가 되도록 병용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 또한, 상기 실란 화합물에는, 붕소, 티타늄, 지르코늄 혹은 알루미늄 등의 규소 원자 이외의 금속 알콕시드 화합물을, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 병용할 수도 있다. 예를 들면, 폴리실록산 세그먼트(a1)를 구성하는 전 규소 원자에 대해서, 상술의 금속 알콕시드 화합물이 갖는 금속 원자가, 25몰%를 초과하지 않는 범위에서, 병용하는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 (방법1)~(방법3)에 있어서의 가수분해 축합 반응은, 상기 가수분해성기의 일부가 물 등의 영향에 의해 가수분해되어서 수산기를 형성하고, 이어서, 당해 수산기끼리, 혹은 당해 수산기와 가수분해성기와의 사이에서 진행되는 축합 반응을 말한다. 당해 가수분해 축합 반응은, 공지의 방법에 의해 반응을 진행시킬 수 있지만, 상기 제조 공정에서 물과 촉매를 공급함으로써 반응을 진행시키는 방법이 간편해서 바람직하다.
- [0079] 사용하는 촉매로서는, 예를 들면, 염산, 황산, 인산 등의 무기산류; p-톨루엔설폰산, 인산모노이소프로필, 아세트산 등의 유기산류; 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 등의 무기 염기류; 테트라이소프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트 등의 티탄산에스테르류; 1,8-디아자비스클로[5.4.0]운데센-7(DBU), 1,5-디아자비스클로[4.3.0]노넨-5(DBN), 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 트리-n-부틸아민, 디메틸벤질아민, 모노에탄올아민, 이미다졸, 1-메틸이미다졸 등의 각종의 염기성 질소 원자를 함유하는 화합물류; 테트라메틸암모늄염, 테트라부틸암모늄염, 디라우릴디메틸암모늄염 등의 각종의 4급 암모늄염류이고, 상대 음이온으로서, 클로라이드, 브로마이드, 카복실레이트 혹은 하이드록사이드 등을 갖는 4급 암모늄염류; 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디아세틸아세토네이트, 옥틸산주석 또는 스테아르산주석 등 주석카복시산염 등을 들 수 있다. 촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.
- [0080] 상기 촉매의 첨가량에 특히 한정은 없지만, 일반적으로는 상기 실라놀기 또는 가수분해성 실릴기를 갖는 각각의 화합물 전량에 대해서, 0.0001~10중량%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 0.0005~3중량%의 범위에서 사용하는 것이 보다 바람직하고, 0.001~1중량%의 범위에서 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0081] 또한, 공급하는 물의 양은, 상기 실라놀기 또는 가수분해성 실릴기를 갖는 각각의 화합물이 갖는 실라놀기 또는 가수분해성 실릴기 1몰에 대해서 0.05몰 이상이 바람직하고, 0.1몰 이상이 보다 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.5몰 이상이다.
- [0082] 이들 촉매 및 물은, 일괄 공급이어도 축차 공급이어도 되고, 촉매와 물을 미리 혼합한 것을 공급해도 된다.
- [0083] 상기 (방법1)~(방법3)에 있어서의 가수분해 축합 반응을 행할 때의 반응 온도는, 0℃~150℃의 범위가 적절하고, 바람직하게는, 20℃~100℃의 범위 내이다. 또한, 반응의 압력으로서, 상압, 가압 하 또는 감압 하의, 어느 조건에 있어서도 행할 수 있다. 또한, 상기 가수분해 축합 반응에 있어서 생성할 수 있는 부생성물인 알코올이

나 물론, 필요에 따라서 증류 등의 방법에 의해서 제거해도 된다.

- [0084] 상기 (방법1)~(방법3)에 있어서의 각각의 화합물의 투입 비율은, 원하는 본 발명에서 사용하는 복합 수지(A)의 구조에 의해서 적의 선택된다. 그 중에서도, 얻어지는 도막의 내구성인 우수한 점에서, 폴리실록산 세그먼트(a1)의 함유율이 30~95중량%가 되도록 복합 수지(A)를 얻는 것이 바람직하고, 50~95중량%가 더 바람직하다.
- [0085] 상기 (방법1)~(방법3)에 있어서, 폴리실록산 세그먼트와 비닐계 중합체 세그먼트를 블록상으로 복합화하는 구체적인 방법으로서, 폴리머쇄의 편말단 혹은 양말단에만 상기한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 갖는 구조의 비닐계 중합체 세그먼트를 중간체로서 사용하고, 예를 들면, (방법1)이면, 당해 비닐계 중합체 세그먼트에, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기 그리고, 중합성 이중 결합을 병유하는 실란 화합물, 필요에 따라서 범용의 실란 화합물을 혼합하고, 가수분해 촉합 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0086] 한편, 상기 (방법1)~(방법3)에 있어서, 비닐계 중합체 세그먼트에 대해서 폴리실록산 세그먼트를 그래프트상으로 복합화시키는 구체적인 방법으로서, 비닐계 중합체 세그먼트의 주쇄에 대해서, 상기한 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 랜덤하게 분포시킨 구조를 갖는 비닐계 중합체 세그먼트를 중간체로서 사용하고, 예를 들면, (방법2)이면, 당해 비닐계 중합체 세그먼트가 갖는 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기와, 상기한 폴리실록산 세그먼트가 갖는 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 가수분해 촉합 반응을 시키는 방법을 들 수 있다.
- [0087] 상기 복합 수지(A)에 있어서의 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2)가 알코올성 수산기를 갖는 경우는, 폴리이소시아네이트를 병용하는 것이 바람직하지만, 그때의 폴리이소시아네이트는, 상기 활성 에너지선 경화성 수지층의 전고형분량에 대해서 5~50중량% 함유시키는 것이 바람직하다. 폴리이소시아네이트를 당해 범위 함유시킴으로써, 특히 옥외에 있어서의 장기 내후성(구체적으로는 내크랙성)이 특히 우수한 도막이 얻어진다. 이것은, 폴리이소시아네이트와 계 중의 수산기(이것은, 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2) 중의 수산기나 후술의 알코올성 수산기를 갖는 활성 에너지선 경화성 모노머 중의 수산기이다)가 반응해서, 소프트 세그먼트인 우레탄 결합이 형성되어서, 중합성 이중 결합 유래의 경화에 의한 응력의 집중을 완화시키는 작용을 하는 것으로 추정하고 있다.
- [0088] 사용하는 폴리이소시아네이트로서는 특히 한정은 없고 공지의 것을 사용할 수 있지만, 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류나, 메타-자일릴렌디이소시아네이트, α, α, α', α'-테트라메틸-메타-자일릴렌디이소시아네이트 등의 아랄킬디이소시아네이트류를 주원료로 하는 폴리이소시아네이트는, 장기 옥외 폭로에서의 경화 도막이 황변한다는 문제점이 생기기 때문에 사용량을 최소한으로 하는 것이 바람직하다.
- [0089] 옥외에서의 장기 사용이라는 관점에서, 본 발명에서 사용하는 폴리이소시아네이트로서는, 지방족 디이소시아네이트를 주원료로 하는 지방족 폴리이소시아네이트가 호적하다. 지방족 디이소시아네이트로서는, 예를 들면, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(이하, 「HDI」으로 약기한다), 2,2,4-(또는, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 수첨 자일렌디이소시아네이트, 수첨 디페닐메탄디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이트시클로hex산, 1,3-비스(디이소시아네이트메틸)시클로hex산, 4,4'-디시클로hex실메탄디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내크랙성과 코스트의 관점에서 HDI가 특히 호적하다.
- [0090] 지방족 디이소시아네이트로부터 얻어지는 지방족 폴리이소시아네이트로서는, 알로파네이트형 폴리이소시아네이트, 뷰렛형 폴리이소시아네이트, 어덕트형 폴리이소시아네이트 및 이소시아누레이드형 폴리이소시아네이트를 들 수 있지만, 어느 것도 호적하게 사용할 수 있다.
- [0091] 또, 상기한 폴리이소시아네이트로서는, 각종의 블록제로 블록화된, 소위, 블록 폴리이소시아네이트 화합물을 사용할 수도 있다. 블록제로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 젯산에스테르 등의 알코올류; 페놀, 살리실산에스테르 등의 페놀성 수산기 함유 화합물류; ε-카프로라탐, 2-피롤리돈 등의 아미드류; 아세톤옥심, 메틸에틸케토옥심 등의 옥심류; 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세틸아세톤 등의 활성 메틸렌 화합물류 등을 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 폴리이소시아네이트 중의 이소시아네이트기는, 3~30중량%인 것이, 얻어지는 경화 도막의 내크랙성과 내마모성의 점에서 바람직하다. 상기 폴리이소시아네이트 중의 이소시아네이트기가 30%를 초과해서 많은 경우, 폴리이소시아네이트의 분자량이 작아져서, 응력 완화에 의한 내크랙성이 발현하지 않게 될 우려가 있다. 폴리이소시아네이트와 계 중의 수산기(이것은, 상기 비닐계 중합체 세그먼트(a2) 중의 수산기나 후술의 알코올성 수산기를 갖는 상기 활성 에너지선 경화성 모노머 중의 수산기이다)와의 반응은, 특히 가열 등은 필요없고, 예를 들

면, 경화 형태가 자외선인 경우에는, 도장, 자외선 조사 후 실온에 방치함으로써 서서히 반응해 간다. 또한 필요에 따라서, 자외선 조사 후, 80℃에서 수분간~수시간(20분간~4시간) 가열해서, 알코올성 수산기와 이소시아네이트의 반응을 촉진해도 된다. 그 경우는, 필요에 따라서 공지의 우레탄화 촉매를 사용해도 된다. 우레탄화 촉매는, 소망하는 반응 온도에 따라서 적의 선택한다.

[0093] 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)로서는, 예를 들면, 수산기, 카르복시기, 이소시아네이트기, 글리시딜기 등의 반응성 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머(α)를 필수 성분으로서 중합시켜서 얻어지는 아크릴 수지 중간체에, 상기 반응성 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머(β)를 추가로 반응시킴으로써 (메타)아크릴로일기를 도입해서 얻어지는 것을 들 수 있다.

[0094] 또, 본 발명에 있어서, 「(메타)아크릴레이트 수지」란, 분자 중에 (메타)아크릴로일기를 갖는 수지의 것을 말하고, 「(메타)아크릴로일기」란, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 한쪽 또는 양쪽의 것을 말한다. 또한, 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 한쪽 또는 양쪽의 것을 말한다.

[0095] 상기 반응성 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머(α)는, 예를 들면, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머; (메타)아크릴산 등의 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머; 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머; 글리시딜(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머 등을 들 수 있다. 이들의 반응성 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0096] 상기 아크릴 수지 중간체는, 보다 우수한 기재 밀착성을 갖고, 가공성, 내찰상성 및 내약품성이 보다 우수한 경화물을 형성하는 점에서, 호모폴리머의 유리 전이 온도(Tg)가 50℃ 이상인 (메타)아크릴레이트 모노머를 공중합시킨 것이 바람직하다. 이와 같은 모노머로서는, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 모노머는, 우수한 기재 밀착성을 갖고, 가공성, 내찰상성 및 내약품성이 우수한 경화물을 형성 가능한 아크릴(메타)아크릴레이트 수지가 얻어지는 점에서, 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱이는 2종 이상 병용하는 것이 보다 바람직하고, 적어도 1종이 메틸(메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 또, 각 성분의 호모폴리머의 유리 전이 온도의 값은, 닛칸고교신분샤의 「접착 기술 핸드북」, Wiley-Interscience의 「폴리머 핸드북(Polymer Handbook)」, 도쿄용수지 입문, 교에이샤가카쿠 가부시키키가이샤 HP, 미쓰비시케미컬 가부시키키가이샤 HP 등에 기재된 값을 채용할 수 있다.

[0097] 또한, 상기 아크릴 수지 중간체에는, 필요에 따라서, 기타 중합성 불포화기 함유 화합물을 공중합시킬 수 있다. 기타 중합성 불포화기 함유 화합물로서는, 예를 들면, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산알킬에스테르; 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트 등의 시클로환 함유 (메타)아크릴레이트; 페닐(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트 등의 방향환 함유 (메타)아크릴레이트; 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 실릴기 함유 (메타)아크릴레이트; 스티렌, α -메틸스티렌, 클로로스티렌 등의 스티렌 유도체; (메타)아크릴로일모르폴린, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 기타 중합성 불포화기 함유 화합물은, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0098] 상기 아크릴 수지 중간체가 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(α)와, 상기 기타 중합성 불포화기 함유 화합물을 공중합시켜서 얻어지는 경우, 양자의 반응 비율은, 우수한 기재 밀착성을 갖고, 가공성, 내찰상성 및 내약품성이 우수한 아크릴(메타)아크릴레이트 수지가 되는 점에서, 양자의 합계 중, 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(α)는, 5~95질량%가 바람직하고, 25~65%가 보다 바람직하다.

[0099] 상기 아크릴 수지 중간체의 제조 방법으로서, 일반적인 아크릴 수지와 마찬가지로의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 중합개시제의 존재 하, 60~150℃의 온도 영역에서 각종 모노머를 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 중합의 방법은, 예를 들면, 피상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등을 들 수 있다. 또한, 중합 양식은, 예를 들면, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다. 용액 중합법으로 행하는 경우에는, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 용매나, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등의 글리콜에테르 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0100] 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(β)는, 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(α)가 갖는 반응성 관능기와 반응할 수 있는 것이면 특히 한정되지 않지만, 반응성의 관점에서 이하의 조합인 것이 바람직하다. 즉, 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(α)로서 상기 수산기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 모노머(β)로서 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(α)로서 상기 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 모노머(β)로서 상기 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(α)로서 상기 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 모노머(β)로서 상기 수산기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(α)로서 상기 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 모노머(β)로서 상기 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0101] 상기 아크릴 수지 중간체와 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(β)와의 반응은, 예를 들면, 당해 반응이 에스테르화 반응인 경우에는, 60~150℃의 온도 범위에서, 트리페닐포스핀 등의 에스테르화 촉매를 적의 사용하는 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 당해 반응이 우레탄화 반응인 경우에는, 50~120℃의 온도 범위에서, 상기 아크릴 수지 중간체에 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(β)를 적하하면서 반응시키는 등의 방법을 들 수 있다. 양자의 반응 비율은, 상기 아크릴 수지 중간체 중의 관능기수 1몰에 대해서, 상기 (메타)아크릴레이트 모노머(β)를 0.95~1.1몰의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 이들 중에서도, 우수한 기재 밀착성을 갖고, 가공성, 내찰상성 및 내약품성이 보다 양호한 관점에서, 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)가, (메타)아크릴레이트 모노머로 이루어지는 단량체 혼합물의 중합체로서, 상기 단량체 혼합물 100질량부 중에 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x1)를 5~60질량부로 함유하는 단량체 혼합물의 중합체인 것이 바람직하고, 특히 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x1)를 필수 원료로 하는 아크릴계 중합체(b1)에, 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x2) 및/또는 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x3)를 반응시킴으로써 얻어지는 것으로서, 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x1)를 3~60질량부로 사용한 것임이 보다 바람직하고, 5~40질량부로 사용한 것임이 보다 바람직하다.
- [0103] 또한, 상기 아크릴계 중합체(b1)가, 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머(x1)와 (메타)아크릴산알킬에스테르와의 공중합체인 것이 바람직하고, 또한, 상기 (메타)아크릴산알킬에스테르가 (메타)아크릴산메틸에스테르인 것이 보다 바람직하다.
- [0104] 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 (메타)아크릴로일기 당량은, 내후성 등의 내구성 및 가공성의 밸런스가 보다 향상하는 점에서 300~3,000g/당량이 바람직하고, 특히 400~2,000g/당량이 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서의 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 (메타)아크릴로일기 당량은, 반응 원료로부터 이론값으로서 산출되는 값이다.
- [0105] 또한, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 10,000~70,000이지만, 우수한 기재 밀착성을 갖고, 가공성, 내찰상성 및 내약품성의 밸런스가 보다 향상하는 점에서 20,000~40,000이 보다 바람직하다.
- [0106] 또, 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 분자량 분포(Mw/Mn)는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래프(GPC)에 의해서 측정되는 값이다.
- [0107] 상기 복합 수지(A)와 상기 (메타)아크릴레이트 수지(B)와의 질량비(A/B)는, 내후성 등의 내구성, 및 가공성이 우수한 도막이 얻어지는 점에서, 2/98~90/10이 바람직하고, 5/95~65/35가 보다 바람직하고, 10/90~50/50이 더 바람직하다.
- [0108] 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 상기 복합 수지(A) 및 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)를 함유하는 것이고, 기타 활성 에너지선 경화성 성분을 함유하고 있어도 되지만, 우수한 기재 밀착성을 갖고, 가공성, 내찰상성 및 내약품성의 관점에서, 중량 평균 분자량이 5,000 이하의 활성 에너지선 경화성 성분의 함유율이 활성 에너지선 경화성 성분의 합계 질량 중, 30질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0109] 상기 기타 활성 에너지선 경화성의 성분으로서, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B) 이외의 기타 (메타)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다. 기타 (메타)아크릴레이트 화합물은, 예를 들면, 텐드리머형 (메타)아크릴레이트 수지, 우레탄(메타)아크릴레이트 수지, 에폭시(메타)아크릴레이트 수지, 모노(메타)아크릴레이트 화합물 및 그 변성체, 지방족 탄화수소형 폴리(메타)아크릴레이트 화합물 및 그 변성체, 지환식 폴리(메타)아크릴레이트 화합물 및 그 변성체, 방향족 폴리(메타)아크릴레이트 화합물 및 그 변성체 등을 들 수 있다. 이들은 각각

단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.

- [0110] 상기 복합 수지(A) 및 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B)를 포함하는 전 수지 성분 중의 상기 폴리실록산 세그먼트(a1)의 함유량은, 내후성 등의 내구성 및 가공성의 밸런스가 보다 향상하는 점에서는, 2~55질량%가 바람직하고, 4~40질량%가 보다 바람직하다.
- [0111] 상기 광중합개시제(C)로서는, 예를 들면, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 티오잔톤 및 티오잔톤 유도체, 2,2'-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 디페닐(2,4,6-트리메톡시벤조일)포스핀옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥시드, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온 등의 광 라디칼 중합개시제 등을 들 수 있다.
- [0112] 상기 광중합개시제(C)의 시판품으로서, 예를 들면, 「Omnirad 1173」, 「Omnirad 184」, 「Omnirad 127」, 「Omnirad 2959」, 「Omnirad 369」, 「Omnirad 379」, 「Omnirad 907」, 「Omnirad 4265」, 「Omnirad 1000」, 「Omnirad 651」, 「Omnirad TPO」, 「Omnirad 819」, 「Omnirad 2022」, 「Omnirad 2100」, 「Omnirad 754」, 「Omnirad 784」, 「Omnirad 500」, 「Omnirad 81」(IGM Resins사제); 「KAYACURE DETX」, 「KAYACURE MBP」, 「KAYACURE DMBI」, 「KAYACURE EPA」, 「KAYACURE OA」(니혼가야쿠 가부시키가이샤제); 「Vicure 10」, 「Vicure 55」(Stoffa Chemical사제); 「Trigonal P1」(Akzo Nobel사제), 「SANDORAY 1000」(SANDOZ사제); 「DEAP」(Upjohn Chemical사제), 「Quantacure PDO」, 「Quantacure ITX」, 「Quantacure EPD」(Ward Blenkinsop사제); 「Runtecure 1104」(Runtec사제) 등을 들 수 있다. 이들 광중합개시제는, 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0113] 상기 광중합개시제(C)의 첨가량은, 예를 들면, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 용제 이외의 성분의 합계 중에 0.05~15질량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.1~10질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0114] 또한, 상기 광중합개시제는, 필요에 따라서, 아민 화합물, 요소 화합물, 함황 화합물, 함인 화합물, 함염소 화합물, 니트릴 화합물 등의 광중합제를 병용할 수도 있다.
- [0115] 또한, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 상기한 것 이외의 기타 성분을 함유하고 있어도 된다. 상기 기타 성분으로서, 예를 들면, 무기 미립자, 실란 커플링제, 인산에스테르 화합물, 용제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 실리콘계 첨가제, 불소계 첨가제, 대전 방지제, 유기 비드, 양자 도트(QD), 레올로지 컨트롤제, 탈포제, 방담제, 착색제 등을 들 수 있다.
- [0116] 상기 무기 미립자는, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화 도막에 있어서의 경도나 굴절률 등을 조정하는 등의 목적으로 첨가되는 것이고, 공지 관용의 각종의 무기 미립자를 사용할 수 있다. 일례로서는, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 티탄산바륨, 삼산화안티몬 등의 미립자를 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0117] 이들 무기 미립자 중에서도, 입수가 용이하고 취급이 간편한 점에서 실리카 입자가 바람직하다. 실리카 입자는, 예를 들면, 흙드 실리카나, 침전법 실리카, 겔 실리카, 졸겔 실리카 등으로 불리는 습식 실리카 등 각종의 실리카 입자를 들 수 있고, 어느 것을 사용해도 된다.
- [0118] 상기 무기 미립자는, 각종 실란 커플링제로 미립자 표면에 관능기를 도입한 것이어도 된다. 당해 무기 미립자의 표면에 관능기를 도입함으로써, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B) 등의 유기 성분과의 혼화성이 높아져서, 보존 안정성이 향상한다.
- [0119] 상기 무기 미립자를 수식하는 실란 커플링제는, 예를 들면, [(메타)아크릴로일옥시알킬]트리알킬실란, [(메타)아크릴로일옥시알킬]디알킬알콕시실란, [(메타)아크릴로일옥시알킬]알킬디알콕시실란, [(메타)아크릴로일옥시알킬]트리알콕시실란, 등의 (메타)아크릴로일옥시계 실란 커플링제; 트리알킬비닐실란, 디알킬알콕시비닐실란, 알킬디알콕시비닐실란, 트리알콕시비닐실란, 트리알킬알릴실란, 디알킬알콕시알릴실란, 알킬디알콕시알릴실란, 트리알콕시알릴실란 등의 비닐계 실란 커플링제; 스티릴트리알킬, 스티릴디알킬알콕시실란, 스티릴알킬디알콕시실란, 스티릴트리알콕시실란 등의 스티렌계 실란 커플링제; (글리시딜옥시알킬)트리알킬실란, (글리시딜옥시알킬)디알킬알콕시실란, (글리시딜옥시알킬)알킬디알콕시실란, (글리시딜옥시알킬)트리알콕시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]트리메톡시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]트리알킬실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]디알킬알콕시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]알킬디알콕시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]트리알콕시실란 등의 에폭시계 실란 커플링제; (이소시아네이트알킬)트리알킬실란, (이소시아네이트알킬)디알킬알콕시실란, (이

소시아네이트알킬알킬디알콕시실란, (이소시아네이트알킬)트리알콕시실란 등의 이소시아네이트계 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.

- [0120] 상기 실란 커플링제 중에서도, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지 등의 유기 성분과의 혼화성이 우수한 무기 미립자가 되는 점에서, (메타)아크릴로일옥시계 실란 커플링제가 바람직하고, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 등의 [(메타)아크릴로일옥시알킬]트리알콕시실란이 특히 바람직하다.
- [0121] 상기 무기 미립자의 평균 입자경은 특히 한정되지 않고, 원하는 경화물 성능 등에 따라서 적의 조정해도 된다. 특히, 내찰상성과 크랙 방지성 외에, 내블로킹성이나 투명성 등도 우수한 경화 도막이 얻어지는 점에서, 상기 무기 미립자의 평균 입자경은 80~250nm의 범위인 것이 바람직하고, 90~180nm의 범위인 것이 보다 바람직하고, 100~150nm의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0122] 또, 상기 무기 미립자의 평균 입자경은, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 중의 입자경을 이하의 조건에 의해 측정된 값이다.
- [0123] 입자경 측정 장치: 오즈카덴시 가부시키키가이샤제 「ELSZ-2」
- [0124] 입자경 측정 샘플: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 불휘발분 1질량%의 메틸이소부틸케톤 용액으로 한 것.
- [0125] 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 중, 상기 무기 미립자의 함유량은 특히 한정되지 않고, 원하는 경화물 성능 등에 따라서 적의 조정해도 된다. 특히, 내찰상성이 우수한 경화 도막이 얻어지는 점에서, 상기 무기 미립자의 함유율은, 상기 아크릴(메타)아크릴레이트 수지 100질량부에 대해서 10~100질량부의 범위인 것이 바람직하다.
- [0126] 상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 중에 첨가하는 실란 커플링제는 예를 들면, [(메타)아크릴로일옥시알킬]트리알킬실란, [(메타)아크릴로일옥시알킬]디알킬알콕시실란, [(메타)아크릴로일옥시알킬]알킬디알콕시실란, [(메타)아크릴로일옥시알킬]트리알콕시실란 등의 (메타)아크릴로일옥시계 실란 커플링제; 트리알킬비닐실란, 디알킬알콕시비닐실란, 알킬디알콕시비닐실란, 트리알콕시비닐실란, 트리알킬알릴실란, 디알킬알콕시알릴실란, 알킬디알콕시알릴실란, 트리알콕시알릴실란 등의 비닐계 실란 커플링제; 스티릴트리알킬, 스티릴디알킬알콕시실란, 스티릴알킬디알콕시실란, 스티릴트리알콕시실란 등의 스티렌계 실란 커플링제; (글리시딜옥시알킬)트리알킬실란, (글리시딜옥시알킬)디알킬알콕시실란, (글리시딜옥시알킬)알킬디알콕시실란, (글리시딜옥시알킬)트리알콕시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]트리메톡시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]트리알킬실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]디알킬알콕시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]알킬디알콕시실란, [(3,4-에폭시시클로헥실)알킬]트리알콕시실란 등의 에폭시계 실란 커플링제; (이소시아네이트알킬)트리알킬실란, (이소시아네이트알킬)디알킬알콕시실란, (이소시아네이트알킬)알킬디알콕시실란, (이소시아네이트알킬)트리알콕시실란 등의 이소시아네이트계 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0127] 상기 인산에스테르 화합물의 시판품으로서는, 예를 들면, 분자 구조 중에 (메타)아크릴로일기를 갖는 인산에스테르 화합물인 니혼가야쿠 가부시키키가이샤제 「가야마 PM-2」, 「가야마 PM-21」, 교에이샤가가쿠 가부시키키가이샤제 「라이트에스테르 P-1M」, 「라이트에스테르 P-2M」, 「라이트아크릴레이트 P-1A(N)」, SOLVAY사제 「SIPOMER PAM 100」, 「SIPOMER PAM 200」, 「SIPOMER PAM 300」, 「SIPOMER PAM 4000」, 오사카유기가카쿠고교사제 「비스코트 #3PA」, 「비스코트 #3PMA」, 다이이치고교세이야쿠사제 「뉴프론티어 S-23A」; 분자 구조 중에 알릴에테르기를 갖는 인산에스테르 화합물인 SOLVAY사제 「SIPOMER PAM 5000」 등을 들 수 있다.
- [0128] 상기 용제는, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 도공 점도 조절 등의 목적으로 첨가되는 것이고, 그 종류나 첨가량은, 원하는 성능에 따라서 적의 조정된다. 일반적으로는, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 불휘발분이 10~90질량%의 범위가 되도록 사용된다. 상기 용제의 구체예로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 용제; 테트라히드로퓨란, 디옥솔란 등의 환상 에테르 용제; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 용제; 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 용제; 카르비톨, 셀로솔브, 메탄올, 이소프로판올, 부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올 용제; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 글리콜에테르계 용제 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0129] 상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2-[4-((2-히드록시-3-도데실옥시프로필)옥시)-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-((2-히드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시)-2-히드록시페닐]-4,6-비스

(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진 유도체, 2-(2'-잔텐카르복시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-o-니트로벤질옥시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-잔텐카르복시-4-도데실옥시벤조페논, 2-o-니트로벤질옥시-4-도데실옥시벤조페논 등을 들 수 있다. 이들 자외선 흡수제는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0130] 상기 산화 방지제로서는, 예를 들면, 힌더드페놀계 산화 방지제, 힌더드아민계 산화 방지제, 유기 황계 산화 방지제, 인산에스테르계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 이들 산화 방지제는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0131] 상기 실리콘계 첨가제로서는, 예를 들면, 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산, 환상 디메틸폴리실록산, 메틸하이드로겐폴리실록산, 폴리에테르 변성 디메틸폴리실록산 공중합체, 폴리에스테르 변성 디메틸폴리실록산 공중합체, 불소 변성 디메틸폴리실록산 공중합체, 아미노 변성 디메틸폴리실록산 공중합체 등과 같은 알킬기나 페닐기를 갖는 폴리오르가노실록산, 폴리에테르 변성 아크릴기를 갖는 폴리디메틸실록산, 폴리에스테르 변성 아크릴기를 갖는 폴리디메틸실록산 등을 들 수 있다. 이들 실리콘계 첨가제는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0132] 상기 불소계 첨가제의 시판품으로서는, 예를 들면, 디아이씨 가부시키가이샤제 「메가페이스」 시리즈 등을 들 수 있다. 이들 불소계 첨가제는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0133] 상기 대전 방지제로서는, 예를 들면, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 또는 비스(플루오로설포닐)이미드의 피리디늄, 이미다졸륨, 포스포늄, 암모늄, 또는 리튬염을 들 수 있다. 이들의 대전 방지제는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0134] 상기 유기 비드로서는, 예를 들면, 폴리메타크릴산메틸 비드, 폴리카보네이트 비드, 폴리스티렌 비드, 폴리아크릴스티렌 비드, 실리콘 비드, 유리 비드, 아크릴 비드, 벤조구아나민계 수지 비드, 멜라민계 수지 비드, 폴리올레핀계 수지 비드, 폴리에스테르계 수지 비드, 폴리아미드 수지 비드, 폴리이미드계 수지 비드, 폴리불화에틸렌 수지 비드, 폴리에틸렌 수지 비드 등을 들 수 있다. 이들 유기 비드는, 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 유기 비드의 평균 입경은 1~10 μ m의 범위인 것이 바람직하다.

[0135] 상기 양자 도트(QD)로서는, II-V족 반도체 화합물, II-VI족 반도체 화합물, III-IV족 반도체 화합물, III-V족 반도체 화합물, III-VI족 반도체 화합물, IV-VI족 반도체 화합물, I-III-VI족 반도체 화합물, II-IV-VI족 반도체 화합물, II-IV-V족 반도체 화합물, I-II-IV-VI족 반도체 화합물, IV족 원소 또는 이것을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 상기 II-VI족 반도체 화합물은, 예를 들면, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe 등의 이원 화합물; ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe 등의 삼원 화합물; CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, CdHgZnTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe 등의 사원 화합물 등을 들 수 있다. 상기 III-IV족 반도체 화합물은, 예를 들면, B₄C₃, Al₄C₃, Ga₄C₃ 등을 들 수 있다. 상기 III-V족 반도체 화합물은, 예를 들면, BP, BN, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb 등의 이원 화합물; GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb, GaAlNP 등의 삼원 화합물; GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb 등의 사원 화합물 등을 들 수 있다. 상기 III-VI족 반도체 화합물은, 예를 들면, Al₂S₃, Al₂Se₃, Al₂Te₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, GaTe, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, InTe 등을 들 수 있다. 상기 IV-VI족 반도체 화합물은, 예를 들면, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe 등의 이원 화합물; SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe 등의 삼원 화합물; SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe 등의 사원 화합물 등을 들 수 있다. 상기 I-III-VI족 반도체 화합물은, 예를 들면, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, CuGaTe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgInTe₂, AgGaSe₂, AgGaS₂, AgGaTe₂ 등을 들 수 있다. 상기 IV족 원소 또는 이것을 포함하는 화합물은, 예를 들면, C, Si, Ge, SiC, SiGe 등을 들 수 있다. 양자 도트는 단일의 반도체 화합물로 이루어져 있어도 되고, 복수의 반도체 화합물로 이루어지는 코어-셸 구조를 갖고 있어도 된다. 또한, 그 표면을 유기 화합물로 수식한 것이어도 된다.

[0136] 이들 각종의 첨가제는, 원하는 성능 등에 따라서 임의의 양을 첨가할 수 있지만, 통상, 활성 에너지전 경화성 수지 조성물 중의 용제를 뺀 성분의 합계 100질량% 중, 0.01~40질량%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0137] 본 발명에서 사용하는 활성 에너지전 경화성 수지 조성물은 상기 각 배합 성분을 혼합해서 제조된다. 혼합 방

법은 특히 한정되지 않고, 페인트 셰이커, 디스퍼, 롤 밀, 비드 밀, 볼 밀, 애트라이터, 샌드 밀, 비드 밀 등을 사용해도 된다.

- [0138] 본 발명의 경화 도막은, 상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에, 활성 에너지선을 조사함으로써 얻을 수 있다. 상기 활성 에너지선으로서는, 예를 들면, 자외선, 전자선, α선, β선, γ선 등의 전리 방사선을 들 수 있다. 또한, 상기 활성 에너지선으로서, 자외선을 사용하는 경우, 자외선에 의한 경화 반응을 효율 좋게 행하는 경우에, 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기 하에서 조사해도 되고, 공기 분위기 하에서 조사해도 된다.
- [0139] 자외선 발생원으로서, 실용성, 경제성의 면에서 자외선 램프가 일반적으로 사용되고 있다. 구체적으로는, 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 제논 램프, 갈륨 램프, 메탈할라이드 램프, 태양광, LED 등을 들 수 있다.
- [0140] 상기 활성 에너지선의 적산 광량은, 특히 제한되지 않지만, 0.1~50kJ/m²인 것이 바람직하고, 0.5~10kJ/m²인 것이 보다 바람직하다. 적산 광량이 상기 범위이면, 미경화 부분의 발생의 방지 또는 억제가 가능한 점에서 바람직하다.
- [0141] 또, 상기 활성 에너지선의 조사는, 일단계로 행해도 되고, 이단계 이상으로 나뉘어서 행해도 된다.
- [0142] 또한, 상기 경화 도막의 동적 점탄성 스펙트럼으로 측정되는 tan δ는, 우수한 밀착성을 갖고, 가공성, 내찰상성 및 내약품성이 우수한 점에서, 0.1~1의 범위가 바람직하다.
- [0143] 본 발명의 물품으로서, 상기 경화 도막을 표면에 갖는 것이다. 상기 물품으로서, 예를 들면, 건축 분야에서의 내외장재, 휴대 전화, 가전 제품, 자동차 내외장재, OA 기기 등의 플라스틱 성형품 등을 들 수 있다.
- [0144] [실시예]
- [0145] 이하, 실시예와 비교예에 의해서, 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또, 본 발명은, 이하에 예시한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0146] 또, 본 실시예에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)를 사용해서, 하기의 조건에 의해서 측정된 값이다.
- [0147] 측정 장치; 도소가부시킴이샤제 「HLC-8220」
- [0148] 칼럼; 도소가부시킴이샤제 「가드칼럼 H_{XL}-H」
- [0149] +도소가부시킴이샤제 「TSKgel G5000HXL」
- [0150] +도소가부시킴이샤제 「TSKgel G4000HXL」
- [0151] +도소가부시킴이샤제 「TSKgel G3000HXL」
- [0152] +도소가부시킴이샤제 「TSKgel G2000HXL」
- [0153] 검출기; RI(시차굴절계)
- [0154] 데이터 처리: 도소가부시킴이샤제 「SC-8010」
- [0155] 측정 조건: 칼럼 온도 40℃
- [0156] 용매 테트라히드로퓨란
- [0157] 유속 1.0ml/분
- [0158] 표준; 폴리스티렌
- [0159] 시료; 수지 고형분 환산으로 0.4질량%의 테트라히드로퓨란 용액을 마이크로필터로 여과한 것(100μl)
- [0160] (합성예 1: 복합 수지(A-1)의 합성)
- [0161] 교반기, 온도계, 적하 깔때기, 냉각관 및 질소 가스 도입구를 구비한 반응 용기에, 부탄올 244질량부, 페닐트리메톡시실란(PTMS) 44질량부를 투입하고, 100℃까지 승온했다. 이어서, 메틸메타크릴레이트(MMA) 153질량부, 터셔리부틸메타크릴레이트(t-BMA) 30질량부, 부틸아크릴레이트(BA) 42질량부, 아크릴산(AA) 6질량부, 시클로헥실메타크릴레이트(CHMA) 60질량부, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란(MPTS) 9질량부, tert-부틸퍼옥시-

2-에틸헥사노에이트(TBPEH) 12질량부로 이루어지는 혼합물을, 동 온도에서, 질소 가스의 통기 하, 교반하면서, 상기 반응 용기 중에 5시간 걸려서 적하였다. 그 후, 동 온도에서 5시간 교반해서, 트리메톡시실릴기를 갖는 비닐 중합체(a2-1)를 600질량부 조제했다.

[0162] 이어서, 상기 반응 용기의 온도를 80℃로 조정하고, 메틸트리메톡시실란(MTMS) 64질량부, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란(MPTS) 269질량부, 디메틸디메톡시실란(DMDMS) 53질량부를, 상기 반응 용기 중에 첨가했다. 그 후, 「A-3」 [사카이가가쿠(주)제의, iso-프로필에시드포스페이트] 0.8질량부와 탈이온수 120질량부와 혼합물을, 5분간 적하하고, 동 온도에서 4시간 교반함으로써, 가수분해 촉합 반응시켜서, 반응 생성물을 얻었다. 반응 생성물을, 1H-NMR로 분석했더니, 상기 비닐 중합체(a2-1)가 갖는 트리메톡시실릴기의 거의 100%가 가수분해해 있었다. 그 후, 상기 반응 생성물을, 10~300kPa의 감압 하에서, 40~60℃의 조건에 의해 2시간 증류함으로써, 생성한 메탄올 및 물을 제거하고, 이어서, 아세트산n-부틸 200질량부, 메틸에틸케톤(MEK) 55질량부를 첨가함으로써, 불휘발분이 60.1%인 폴리실록산 세그먼트(a1)와 비닐 중합체 세그먼트(a2)로 이루어지는 복합 수지(A1)의 용액을 1000질량부 얻었다. 이 복합 수지(A-1) 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)는, 50질량%였다.

[0163] (합성예 2: 복합 수지(A-2)의 합성)

[0164] 합성예 1과 마찬가지로의 반응 용기에, 아세트산n-부틸 56질량부, PTMS 13질량부를 투입하고, 100℃까지 승온했다. 이어서, MMA 128질량부, BA 204질량부, 메타크릴산(MA) 15질량부, 에틸아크릴레이트(EA) 51질량부, 스티렌(St) 77질량부, MPTS 36질량부, TBPEH 20질량부로 이루어지는 혼합물을, 동 온도에서, 질소 가스의 통기 하, 교반하면서, 상기 반응 용기 중에 5시간 걸려서 적하였다. 그 후, 동 온도에서 7시간 교반해서, 트리메톡시실릴기를 갖는 비닐 중합체(a2-2)를 600질량부 조제했다.

[0165] 이어서, 상기 반응 용기의 온도를 90℃로 조정하고, MTMS 18질량부, MPTS 83질량부, DMDMS 15질량부를, 상기 반응 용기 중에 첨가했다. 그 후, 「A-3」 [사카이가가쿠(주)제의, iso-프로필에시드포스페이트] 0.2질량부와 탈이온수 40질량부와 혼합물을, 5분간 적하하고, 동 온도에서 2시간 교반함으로써, 가수분해 촉합 반응시켜서, 반응 생성물을 얻었다. 반응 생성물을, 1H-NMR로 분석했더니, 상기 비닐 중합체(a2-2)가 갖는 트리메톡시실릴기의 거의 100%가 가수분해해 있었다. 그 후, 상기 반응 생성물을, 10~300kPa의 감압 하에서, 40~60℃의 조건에 의해 2시간 증류함으로써, 생성한 메탄올 및 물을 제거하고, 이어서, 아세트산n-부틸 250g, 메틸에틸케톤(MEK) 130g을 첨가함으로써, 불휘발분이 60.2%인 폴리실록산 세그먼트(a1)와 비닐 중합체 세그먼트(a2)로 이루어지는 복합 수지(A2)를 1000질량부 얻었다. 이 복합 수지(A-2) 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)는, 15질량%였다.

[0166] (합성예 3: 복합 수지(A-3)의 합성)

[0167] 합성예 1과 마찬가지로의 반응 용기에, 아세트산n-부틸 128질량부, PTMS 36질량부를 투입하고, 120℃까지 승온했다. 이어서, MMA 118질량부, t-BMA 126질량부, BA 105질량부, EA 42질량부, AA 8.4질량부, MPTS 21질량부, TBPEH 16질량부로 이루어지는 혼합물을, 동 온도에서, 질소 가스의 통기 하, 교반하면서, 상기 반응 용기 중에 5시간 걸려서 적하였다. 그 후, 동 온도에서 7시간 교반해서, 트리메톡시실릴기를 갖는 비닐 중합체(a2-3)를 600질량부 조제했다.

[0168] 이어서, 상기 반응 용기의 온도를 95℃로 조정하고, MTMS 8.7질량부, MPTS 192질량부, DMDMS 11질량부를, 상기 반응 용기 중에 첨가했다. 그 후, 「A-3」 [사카이가가쿠(주)제의, iso-프로필에시드포스페이트] 0.8질량부와 탈이온수 100질량부와 혼합물을, 5분간 적하하고, 동 온도에서 5시간 교반함으로써, 가수분해 촉합 반응시켜서, 반응 생성물을 얻었다. 반응 생성물을, 1H-NMR로 분석했더니, 상기 비닐 중합체(a2-3)가 갖는 트리메톡시실릴기의 거의 100%가 가수분해해 있었다. 그 후, 상기 반응 생성물을, 10~300kPa의 감압 하에서, 40~60℃의 조건에 의해 2시간 증류함으로써, 생성한 메탄올 및 물을 제거하고, 이어서, 아세트산n-부틸 250g, 부탄올(n-BuOH) 120g을 첨가함으로써, 불휘발분이 60.0%인 폴리실록산 세그먼트(a1)와 비닐 중합체 세그먼트(a2)로 이루어지는 복합 수지(A3)를 1000질량부 얻었다. 이 복합 수지(A-3) 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)는, 30질량%였다.

[0169] (합성예 4: 복합 수지(A-4)의 합성)

[0170] 합성예 1과 마찬가지로의 반응 용기에, 아세트산n-부틸 313질량부, PTMS 121질량부를 투입하고, 120℃까지 승온했다. 이어서, MMA 77질량부, t-BMA 15질량부, BA 21질량부, AA 3질량부, CHMA 30부, MPTS 4.5질량부, TBPEH 16질량부로 이루어지는 혼합물을, 동 온도에서, 질소 가스의 통기 하, 교반하면서, 상기 반응 용기 중에 5시간 걸려서 적하였다. 그 후, 동 온도에서 7시간 교반해서, 트리메톡시실릴기를 갖는 비닐 중합체(a2-4)를 600질량부

조제했다.

[0171] 이어서, 상기 반응 용기의 온도를 95℃로 조정하고, MTMS 117질량부, MPTS 339질량부, DMDMS 73질량부를, 상기 반응 용기 중에 첨가했다. 그 후, 「A-3」 [사카이가가쿠(주)제의, iso-프로필에시드포스페이트] 2.3질량부와 탈이온수 100질량부와 혼합물을, 5분간 적하하고, 동 온도에서 5시간 교반함으로써, 가수분해 촉합 반응시켜서, 반응 생성물을 얻었다. 반응 생성물을, 1H-NMR로 분석했더니, 상기 비닐 중합체(a2-4)가 갖는 트리메톡시실릴기의 거의 100%가 가수분해해 있었다. 그 후, 상기 반응 생성물을, 10~300kPa의 감압 하에서, 40~60℃의 조건에 의해 4시간 증류함으로써, 생성한 메탄올 및 물을 제거하고, 이어서, n-BuOH 70g을 첨가함으로써, 불휘발분이 60.0%인 폴리실록산 세그먼트(a1)와 비닐 중합체 세그먼트(a2)로 이루어지는 복합 수지(A4)를 1000질량부 얻었다. 이 복합 수지(A-4) 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)는, 75질량%였다.

[0172] (합성예 5: 복합 수지(A-5)의 합성)

[0173] 합성예 1과 마찬가지로의 반응 용기에, 아세트산n-부틸 149질량부, PTMS 113질량부를 투입하고, 110℃까지 승온했다. 이어서, MMA 15질량부, t-BMA 3질량부, BA 4질량부, AA 0.6질량부, CHMA 6부, MPTS 0.9질량부, TBPEH 8질량부로 이루어지는 혼합물을, 동 온도에서, 질소 가스의 통기 하, 교반하면서, 상기 반응 용기 중에 5시간 걸러서 적하했다. 그 후, 동 온도에서 7시간 교반해서, 트리메톡시실릴기를 갖는 비닐 중합체(a2-5)를 300질량부 조제했다.

[0174] 이어서, 상기 반응 용기의 온도를 95℃로 조정하고, MTMS 103질량부, MPTS 478질량부, DMDMS 129질량부를, 상기 반응 용기 중에 첨가했다. 그 후, 「A-3」 [사카이가가쿠(주)제의, iso-프로필에시드포스페이트] 1.5질량부와 탈이온수 185질량부와 혼합물을, 5분간 적하하고, 동 온도에서 5시간 교반함으로써, 가수분해 촉합 반응시켜서, 반응 생성물을 얻었다. 반응 생성물을, 1H-NMR로 분석했더니, 상기 비닐 중합체(a2-5)가 갖는 트리메톡시실릴기의 거의 100%가 가수분해해 있었다. 그 후, 상기 반응 생성물을, 10~300kPa의 감압 하에서, 40~60℃의 조건에 의해 5시간 증류함으로써, 생성한 메탄올 및 물을 제거하고, 이어서, 아세트산n-부틸 104질량부, n-BuOH 200g을 첨가함으로써, 불휘발분이 60.3%인 폴리실록산 세그먼트(a1)와 비닐 중합체 세그먼트(a2)로 이루어지는 복합 수지(A5)를 1000질량부 얻었다. 이 복합 수지(A-5) 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)는, 95질량%였다.

[0175] (합성예 6: 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-1)의 조제)

[0176] 합성예 1과 마찬가지로의 반응 용기에, 메틸이소부틸케톤(MIBK) 387질량부를 투입하고, 교반하면서 계내 온도가 110℃가 되기까지 승온하고, 이어서, 글리시딜메타아크릴레이트(GMA) 57질량부, MMA 513질량부 및 TBPEH 10질량부로 이루어지는 혼합액을 3시간 걸러서 적하 깔때기로부터 적하한 후, 110℃에서 15시간 유지했다. 90℃까지 냉각하고, 메토퀴논(MQ) 0.3질량부 및 AA 29질량부를 투입한 후, 트리페닐포스핀(TPP) 3.1질량부를 첨가 후, 추가로 100℃까지 승온하고, 8시간 유지해서, 불휘발분이 59.9%인 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-1)의 용액 1000질량부를 얻었다. 이 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-1)의 중량 평균 분자량(Mw)은 24,300, 원료의 투입 비로부터 산출되는 (메타)아크릴로일기 당량의 이론값은 1530g/당량이었다.

[0177] (합성예 7-14: 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-2)~(B-9)의 조제)

[0178] 표 2 및 3에 나타내는 배합 비율로 변경한 것 이외는, 합성예 6과 마찬가지로의 방법에 의해 아크릴(메타)아크릴레이트(B-2)~(B-9)를 얻었다.

[0179] (합성예 15: 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(RB-1)의 조제)

[0180] 표 3에 나타내는 배합 비율로 변경한 것 이외는, 합성예 6과 마찬가지로의 방법에 의해 아크릴(메타)아크릴레이트(RB-1)를 얻었다.

[0181] 합성예 6~15에서 얻은 아크릴(메타)아크릴레이트(B-1)~(B-9), 및 (RB-1)의 조성 및 성상값을 표 1 및 2에 나타낸다.

[0182] [표 1]

			합성에6	합성에7	합성에8	합성에9	합성에10
아크릴(메타)아크릴레이트			(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)
조성 (질량부)	(메타) 아크릴레이트 모노머	MMA	513	443	348	327	275
		GMA	57	111	149	218	275
		AA	29	57	76	112	141
	용제	MIBK	387	376	415	328	299
	중합개시제	P-O	10	10	10	11	6
	중합금지제	MQ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	촉매	TPP	3.1	3.2	2.9	3.4	3.5
불휘발분(질량%)			59.9	61.1	57.3	65.7	69.1
중량 평균 분자량			24300	35400	20900	27800	65400
아크릴로일기 당량(g/당량)			1530	790	550	430	360

[0183]

[0184] 표 1 중의 약호는 이하와 같다.

[0185] MMA: 메틸메타크릴레이트(호모폴리머의 Tg: 105℃)

[0186] GMA: 글리시딜메타크릴레이트(호모폴리머의 Tg: 4℃)

[0187] AA: 아크릴산(호모폴리머의 Tg: -15℃)

[0188] MIBK: 메틸이소부틸케톤

[0189] P-O: t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(니혼뉴카자이 가부시키키가이샤제 「퍼부틸O」)

[0190] MQ: 메토퀴논(파라메톡시페놀)

[0191] TPP: 트리페닐포스핀

[0192] [표 2]

			합성예 11	합성예 12	합성예 13	합성예 14	합성예 15
아크릴(메타)아크릴레이트			(B-6)	(B-7)	(B-8)	(B-9)	(RB-1)
조성 (질량부)	(메타) 아크릴레이트 모노머	MMA	160	146	123	142	286
		t-BMA	227				
		CHMA		245			
		IBXMA			274		
		BzMA				250	
		GMA	36	33	28	32	191
		AA	18	17	14	16	98
	용제	MIBK	549	550	551	550	394
	중합개시제	P-O	8	8	8	8	29
	중합금지제	MQ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
촉매	TPP	2.1	2.1	2.1	2.1	3.0	
불휘발분(질량%)			45.0	45.1	45.0	45.2	57.5
총량 평균 분자량			26000	36000	26000	27000	8600
아크릴로일기 당량(g/당량)			1790	1960	2310	2010	440

[0193]

[0194] 표 2 중의 약호는 이하와 같다.

[0195] t-BMA: 터서리부틸메타크릴레이트(호모폴리머의 Tg: 107℃)

[0196] CHMA: 시클로헥실메타크릴레이트(호모폴리머의 Tg: 66℃)

[0197] IBXMA: 이소보르닐메타크릴레이트(호모폴리머의 Tg: 180℃)

[0198] BZMA: 벤질메타크릴레이트(호모폴리머의 Tg: 54℃)

[0199] (실시에 1: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(1)의 조제 및 평가)

[0200] 합성예 1에서 얻은 복합 수지(A-1)의 용액 10질량부(복합 수지(A-1)로서 6질량부), 합성예 6에서 얻은 아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-1)의 용액 157질량부(아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-1)로서 94질량부), 및 광중합개시제(IGM Resins사제 「Omnirad-184」) 2.4질량부를 혼합하고, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(1)을 얻었다.

[0201] [평가용 경화 도막의 제작 방법]

[0202] 상기에서 얻은 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 폴리카보네이트 기재 상에 경화 도막의 막두께가 20 μ m가 되도록 도장하고, 80℃의 환경 하에서 2분간 건조시킨 후, 80W/cm²의 고압 수은등 하, 1000mJ을 조사해서 경화 도막을 얻었다.

[0203] [도막 외관의 평가]

[0204] 상기에서 얻은 평가용 경화 도막을 목시에 의해 관찰하고, 하기의 기준에 의해 도막 외관을 평가했다.

[0205] ○: 크랙의 발생이 확인되지 않는다.

- [0206] △: 약간의 크랙의 발생이 확인된다.
- [0207] ×: 크랙의 발생이 확인된다.
- [0208] [밀착성의 평가]
- [0209] 상기에서 얻은 평가용 경화 도막에 대해서, JIS K-5600 기반목 시험법에 기해서 측정했다. 상기 경화 도막 상에 커터로 1mm폭의 칼집을 넣어서, 기반목의 수를 100개로 하고, 모든 기반목을 덮도록 셀로판 테이프를 첨부해서, 신속하게 당겨서 박리해서 부착하고 남아 있는 기반목의 수를 세어서, 하기의 기준에 의해 평가했다.
- [0210] ○: 벗겨짐 없음.
- [0211] △: 벗겨짐의 면적은, 전 기반목 면적의 1~64%.
- [0212] ×: 벗겨짐의 면적은, 전 기반목 면적의 65% 이상.
- [0213] [내용제성의 평가]
- [0214] 메틸에틸케톤을 침투시킨 펠트로, 상기에서 얻은 평가용 경화 도막 상을 왕복 50회 러빙한 후의 경화 도막의 상태를, 지축 및 목시에 의해서 판정하고, 하기의 기준에 의해 평가했다.
- [0215] ○: 연화 및 광택 저하가 확인되지 않는다.
- [0216] △: 약간의 연화 또는 광택 저하가 확인된다.
- [0217] ×: 현저한 연화 또는 광택 저하가 확인된다.
- [0218] [내찰상성의 평가]
- [0219] 스틸울(니혼스틸울 가부시키가이샤제 「본스타 #0000」) 0.5g으로 직경 2.4센티미터의 원반상의 압자를 감싸고, 당해 압자에 500g중의 하중을 걸고, 상기에서 얻은 평가용 경화 도막 상을 10왕복시키는 마모 시험을 행했다. 마모 시험 전후의 경화 도막의 헤이즈값을 니혼덴쇼쿠고교 가부시키가이샤제 「탁도계 NDH5000」를 사용해서 측정하고, 그들의 차의 값(dH)을 사용해서, 이하의 기준에 따라서 평가했다. 또, 차의 값(dH)이 작을수록, 찰상에 대한 내성이 높다.
- [0220] ○: dH가, 1.0% 이하.
- [0221] △: dH가, 1.0% 초과~3.0% 이하.
- [0222] ×: dH가, 3.0% 초과.
- [0223] [내후성(외관)의 평가]
- [0224] 상기에서 얻은 평가용 경화 도막에 대해서, 듀패널 광워더미터(스가시켄키 가부시키가이샤제, 광조사시: 30W/m², 70℃; 습윤시: 습도 90% 이상, 50℃, 광조사/습윤 사이클=8시간/4시간)로 1,000시간 폭로를 행한 후의 도막을 목시에 의해 관찰하고, 하기의 기준에 의해 도막 외관을 평가했다.
- [0225] ○: 크랙의 발생이 확인되지 않는다.
- [0226] △: 약간의 크랙의 발생이 확인된다.
- [0227] ×: 크랙의 발생이 확인된다.
- [0228] [내후성(광택 유지율)의 평가]
- [0229] 제작 직후의 평가용 경화 도막A의 경면 반사율(광택값)(%)과, 평가용 경화 도막A를, QUV 자외선 형광 램프식 촉진 내후 시험기(Q-Lab Corporation제, 제어 파장 310nm, 광조사시: 0.71W/m², 60℃; 습윤시: 습도 90% 이상, 50℃, 광조사/습윤 사이클=4시간/4시간)로 1,000시간 폭로한 후의 도막의 경면 반사율(광택값)(%)의, 폭로 전의 경화 도막의 경면 반사율(광택값)에 대한 유지율(광택 유지율: %) [(100 × 폭로 후의 도막의 경면 반사율)/(폭로 전의 경화 도막의 경면 반사율)]로 평가했다. 유지율의 값이 클수록, 내후성이 양호한 것을 나타낸다. 경면 반사율은 BYK 주식회사제의 마이크로-트리-글로스를 사용해서 측정했다.
- [0230] [내오염성의 평가]
- [0231] 상기에서 얻은 평가용 경화 도막에 대해서, 오사카후 다카이시시의 디아이씨 가부시키가이샤 사카이 공장 내에

서 3개월간 폭로를 행했다. 폭로 시험 후의 미세정의 도막과, 폭로 시험 전의 도막과의 색차(ΔE)를, 코니카 미놀타 센싱 가부시킴이샤제 「CM-3500d」를 사용해서 평가했다. 상기 색차(ΔE)가 작을수록, 내오염성이 양호한 것을 나타낸다.

[0232] [가공성의 평가]

[0233] 가공성의 평가로서, 도막 신도를 측정했다. 도막 신도가 클수록 가공성이 우수하다.

[0234] (도막 신도의 측정 방법)

[0235] 상기에서 얻은 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 두께 125 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름에 바 코터로 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조했다. 이어서, 공기 분위기 하, 고압 수은 램프로 자외선을 조사함으로써(1000mJ/cm²), PET 필름 상에 막두께 5 μ m의 경화물이 적층된 적층 필름을 얻었다.

[0236] 적층 필름을 폭 10mm×길이 100mm의 시험편이 되도록 잘라내기를 행하고, 얻어진 시험편에 대해서, 이하의 조건에 의해 인장 시험을 행했다.

[0237] 가부시킴이샤 시마즈세이사쿠쇼제 「오토그래프 AGS-1kNG(인장 속도; 10mm/분, 척간 거리; 40mm, 측정 분위기: 25 $^{\circ}$ C)」

[0238] (실시에 2~15: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(2)~(15)의 조제)

[0239] 표 3~5에 나타내는 배합 비율로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(2)~(15)을 얻은 후, 각 평가를 행했다.

[0240] (비교예 1~3: 아크릴아크릴레이트 수지(R1)~(R3)의 조제)

[0241] 표 6에 나타내는 배합 비율로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(R1)~(R3)을 얻은 후, 각 평가를 행했다.

[0242] 실시예 1~15 및 비교예 1~3에서 조제한 활성 에너지선 경화성 수지(1)~(15), (R1)~(R3)의 조성 및 평가 결과를 표 3~6에 나타낸다.

[0243] [표 3]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
조성 (질량부)	복합 수지(A-1) (폴리실록산 세그먼트(a1):50질량%)	6	10	20	60	
	복합 수지(A-2) (폴리실록산 세그먼트(a1):15질량%)					67
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-1)	94	90	80	40	33
	광중합개시제	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
블렌드 후의 폴리실록산 세그먼트(a1)의 질량%		3	5	10	30	10
도막 평가	도막 외관	○	○	○	○	○
	밀착성	○	○	○	○	○
	내용제성	○	○	○	○	○
	내찰상성	○	○	○	○	○
	내후성(외관)	○	○	○	○	○
	내후성(광택 유지율(%))	91	93	95	99	99
	내오염성(색차ΔE)	2.3	2.0	1.6	1.4	1.1
	가공성(도막 신도%)	130	128	123	101	88

[0244]

[0245]

[표 4]

		실시에6	실시에7	실시에8	실시에9
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(6)	(7)	(8)	(9)
조성 (질량부)	복합 수지 (A-2) (폴리실록산 세그먼트(a1):15질량%)	67			
	복합 수지 (A-3) (폴리실록산 세그먼트(a1):30질량%)		32		
	복합 수지 (A-4) (폴리실록산 세그먼트(a1):75질량%)			14	
	복합 수지 (A-5) (폴리실록산 세그먼트(a1):95질량%)				12
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지 (B-2)	33			
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지 (B-3)		68		
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지 (B-4)			86	
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지 (B-5)				88
	광중합개시제	2.4	2.4	2.4	2.4
수지 성분 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)의 질량%		10	10	10	10
도막 평가	도막 외관	○	○	○	○
	밀착성	○	○	○	○
	내용제성	○	○	○	○
	내찰상성	○	○	○	○
	내후성(외관)	○	○	○	○
	내후성(광택 유지율(%))	98	97	99	99
	내오염성(색차ΔE)	1.6	1.5	1.6	1.3
	가공성(도막 신도%)	109	123	101	98

[0246]

[0247] [표 5]

		실시에10	실시에11	실시에12	실시에13	실시에14	실시에15
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
조성 (절량부)	복합 수지(A-1) (폴리실록산 세그먼트(a1):50절량%)	16	16	16	16		
	복합 수지(A-3) (폴리실록산 세그먼트(a1):30절량%)					36	36
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-2)					51	51
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-6)	84					
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-7)		84				
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-8)			84			
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-9)				84		
	DPHA					13	
	PETA						13
	광중합개시제	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
수지 성분 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)의 절량%		10	10	10	10	10	10
도막 평가	도막 외관	○	○	○	○	○	○
	밀착성	○	○	○	○	○	○
	내용제성	○	○	○	○	○	○
	내찰상성	○	○	○	○	○	○
	내후성(외관)	○	○	○	○	○	○
	내후성(광택 유지율(%))	98	97	98	97	98	97
	내오염성(색차ΔE)	1.8	1.7	1.4	1.2	1.6	1.5
	가공성(도막 선도%)	120	133	127	121	101	98

[0248]

[0249] 표 5 중의 약호는 이하와 같다.

[0250] DPHA: 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물

[0251] PETA: 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 혼합물

[0252] 광중합개시제: Omnirad 184(IGM Resins사제 「Omnirad 184」)

[0253] [표 6]

		비교예1	비교예2	비교예3
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(R1)	(R2)	(R3)
조성 (질량부)	복합 수지(A-1) (폴리실록산 세그먼트(a1):50질량%)	100		19
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(B-1)		100	
	아크릴(메타)아크릴레이트 수지(RB-1)			81
	광중합 개시제	2.4	2.4	2.4
수지 성분 중의 폴리실록산 세그먼트(a1)의 질량%		50	0	10
도막 평가	도막 외관	○	○	○
	밀착성	○	○	△
	내용제성	○	△	○
	내찰상성	○	△	○
	내후성(외관)	○	×	○
	내후성(광택 유지율(%))	○	×	○
	내오염성(색차ΔE)	1.4	8.9	2.5
	가공성(도막 신도%)	5	165	25

[0254]

[0255] 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물인 실시예 1~15로부터 얻어지는 경화 도막은, 도막 외관, 밀착성, 내용제성, 내찰상성, 내후성, 내오염성 및 가공성이 우수한 것이 확인되었다.

[0256] 한편, 비교예 1은, 본 발명의 필수 성분인 아크릴(메타)아크릴레이트(B)를 함유하지 않는 예이지만, 도막 신도가 낮고, 가공성이 불충분한 것이 확인되었다.

[0257] 비교예 2는, 본 발명의 필수 성분인 복합 수지(A)를 함유하지 않는 예이지만, 내후성이 불충분한 것이 확인되었다.

[0258] 비교예 3은, 아크릴(메타)아크릴레이트(B)의 중량 평균 분자량이 하한인 10,000보다 낮은 예이지만, 도막 신도가 낮고, 가공성이 불충분한 것이 확인되었다.