



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

(11) 공개번호 10-2009-0004979  
 (43) 공개일자 2009년01월12일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08L 63/00</i> (2006.01) <i>C08G 59/24</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 101/12</i> (2006.01) <i>C09D 163/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7025229<br/>             (22) 출원일자 2008년10월16일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2008년10월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/057341<br/>             국제출원일자 2007년03월27일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2007/122980<br/>             국제공개일자 2007년11월01일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             JP-P-2006-116106 2006년04월19일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>다이셀 벨류 코팅 가부시키키가이샤</b><br/>             일본 도쿄 미나토쿠 고우난 2-18-1</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>나카타 고지</b><br/>             일본국 효고 아마가사키시 간자키쵸 12-1 다이셀 벨류 코팅 가부시키키가이샤 내</p> <p><b>에가와 유사쿠</b><br/>             일본국 효고 아마가사키시 간자키쵸 12-1 다이셀 벨류 코팅 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>서종완, 정우성</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 20 항

**(54) 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 및 당해 조성물이 도포된 필름**

**(57) 요약**

본 발명은 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 경화 후의 신장성이 25℃에서 20~250%인 모노머(a1) 및 경화 후의 신장성이 25℃에서 20~250%인 올리고머(a2)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상과, 0~30 중량%의 필러를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서,

경화 후의 신장성이 25℃에서 20~250%인 모노머(a1) 및 경화 후의 신장성이 25℃에서 20~250%인 올리고머(a2)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상과, 0~30 중량%의 필러를 포함하는 수지 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머가 에폭시기를 갖는 수지 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머가 지환식 에폭시기를 갖는 수지 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머가, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트인 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

모노머(a1)와 올리고머(a2)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 25~55 중량% 포함하는 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

필러를 포함하지 않는 수지 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

추가적으로, 경화 후의 신장성이 25℃에서 5~15%인 모노머(a3) 및 경화 후의 신장성이 25℃에서 5~15%인 올리고머(a4)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 수지 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 모노머가, 우레탄(메타)아크릴레이트와 다관능성 모노머로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상인 수지 조성물.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 모노머가, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 및 에폭시화 페닐아크릴레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상인 수지 조성물.

**청구항 10**

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

모노머(a3)와 올리고머(a4)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 5~25 중량% 포함하는 수지 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

추가적으로, 폴리올(B), 활성 에너지선 중합촉매(C) 및 레벨링제(D)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.

**청구항 12**

3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트를 25~55 중량%와,

디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 또는 에톡시화 페닐아크릴레이트를 5~25 중량%와,

폴리올(B)로서 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머를 하나 이상 포함하는 (메타)아크릴 공중합체로, 수산기에 락톤 모노머를 부가시킨 (메타)아크릴 공중합체 또는 3관능의 폴리에스테르폴리올을 30~60 중량%와,

활성 에너지선 중합촉매(C)로서 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트염을 3~9 중량%와,

레벨링제(D)로서 아크릴계 공중합물 또는 아크릴계 공중합용액을 0.3~1.5 중량%

를 포함하는, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.

**청구항 13**

열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 경화 후 상기 조성물의 테이퍼 마모강도가 1600~3000 회전인 수지 조성물.

**청구항 14**

열가소성 수지 기재층과, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 경화 후의 수지 조성물의 층을 포함하는 필름.

**청구항 15**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 경화 전의 수지 조성물을 도포하거나, 또는 제14항의 필름을 첩착(貼着)시킴으로써, 대상물을 보호 또는 보수하는 물품 보호 보수방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

대상물이 바닥재 또는 자동차 외장부품인 물품 보호 보수방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 경화 전의 수지 조성물을 필름에 도포하는 공정, 당해 수지 조성물을 경화시키는 공정, 및 수지 조성물의 경화 후에 필름을 진공 성형하고나서 인서트 성형하는 공정을 포함하는 자동차 부품의 제조방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

도막이 입혀진 필름에 수지 조성물을 도포하는 자동차 부품의 제조방법.

**청구항 19**

제17항에 있어서,

도막이 입혀진 필름에 투명한 필름을 라미네이트한 후에 수지 조성물을 도포하는 자동차 부품의 제조방법.

**청구항 20**

제17항 또는 제18항에 있어서,  
도막이 금속광택을 갖는 자동차 부품의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선이 조사되면 경화되는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 및 당해 조성물이 도포된 필름에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 바닥재(床材)나 자동차 외장9부품의 기재 등의 대상물을 보호 또는 보수하는 물품 보호 보수방법에 관한 것이기도 하다.

**배경기술**

<2> 편의점이나 병원 등과 같이 사람의 출입이 많고, 또한 청결한 상태를 유지하는 것이 요구되는 각종 시설 등에서는, 콘크리트제의 바닥에 염화비닐 시트나 폴리올레핀 타일 등의 각종 바닥재를 배치하여 바닥재를 형성하고 있다. 그리고, 이 바닥재를, 예를 들면 소정의 광택, 마찰 및 마모강도 등으로 유지하기 위해서는, 세정한 후 건조한 바닥재에, 각종 액상 왁스를 도포함으로써 보호하는 방법이 일반적이었다.

<3> 그러나, 사람이나 대차 등의 출입이 많고, 통행량이 많은 통로의 바닥재에서는, 도포된 왁스는 비교적 단기간에 마모되므로, 고빈도로 도포를 끝낸 왁스의 제거 및 새로운 왁스의 도포라는 메인テナンス 작업을 행할 필요가 있었다. 이 메인テナンス 작업에는, 비교적 긴 작업시간을 필요로 하므로, 작업 비용이 높아지는 동시에, 시설 이용자에게 불편을 초래하고 있었다.

<4> 또한, 왁스에 의한 바닥면 보호로는 마모강도에 한계가 있어, 바닥재 자체의 손상이 진행되기 쉽다. 더 나아가서는, 메인テナンス 작업에 있어서 바닥연마기(polisher)의 사용에 의해서도 바닥재가 손상되므로, 바닥재의 교체 빈도를 높이고 있었다.

<5> 이에, 최근에는, 간략한 작업으로 바닥재를 메인テナンス하여 소정의 상태로 할 수 있는 바닥용 보호시트가 제안되어 있다(예를 들면, 일본국 특허공개 제2005-68687호 공보).

<6> 이들 종전의 바닥용 보호시트에서는, 경화 후의 경도가 높은 경화성 수지 조성물을 사용함으로써 내마모성을 얻고 있었다. 그러나, 이러한 고경도의 수지 조성물을 사용한 바닥용 보호필름에서는, 사람의 보행빈도나 대차 등의 통과빈도가 높은 조건에서는 표면의 크랙·파괴 등이 진행되기 쉽다는 결점을 갖는다. 또한, 연필경도는 우수하여 세계 급음에 의한 상처로의 내성은 있지만, 테이버(Taber) 마모강도로 평가되는 바와 같은, 반복하여 부여되는 작은 찰과상으로의 내성이 떨어진다. 이로 인해, 역시 통과빈도가 높은 조건에서는 흠집에 의한 표면의 거칠어짐·투명성의 저하가 발생한다는 문제가 있었다. 또한, 경화 피막이 단단하여 깨지기 쉬운 점으로부터, 바닥용 보호시트를 제조한 후 롤로 보관할 때나 바닥재에 퍼서 깔 때에도 표면의 크랙이 발생하는 경우가 있어, 취급의 간편성이 떨어진다는 문제점이 있었다.

<7> 또한, 도어 미러 등의 자동차 외장부품 등에 흠집 방지 코트를 설치하는 것이 알려져 있으나, 이들 방지 코트는 흠집 방지성, 막 밀착성, 내용제성, 내후성 및 진공성형에 의한 편칭시에 있어서 신장성 등의 요구성능을 만족하는 것은 어려웠다.

**발명의 상세한 설명**

<8> 발명의 개시

<9> 상기의 상황하, 예를 들면, 높은 마모강도를 가져, 피착체용 보호시트, 특히 바닥용 보호시트에 사용할 수 있는 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물이 요구되고 있다. 또한, 예를 들면, 우수한 광택이나 내약품성을 갖는 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물이 요구되고 있다. 또한, 예를 들면, 간략하고 또한 단시간의 작업으로 메인テナンス할 수 있고, 또한 상기 특성을 갖는 피착체용 보호시트, 특히 바닥용 보호시트가 요구되고 있다.

<10> 또한, 예를 들면, 신장성이 우수한 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물이 요구되고 있고, 구체적으로는, 진공성형에 의한 편칭시에 있어서 충분한 신장성을 갖는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물이 요구되고 있다.

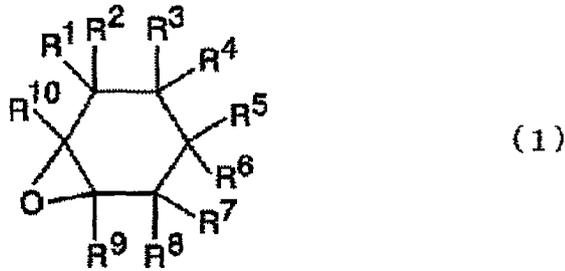
- <11> 본 발명자들은, 필러를 첨가하지 않거나 또는 일정량 이상을 첨가하지 않고, 또한 신장성이 높은 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 및, 당해 조성물을 사용하여 얻어지는 필름은, 테이버 마모강도로 평가되는 (찰과상에 의한) 내마모성이 우수한 것을 발견하여, 이 지견(知見)을 토대로 본 발명을 완성하였다.
- <12> 본 발명은 이하와 같은, 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 경화된 이들 수지 조성물을 포함하는 필름, 및, 이들을 사용한 물품 보호 보수방법 등을 제공한다.
- <13> [1] 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 경화 후의 신장성이 25℃에서 20~250%인 모노머(a1) 및 경화 후의 신장성이 25℃에서 20~250%인 올리고머(a2)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상과, 0~30 중량%의 필러를 포함하는 수지 조성물.
- <14> [2] 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머가 에폭시기를 갖는, [1]에 기재의 수지 조성물.
- <15> [3] 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머가 지환식(脂環式) 에폭시기를 갖는, [1]에 기재의 수지 조성물.
- <16> [4] 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머가, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트인, [1]에 기재의 수지 조성물.
- <17> [5] 모노머(a1)와 올리고머(a2)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 25~55 중량% 포함하는, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.
- <18> [6] 필러를 포함하지 않는, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.
- <19> [7] 추가적으로, 경화 후의 신장성이 25℃에서 5~15%인 모노머(a3) 및 경화 후의 신장성이 25℃에서 5~15%인 올리고머(a4)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.
- <20> [8] 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 모노머가, 우레탄(메타)아크릴레이트와 다관능성 모노머로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상인, [7]에 기재의 수지 조성물.
- <21> [9] 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 모노머가, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 및 에톡시화 페닐아크릴레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상인, [7]에 기재의 수지 조성물.
- <22> [10] 모노머(a3)와 올리고머(a4)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 5~25 중량% 포함하는, [7]~[9] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.
- <23> [11] 추가적으로, 폴리올(B), 활성 에너지선 중합촉매(C) 및 레벨링제(D)로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, [1]~[10] 중 어느 하나에 기재의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.
- <24> [12] 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트를 25~55 중량%와, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 또는 에톡시화 페닐아크릴레이트를 5~25 중량%와, 폴리올(B)로서 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머를 하나 이상 포함하는 (메타)아크릴 공중합체로, 수산기에 락톤 모노머를 부가시킨 (메타)아크릴 공중합체 또는 3관능의 폴리에스테르폴리올을 30~60 중량%와, 활성 에너지선 중합촉매(C)로서 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트염을 3~9 중량%와, 레벨링제(D)로서 아크릴계 공중합물 또는 아크릴계 공중합용액을 0.3~1.5 중량%를 포함하는, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.
- <25> [13] 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로서, 경화 후의 상기 조성물의 테이버 마모강도가 1600~3000 회전인, 수지 조성물.
- <26> [14] 열가소성 수지 기재층과, [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 경화 후의 수지 조성물의 층을 포함하는 필름.
- <27> [15] [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 경화 전의 수지 조성물을 도포하거나, 또는 [14]에 기재의 필름을 첩착(貼着)시킴으로써, 대상물을 보호 또는 보수하는 물품 보호 보수방법.
- <28> [16] 대상물이 바닥재 또는 자동차 외장부품인, [15]에 기재의 물품 보호 보수방법.
- <29> [17] [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 경화 전의 수지 조성물을 필름에 도포하는 공정, 당해 수지 조성물을 경화시키는 공정, 및 수지 조성물의 경화 후에 필름을 진공 성형하고나서 인서트 성형하는 공정을 포함하는, 자동차 부품의 제조방법.

- <30> [18] 도막이 입혀진 필름에 수지 조성물을 도포하는, [17]에 기재의 자동차 부품의 제조방법.
- <31> [19] 도막이 입혀진 필름에 투명한 필름을 라미네이트한 후에 수지 조성물을 도포하는, [17]에 기재의 자동차 부품의 제조방법.
- <32> [20] 도막이 금속광택을 갖는, [17] 또는 [18]에 기재의 자동차 부품의 제조방법.
- <33> 본 명세서 중, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 양자를 나타내기 위해 「(메타)아크릴레이트」와 같이 표기하는 경우가 있다. 또한, 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은 특별히 언급이 없으면, 경화 전의 조성물도 경화 후의 조성물도 포함하는 것이다.
- <34> 본 발명의 바람직한 태양의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 예를 들면, 높은 마모강도를 갖는다. 또한, 본 발명의 바람직한 태양의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 예를 들면 우수한 광택이나 내약품성을 갖는다.
- <35> 또한, 본 발명의 바람직한 태양의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 포함하는 바닥용 보호시트를 사용함으로써, 간략하고 또한 단시간의 작업으로 바닥재를 메인터넌스할 수 있다.
- <36> 또한, 본 발명의 바람직한 태양의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 자동차 외장부품이나 자동차 내장부품의 기재인 필름 등에 도포됨으로써, 흠집 방지성, 막 밀착성, 내용제성, 내후성 및 진공 성형에 의한 편칭시에 있어서 신장성 등의 요구성능을 고도로 만족할 수 있다.
- <37> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <38> 1 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물
- <39> 본 발명의 제1 태양은 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 이 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 모노머 및/또는 올리고머(A)를 포함하고, 추가적으로 폴리올(B), 자외선 감응촉매(C), 레벨링제(D)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- <40> 1.1 모노머 또는 올리고머(A)
- <41> 본 발명의 열경화 또는 활성 에너지선 경화 수지 조성물에 포함되는 모노머(a1) 및 올리고머(a2)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상은, 그 자체를 경화한 후의 수지 신장성이 25℃에서 20~250%가 되는 성질을 갖는다.
- <42> 당해 수지 조성물은, 추가적으로, 그 자체를 경화한 후의 수지 신장성이 25℃에서 5~15%인 모노머(a3) 및 올리고머(a4)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- <43> 또한, 신장성은 JIS K7113에 준거하여 측정된 값이다.
- <44> (1) 신장성이 25℃에서 20~250%인 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)
- <45> 모노머(a1) 및 올리고머(a2)는, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선이 조사되면 경화되는 성질을 갖고, 활성 에너지선의 조사에 의한 경화 후의 신장성은 25℃에서 20~250%이며, 더욱이 50~200%인 것이 바람직하다.
- <46> 모노머(a1) 및 올리고머(a2)는, 상기 신장성을 가지면 조성은 특별히 한정되는 것은 아니나, 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머가 에폭시기를 갖는 것이 바람직하고, 지환식 에폭시기를 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- <47> 본 발명의 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 지환식 에폭시기를 갖는 모노머로서는, 예를 들면, 하나 이상의 지환족 고리를 갖는 폴리글리시딜에테르, 시클로헥센이나 시클로펜텐 고리 함유 화합물을 산화제로 에폭시화함으로써 얻어지는 시클로헥산 옥사이드나, 시클로펜텐 옥사이드 함유 화합물 등을 들 수 있다. 그 외에도, 상기 모노머로서는, 예를 들면 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-1-메틸시클로헥실-3,4-에폭시-1-메틸시클로헥산카르복실레이트, 6-메틸-3,4-에폭시시클로헥실메틸-6-메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-3-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-3-메틸시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-5-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-5-메틸시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-메탄디옥산, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 비닐시클로헥센 디옥사이드, 4-비닐에폭시시클로헥산, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실카르복실레이트, 메틸렌비스

(3,4-에폭시시클로헥산), 디시클로펜타디엔 디에폭시드, 에틸렌글리콜 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 에틸렌비스(3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트), 에폭시헥사히드로프탈산디옥틸, 에폭시헥사히드로프탈산 디-2-에틸헥실 등을 들 수 있다.

<48> 또한, 지환식 에폭시기를 갖는 본 발명의 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머로서는, 예를 들면 하기 화학식 1에 나타내는 구조를 갖는 지환식 에폭시 화합물(a)도 들 수 있다.

**화학식 1**

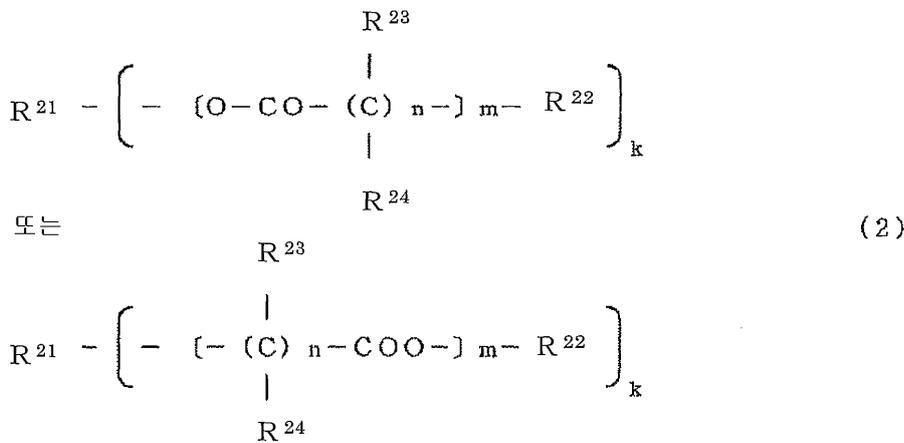


<49>

<50> (화학식 1 중, R<sup>1</sup>-R<sup>10</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 포화 또는 불포화 탄화수소기이고, 이 탄화수소기 내에는 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 알코올성 수산기를 포함하고 있어도 된다. 또한 R<sup>1</sup>-R<sup>10</sup>은, 화학식 1에 나타내는 구조로부터 R<sup>1</sup>-R<sup>10</sup> 중 어느 하나가 제거된 잔기 또는 R<sup>1</sup>-R<sup>10</sup> 중 어느 하나로부터 수소가 제거된 잔기여도 된다. 또한, 기 내란, 기의 내부, 기의 말단, 또는 기의 결합을 포함하는 것을 의미한다.)

<51> 또한, 지환식 에폭시기를 갖는 본 발명의 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머로서는, 예를 들면, 하기 화학식 2에 나타내는 구조를 갖는 지환식 에폭시 화합물(a')을 들 수 있다.

**화학식 2**



<52>

<53> (화학식 2 중, R<sup>21</sup>은 수소 또는 k개의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 탄화수소기이고, 이 탄화수소기 내에는 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 알코올성 수산기를 포함하고 있어도 되며, R<sup>22</sup>는 수소, 히드록시기, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 탄화수소기이고, 이 탄화수소기 내에는 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 알코올성 수산기를 포함하고 있어도 되며, R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 탄화수소기이고, 바람직하게는 수소 또는 메틸기로, R<sup>21</sup> 또는 R<sup>22</sup> 중 어느 하나 이상에 상기 화학식 1에 나타내는 구조로부터, R<sup>1</sup>-R<sup>10</sup> 중 어느 하나가 제거된 잔기를 포함한다. n은 3~10의 정수이고, m은 2~10의 정수이며, k는 1~10의 정수이고, 복수개의 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 동일 또는 상이해도 되며, k가 2 이상일 때에는 k개의 기 구조는 서로 동일 또는 상이해도 된다. 또한, 기 내란, 기의 내부, 기의 말단, 또는 기의 결합을 포함하는 것을 의미한다.)

<54> 상기 화학식 1로 표시되는, 지환식 에폭시기를 갖는 본 발명의 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노

머의 구체예로서는, 예를 들면 1-비닐-3,4-에폭시시클로헥산비닐기를 갖는 지환식 모노에폭시드(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「CEL-2000」), 1,2,8,9-디에폭시리모넨 지환식 에폭시 희석제(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「CEL-3000」) 등을 들 수 있다.

<55> 또한, 상기 화학식 2에 해당하는 화합물로서, 지환식 에폭시 수지(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「CEL-2081」), 4관능 지환식 에폭시 수지(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「에폴리드 GT-401」; 다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「에폴리드 GT-403」), 3관능 지환식 에폭시 수지(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「에폴리드 GT-301」; 다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「에폴리드 GT-302」), 아디프산 디글리시딜에스테르(나가세 화성공업(주)제, 상품명 「테나콜 701」) 등을 들 수 있다. 그 외, 상기 화학식 2에 해당하는 화합물로서, 레조르신 디글리시딜에테르(나가세 화성공업(주)제, 상품명 「테나콜 EX-421」, 「테나콜 EX-201」), 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르(나가세 화성공업(주)제, 상품명 「테나콜 EX-211」, 「테나콜 EX-911」), 아디프산 디글리시딜 에스테르(나가세 화성공업(주)제, 상품명 「테나콜 EX-701」) 등을 들 수 있다.

<56> 지환식 에폭시기를 갖는 본 발명의 모노머(a1) 또는 올리고머(a2)를 구성하는 모노머로서는, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트인 것이 특히 바람직하다.

<57> 에폭시기를 갖는 본 발명의 모노머(a1) 및 올리고머(a2)를 구성하는 모노머의 중량 평균 분자량은, 통상 200~20000 정도이고, 바람직하게는 300~10000 정도이다.

<58> 또한, 본 발명 수지 조성물의 전중량에 대해서, 모노머(a1)와 올리고머(a2)가 합쳐서 25~55 중량% 포함되어 있는 것이 바람직하고, 35~50 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

<59> (2) 신장성이 25℃에서 5~15%인 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)

<60> 모노머(a3) 및 올리고머(a4)는, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선이 조사되면 경화되는 성질을 갖고, 활성 에너지선의 조사에 의한 경화 후의 신장성은 25℃에서 5~15%이며, 더욱이 7~12%인 것이 바람직하다.

<61> 모노머(a3) 및 올리고머(a4)는, 상기 신장성을 가지면 조성은 특별히 한정되는 것은 아니나, 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 모노머가 에폭시(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르(메타)아크릴레이트, 폴리에테르(메타)아크릴레이트 등의 아크릴레이트류, 다관능성 모노머 또는 이들의 조합인 것이 바람직하고, 더 나아가서는, DPHA(디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트), 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 에톡시화 페닐아크릴레이트 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다.

<62> 본 발명 수지 조성물의 전중량에 대해서, 모노머(a3)와 올리고머(a4)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 5~25 중량% 포함되어 있는 것이 바람직하고, 10~20 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

<63> <에폭시(메타)아크릴레이트>

<64> 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 에폭시(메타)아크릴레이트는, 예를 들면 에폭시 화합물과 카르복실기 함유 아크릴 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

<65> 이때, 에폭시 화합물을 25~75 중량부 및 카르복실기 함유 아크릴 화합물을 75~25 중량부 반응시키면, 얻어지는 에폭시(메타)아크릴레이트의 경화 후의 신장성이 바람직한 범위가 된다.

<66> 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 제조하기 위해 사용되는 에폭시 화합물은, 에폭시기를 가지면 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 비스페놀형 에폭시 수지 등의 글리시딜에테르형 에폭시 수지(비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지 등), 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지(페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등) 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시 수지에는, 분자량이 큰 에폭시 수지(페녹시 수지)도 포함된다.

<67> 마찬가지로, 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 제조하기 위해 사용되는 카르복실기 함유 아크릴화합물은, 그와 같은 기를 가지면 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 그들의 저급 알킬에스테르(메틸에스테르, 에틸에스테르 등), 아크릴레이트 모노머 등을 들 수 있다. 상기 아크릴레이트 모노머로서는, 예를 들면 디아크릴레이트(1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 폴리(부탄디올)디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리이소프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 및 비스페놀 A 디메타크릴레이트 등); 트

리아크릴레이트(트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노히드록시트리아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등); 테트라아크릴레이트(펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 및 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트 등) 및 펜타아크릴레이트(디펜타에리트리톨(모노히드록시)펜타아크릴레이트 등)를 들 수 있다.

- <68> 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 제조할 때, 에폭시 화합물에 대한 아크릴 화합물의 사용량은, 특별히 제한되지 않으나, 에폭시 화합물의 에폭시기의 1 화학당량에 대해 아크릴 화합물을 0.3~2.0 화학당량으로, 더 나아가서는 0.5~1.5 화학당량 사용하는 것이 바람직하다. 얻어진 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴레이트의 경화 후의 신장성이 바람직한 범위가 되기 때문이다.
- <69> 반응은, 통상 상압하에서 50℃~150℃ 범위의 온도로, 1~8시간 정도 행해진다. 반응시, 바람직하게는 촉매가 사용된다. 촉매로서는, 구체적으로는, 트리에틸아민, 디메틸부틸아민, 트리-n-부틸아민 등의 아민류, 테트라메틸암모늄염, 테트라에틸암모늄염, 테트라부틸암모늄염, 벤질트리에틸암모늄염 등의 제4급 암모늄염, 또는 제4급 포스포늄염, 그 외에, 트리페닐포스핀 등의 포스핀류나, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류 등을 들 수 있다.
- <70> 또한, 반응시, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등의 알코올류, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용제, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 방향족 화합물 등을 반응용제로서 사용할 수 있다. 반응시, 중합금지제로서, 히드로퀴논, 메틸히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸에테르, 4-메틸퀴놀린, 페노티아진 등을 반응계에 공존시켜도 된다.
- <71> 반응시, 중합반응을 억제하기 위해, 경우에 따라서는, 공기 등의 기류하에 반응을 행하는 것도 가능하다. 또한, 이때, 공기에 의한 산화반응을 방지하기 위해 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 등의 산화방지제를 병용해도 된다.
- <72> 또한, 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 에폭시(메타)아크릴레이트로서는, 구체적으로는, 과산화법으로 합성되는 폴리올레핀계 에폭시 수지; 시클로펜타디엔 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드 또는 핵사히드로프탈산과 에피클로로히드린으로부터 얻어지는 폴리글리시딜에스테르 등의 지환식 에폭시 수지; 비스페놀 A, 카테콜, 레조르시놀 등의 다가 페놀 또는 (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 소르비톨 등의 다가 알코올과 에피클로로히드린으로부터 얻어지는 폴리글리시딜에테르; 에폭시화 식물유 또는 노볼락형 페놀 수지와 에피클로로히드린으로부터 얻어지는 에폭시 노볼락; 페놀프탈레인과 에피클로로히드린으로부터 얻어지는 에폭시 수지; 글리시딜메타아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트아크릴계 모노머 또는 스티렌 등과의 공중합체; 상기 에폭시 화합물과 모노카르복실산 함유 (메타)아크릴산과의 글리시딜기 개환반응에 의해 얻어지는 에폭시아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들의 합성반응은, 공지의 방법, 예를 들면 일본국 특허공개 제2000-327950호 공보에 기재의 방법에 의해 행할 수 있다.
- <73> 이들 외에도, 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 에폭시(메타)아크릴레이트로서는, 지환식 에폭시기를 갖는 아크릴레이트(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「사이클로머 A200」), 지환식 에폭시기를 갖는 메타아크릴레이트(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「사이클로머 M100」) 등을 들 수 있다.
- <74> 이와 같이 하여 얻어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 올리고머의 중량 평균 분자량은, 통상 200~20000 정도이고, 바람직하게는 300~10000 정도이다.
- <75> <우레탄(메타)아크릴레이트>
- <76> 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 우레탄(메타)아크릴레이트는, 예를 들면 폴리올 화합물과 (폴리)이소시아네이트와 히드록실기 함유 (메타)아크릴레이트를 반응시킴으로써 얻어질 수 있다. 이때, 폴리올 화합물을 12.5~37.5 중량부, (폴리)이소시아네이트를 12.5~37.5 중량부 및 히드록실기 함유 (메타)아크릴 화합물을 25~75 중량부 중합반응시키면, 얻어지는 우레탄아크릴레이트의 경화 후의 신장성이 바람직한 범위가 된다.
- <77> 반응은, 통상 상압하에서 50℃~150의 범위의 온도로, 1~8시간 정도 행해진다.
- <78> 우레탄(메타)아크릴레이트를 제조하기 위해 사용되는 폴리올 화합물로서는, 예를 들면, 디올(폴리에스테르디올, 폴리에테르디올, 폴리카보네이트디올, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 1,3-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 시클로헥산디메탄올 등의 C2-10 알킬렌글리콜 등, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜 등의 폴리옥시 C2-4 알킬렌글리콜 등); 폴리올(글리세린, 디글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타

에리스리톨, 비스페놀 A의 알킬렌 옥사이드 부가체 등) 등을 들 수 있다.

- <79> 우레탄(메타)아크릴레이트를 제조하기 위해 (폴리)이소시아네이트 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 이소시아네이트류로서는, 분자 중에 적어도 하나 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 바람직하다.
- <80> 우레탄(메타)아크릴레이트를 제조하기 위해 사용되는 (폴리)이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 방향족 디이소시아네이트(톨릴렌디이소시아네이트, 페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트[비스(4-이소시아네이트-3-메틸페닐)메탄], 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 등); 지방족 디이소시아네이트(1,4-테트라메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,10-데카메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트 등); 지환족 디이소시아네이트(이소포론디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트 등의 지환족 디이소시아네이트 등); 폴리이소시아네이트의 변성체(다가 알코올에 대해 폴리이소시아네이트가 부가된 어덕트체, 이량체, 이소시아누레이트 고리를 갖는 삼량체, 알로파네이트 변성체, 우레아 변성 폴리이소시아네이트, 뷰렛 변성 폴리이소시아네이트) 등을 들 수 있다. 상기 어덕트체에 있어서의 다가 알코올에는, 셋 이상의 히드록실기를 갖는 저분자량 폴리올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 등의 트리올, 펜타에리스리톨 등 테트라올 등이 포함되고, 특히 톨릴렌디이소시아네이트나, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 2가의 이소시아네이트 화합물이 바람직하다.
- <81> 우레탄(메타)아크릴레이트를 제조하기 위해 히드록실기 함유 아크릴 화합물을 사용할 수 있다.
- <82> 히드록실기 함유 아크릴 화합물로서, 예를 들면, 히드록시알킬(메타)아크릴레이트류(2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 펜탄디올 모노(메타)아크릴레이트 등의 히드록시 C2-10 알킬(메타)아크릴레이트 등); 할로젠 함유 히드록시 C2-6 알킬(메타)아크릴레이트(3-클로로-2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등); 폴리알킬렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트(폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 등); 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트; 2-히드록시알킬(메타)아크릴로일포스페이트; 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트; 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <83> 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 제조하기 위해, 폴리올 화합물과 (폴리)이소시아네이트와 히드록실기 함유 (메타)아크릴레이트와 함께, 추가적으로 수산기 함유 폴리에스테르나 수산기 함유 폴리에테르를 사용할 수 있다.
- <84> 수산기 함유 폴리에스테르로서, 1종 또는 2종 이상의 다가 알코올과, 1종 또는 2종 이상의 다염기산 또는 1종 또는 2종 이상의 락톤류와의 반응에 의해 얻어지는 수산기 함유 폴리에스테르가 바람직하다. 이 반응에서 사용되는 다가 알코올로서는, 예를 들면 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등을 들 수 있고, 이들 다가 알코올은 단독으로 또는 2종 이상 조합해서 사용해도 된다.
- <85> 또한, 상기 반응에서 사용되는 다염기산으로서, 예를 들면 아디프산, 테레프탈산, 무수 프탈산, 트리멜리트산 등을 들 수 있다. 락톤류로서는,  $\beta$ -프로피오락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 등을 들 수 있다.
- <86> 수산기 함유 폴리에테르로서, 다가 알코올에 1종 또는 2종 이상의 알킬렌 옥사이드를 부가함으로써 얻어지는 수산기 함유 폴리에테르가 바람직하다. 이 반응에서 사용되는 다가 알코올은, 전술한 화합물과 동일하고, 예를 들면 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드를 들 수 있다.
- <87> <폴리에스테르(메타)아크릴레이트>
- <88> 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 폴리에스테르(메타)아크릴레이트는, 예를 들면 수산기 함유 폴리에스테르와 (메타)아크릴산을 반응시켜 얻을 수 있다.
- <89> 반응은, 통상 상압하에서, 50℃~150℃ 범위의 온도로, 1~8시간 정도 행해진다.
- <90> 이 반응에서 사용하는 수산기 함유 폴리에스테르로서 바람직한 것은, 1종 또는 2종 이상의 다가 알코올과, 1종 또는 2종 이상의 1염기산, 다염기산과의 에스테르반응에 의해 얻어지는 수산기 함유 폴리에스테르이다. 상기 다가 알코올로서는, 전술한 화합물과 동일한 것을 예시할 수 있다. 또한, 상기 반응에서 사용되는 1염기산으로서, 예를 들면 포름산, 초산, 부티르산, 안식향산 등을 들 수 있고, 다염기산으로서, 예를 들면 아디프산, 테

레프탈산, 무수 프탈산, 트리멜리트산 등을 들 수 있다.

<91> <폴리에테르(메타)아크릴레이트>

<92> 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 폴리에테르(메타)아크릴레이트는, 예를 들면, 수산기 함유 폴리에테르와 메타(아크릴)산을 반응시켜 얻을 수 있다.

<93> 반응은, 통상 상압하에서, 50℃~150℃ 범위의 온도로, 1~8시간 정도 행해진다.

<94> 이 반응에서 사용할 수 있는 수산기 함유 폴리에테르로서 바람직한 것은, 다가 알코올에 1종 또는 2종 이상의 알킬렌 옥사이드를 부가함으로써 얻어지는 수산기 함유 폴리에테르이다. 당해 반응에서 사용되는 다가 알코올로서는, 전술한 화합물과 동일한 것을 예시할 수 있다. 또한, 당해 반응에서 사용되는 알킬렌 옥사이드로서는, 예를 들면 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드를 들 수 있다.

<95> 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 폴리에테르(메타)아크릴레이트로서 바람직하게 사용되는 것은, 분자 중에 하나 이상의 수산기를 갖는 방향족 또는 지방족 알코올, 및 그의 알킬렌 옥사이드 부가체와 (메타)아크릴산을 반응시켜 얻어지는 (메타)아크릴레이트이고, 예를 들면 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌 옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

<96> <다관능성 모노머>

<97> 모노머(a3) 또는 올리고머(a4)를 구성하는 다관능성 모노머는, 예를 들면 다관능 (메타)아크릴레이트, 예를 들면, 2관능 (메타)아크릴레이트(에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 펜탄디올 디(메타)아크릴레이트 등의 (폴리옥시) C2-20 알킬렌글리콜의 디(메타)아크릴레이트; 비스옥시에틸렌화 비스페놀 A 디(메타)아크릴레이트, 비스옥시프로필렌화 비스페놀 A 디(메타)아크릴레이트, 글리세린 디(메타)아크릴레이트 등), 3관능 (메타)아크릴레이트(트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트(PETIA) 등), 4관능 (메타)아크릴레이트(테트라메틸올메탄 테트라(메타)아크릴레이트 등), 6관능 (메타)아크릴레이트(디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트(DPHA) 등) 등을 들 수 있다. 또한, 다관능성 모노머로서는, 전술의 히드록실기 또는 카르복실기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용해도 된다.

<98> 또한, 이들 다관능성 모노머는, 단독 또는 2종 이상 조합해서 사용해도 된다.

<99> 1.2 폴리올(B)

<100> 본 발명의 열경화 또는 활성 에너지선 경화 수지 조성물은, 추가적으로 폴리올(B)을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리올(B)은, 그와 같은 기를 가지면 특별히 한정되는 것은 아니나, 폴리올(B)로서 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 크실렌글리콜 등의 저분자량 디올, 예를 들면, 글리세린, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 등의 저분자량 트리올, 예를 들면, D-소르비톨, 크실리톨, D-만니톨, D-만니트 등의 수산기를 4개 이상 갖는 저분자량 폴리올, 예를 들면 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 아크릴폴리올, 에폭시폴리올, 천연유 폴리올, 실리콘폴리올, 불소폴리올, 폴리올레핀폴리올 등을 들 수 있다.

<101> 본 발명에서 사용되는 폴리올(B)로서는, 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머를 하나 이상 포함하는 (메타)아크릴 공중합체로서 수산기에 락톤 모노머를 부가시킨 (메타)아크릴 공중합체, 또는 3관능의 폴리에스테르폴리올

이 바람직하다.

- <102> 본 발명 수지 조성물의 전중량에 대해서, 폴리올(B)이 30~60 중량% 포함되는 것이 바람직하고, 35~50 중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하다.
- <103> 1.3 활성 에너지선 중합촉매(C)
- <104> 본 발명의 활성 에너지선 경화 수지 조성물은, 추가적으로 활성 에너지선 중합촉매(C)를 포함하는 것이 바람직하다.
- <105> 활성 에너지선 중합촉매(C)는, 일반적으로 사용되고 있는 자외선 양이온 중합촉매가 모두 사용 가능하고, 예를 들면 아릴디아조늄염, 디아릴요도늄염이나 VIa족 아릴로늄염(PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>와 같은 음이온을 갖는 아릴설포늄염)이나 철-아렌 착체, 설펜산에스테르, 실릴에테르-알루미늄 착체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 아릴설포늄염이 바람직하고, 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트염이 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 사용뿐 아니라, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 된다.
- <106> 또한, 활성 에너지선 중합촉매(C)는, 광중합개시제(방향족 케톤류, 모르폴린계 중합개시제, 포스핀계 중합개시제, 설피드계 중합개시제 등), 라디칼 중합개시제(예를 들면, 과산화 벤조일, 과산화 디-t-부틸 등의 과산화물, 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조계 화합물 등)를 함유하고 있어도 된다.
- <107> 방향족 케톤류로서는, 예를 들면 아세토페논 또는 프로피오페논계 중합개시제를 들 수 있고, 구체적으로는, 아세토페논디에틸케탈, 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질메틸케탈(예를 들면, 씨바 가이기사제: 이루가큐어 651), 1-히드록시-시클로헥실-페닐케톤(예를 들면, 씨바 가이기사제, 상품명 「이루가큐어 184」), 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시 디-2-메틸-1-프로판-1-온을 들 수 있다. 또한, 방향족 케톤류로서는, 벤조페논계 중합개시제(벤조페논, 4-페닐벤조페논 등), 벤조인계 중합개시제(벤조인, 벤조인 에틸에테르, 벤조인이소부틸에테르 등), 티옥산톤계 중합개시제(이소프로필티옥산톤, 디에틸티옥산톤 등), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 벤질 등을 들 수 있다.
- <108> 모르폴린계 중합개시제로서는, 예를 들면 2-메틸-2-모르폴리노(4-티오메틸페닐)프로판-1-온(예를 들면, 씨바 가이기사제: 이루가큐어 907)이나 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄(예를 들면 씨바 가이기사제, 상품명 「이루가큐어 369」) 등을 들 수 있다.
- <109> 포스핀계 중합개시제로서는, 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드(예를 들면, 씨바 가이기사제: 이루가큐어 1700; 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드/2-히드록시-2-메틸페닐프로판-1-온=25/75(중량%)) 등을 들 수 있다.
- <110> 설피드계 중합개시제로서는, 예를 들면 테트라메틸티우람모노설피드, 디페닐디설피드 등을 들 수 있다.
- <111> 이들 중합개시제는, 단독으로 또는 2종 이상 조합해서 사용할 수 있다.
- <112> 특히, 중합성 단량체 및/또는 올리고머(a1)에 대해서 지환식 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 사용하는 경우는, 빛 또는 열에 의해 양이온종을 발생시키는 양이온 중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 양이온 중합개시제로서는 설포늄염계, 요오도늄염계, 디아조늄염계, 아렌-이온 착체계 등의 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면 설포늄염계의 UVACURE 1590, UVACURE 1591(이상, 다이셀 UCB사제), DAICAT 11(다이셀 화학사제), CD-1011(사토머사제), SI-60L, SI-80L, SI-100L(이상, 산신 화학사제) 등; 요오도늄염계의 DAICAT 12(다이셀 화학사제), CD-1012(사토머사제); 디아조늄염계의 SP-150, SP-170(아사히 덴카 공업사제) 등을 들 수 있다. 또한, 트리페닐실라놀 등의 실라놀계의 양이온 촉매도 사용할 수 있다.
- <113> 또한, 활성 에너지선 중합촉매(C)로서, 산무수물을 사용하는 것도 가능하다. 산무수물로서는, 테트라히드로 무수프탈산, 메틸테트라히드로 무수프탈산, 메틸헥사히드로 무수프탈산, 헥사히드로 무수프탈산, 무수메틸하이믹산, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물 등의, 바람직하게는 분자 중에 지방족 고리 또는 방향족 고리를 1개 또는 2개 갖는 동시에, 산무수물기를 1개 또는 2개 갖는, 탄소원자수 4~25개, 바람직하게는 8~20개 정도의 산무수물이 바람직하다.
- <114> 이 경우, 산무수물로서는, 카르복실기(COOH기)를 갖는 화합물의 함유량이, 산무수물 경화제에 대해서, 0.5 중량% 이하(즉, 0~0.5 중량%)가 바람직하고, 0.4 중량% 이하(즉, 0~0.4 중량%)의 것을 사용하는 것이 더욱 바람직하

다. 또한 추가적으로, 산무수물로서 카르복실기(COOH기)를 갖는 화합물의 함유량이, 산무수물 경화제에 대해서 0.3 중량% 이하(즉, 0~0.3 중량%)가 바람직하고, 더욱이 0.25 중량% 이하(즉, 0~0.25 중량%)인 것이 바람직하다. 카르복실기 함유량이 일정량(예를 들면 0.5 중량%) 이상이면 결정화될 우려가 있기 때문이다.

<115> 또한, 활성 에너지선 중합촉매(C)로서의 산무수물의 배합량은, 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물의 에폭시기 1몰에 대해, 경화제 중의 산무수물기의 비를 0.3~0.7몰의 범위로 하는 것이 바람직하다. 0.3몰 미만에서는 경화성이 불충분하고, 0.7몰을 초과하면 미반응의 산무수물이 잔존하여, 유리전이온도의 저하가 될 우려가 있다. 보다 바람직하게는 0.4~0.6몰의 범위이다. 또한, 그 외, 페놀계 경화제 등도 사용할 수 있다.

<116> 본 발명 수지 조성물의 전중량에 대해서, 활성 에너지선 중합촉매(C)가 광중합개시제를 포함하는 경우, 광중합개시제의 첨가량(전량)은, 모노머 또는 올리고머(A) 100 중량부에 대해서, 1~20 중량부, 바람직하게는 2~15 중량부 정도, 더욱 바람직하게는 3~10 중량부 정도인 것이 바람직하다. 광중합개시제의 첨가량이 1 중량부 미만에서는, 피막의 경화성이 불충분해져 충분한 내마모성, 밀착성 및 내후성이 얻어지기 어렵다. 한편, 광중합개시제의 전첨가량이 20 중량부를 초과하면, 증량효과가 인정되지 않아 경제적이지 못한 동시에, 피막의 착색이나 미반응 개시제 석출의 우려도 있고, 또한 내후성도 저하하기 쉬워 경화물의 물성 저하를 초래하므로 바람직하지 않다.

<117> 1.4 레벨링제(D)

<118> 본 발명의 수지 조성물을 기재 등 위로 도포할 때, 이 기재 위로의 습윤성이 부족한 경우나, 형성된 상기 조성물층의 표면성이 나쁜 경우는, 이들을 개선하기 위해 상기 조성물 중에 각종 레벨링제(D)를 첨가하는 것이 가능하다. 레벨링제(D)의 종류로서는, 실리콘계, 불소계, 폴리에테르계, 아크릴산 공중합물계, 티타네이트계 등의 각종 화합물을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 특히 아크릴계 공중합물 또는 아크릴계 공중합용액을 사용하는 것이 바람직하다.

<119> 레벨링제(D)는, 상기 조성물을 자외선으로 경화시켜 얻어지는 본 발명의 배향막 위에 액정성 화합물층을 형성할 때의 이 액정성 화합물의 상기 배향막 위로의 습윤성이나, 이 액정성 화합물층의 배향에 영향을 주지 않을 정도로 첨가하는 것이 바람직하다.

<120> 이에, 본 발명의 수지 조성물의 전중량에 대해서, 레벨링제(D)가 3~9 중량% 포함되는 것이 바람직하고, 4~6 중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

<121> 1.5 용매

<122> 본 발명의 수지 조성물에 포함되어도 되는 용매는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면 메틸에틸케톤(MEK), 톨루엔, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용제, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 방향족 화합물, 이소프로필알코올(IPA), 메탄올, 에탄올 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로 사용해도, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다.

<123> 1.6 필러

<124> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 필러를 전혀 포함하지 않거나, 또는 30 중량%를 초과하여 포함하지 않는 것을 특징으로 한다. 필러를 일정량 이상 포함하면, 피막 경도는 높아지나 깨지기 쉬워져, 피막 표면으로의 충돌·충격의 영향을 받기 쉬워지고, 테이퍼 마모강도는 저하하기 때문이다. 그리고, 결과적으로, 필러를 일정 이상 포함하는 조성물은, 바닥재 보호재료와 같이 구두, 대차의 차륜, 모래·진애 등에 의해 작은 흠집이 반복되는 용도에는 적합하지 않은 것이 되기 때문이다.

<125> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에 포함되는 필러는 무기 필러여도 되고 유기 필러여도 된다.

<126> 무기 필러로서는, 황산칼슘, 규산칼슘, 클레이, 규조토, 그래파이트, 탈크, 흑연, 규사, 유리, 산화철, 알루미늄, 기타 금속 등을 들 수 있고, 그 형상은 분립상(粉粒狀), 평판상, 인편상(鱗片狀), 침상, 구상 또는 중공상 및 섬유상 등의 어느 것이어도 된다. 구체적으로는, 탄화규소, 질화규소, 실리카, 질화붕소, 질화알루미늄, 카본블랙 등의 분립상 충전제, 운모, 세리사이트, 파이로필라이트(pyrophyllite), 흑연 등의 평판상 또는 인편상 충전제, 시라스 벌룬(Shirasu balloon), 금속 벌룬, 유리 벌룬, 경석(輕石) 등의 중공상 충전제, 유리섬유, 탄소섬유, 그래파이트 섬유, 위스커(whisker), 금속 섬유, 실리콘 카바이드 섬유, 석면, 규화석 등의 광물 섬유 등을 들 수 있다. 이들 무기 필러의 표면은, 스테아르산, 올레산, 팔미트산 또는 그들의 금속염, 파라핀왁스,

폴리에틸렌왁스 또는 그들의 변성물, 유기 실란, 유기 보란, 유기 티타네이트 등을 사용해서 표면처리를 실시한 것을 사용할 수 있고, 표면처리를 실시한 무기 필러를 사용하면, 수지 조성물 중에서 필러가 잘 혼합되므로 바람직하다.

<127> 이들 무기 필러의 형상은 특별히 제한되지 않으나, 실질적으로 구상 또는 타원상인 것이 바람직하다. 또한, 광산란법에 의해 측정된 무기 필러의 입경은 0.01~300  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.05~100  $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하며, 0.1~10  $\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다.

<128> 무기 필러는, 수지 조성물에 대해 30 중량%를 초과하여 포함하는 경우는 없어, 20 중량% 이상 포함하지 않는 것이 바람직하고, 10 중량% 이상 포함하지 않는 것이 더욱 바람직하며, 전혀 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.

<129> 유기 필러로서는, 예를 들면, 아크릴계 단량체(아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 등), 스티렌계 단량체(스티렌, 알킬 치환스티렌 등), 가교성 단량체(디비닐벤젠, 디비닐설폰, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메틸아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라메틸아크릴레이트 등)와의 공중합체; 펠라민계 수지; 벤조구아나민계 수지; 페놀계 수지; 실리콘계 수지 등을 들 수 있다. 이들은 부가 중합법으로 얻은 것이어도 되고, 중축합이나 중부가반응으로 얻은 것이어도 된다. 필러를 구성하는 유기 폴리머는 비가교 타입이어도 되고 가교 타입이어도 되나, 내열성 측면에서 가교 타입인 것이 바람직하다. 유기 폴리머를 미립자화하는 방법도 제한되지 않으나, 유화 중합이나 현탁 중합 등의 방법을 사용하여, 중합시에 직접 미립자화하는 방법이 바람직하다. 이들 중합방법을 채용하는 경우는, 자기 유화성을 부여할 수 있는 특수 구조의 극성 모노머를 소량 공중합하는 수단을 채용해도 된다.

<130> 이들 유기 필러의 형상은 특별히 제한되지 않으나, 실질적으로 구상 또는 타원상인 것이 바람직하다. 또한, 광산란법에 의해 측정된 유기 필러의 입경은 0.01~300  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.05~100  $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하며, 0.1~10  $\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다.

<131> 유기 필러는, 수지 조성물에 대해 30 중량%를 초과하여 포함하는 경우는 없어, 20 중량% 이상 포함하지 않는 것이 바람직하고, 10 중량% 이상 포함하지 않는 것이 더욱 바람직하며, 전혀 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.

<132> 1.7 기타 첨가제

<133> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 각종 첨가제(중합금지제, 소포제, 도포성 개량제, 증점제, 활제, 안정제(산화방지제, 활성 에너지선 흡수제, 활성 에너지선 안정제, 열안정제 등), 대전방지제, 안료, 충전제, 안티블로킹제 등)를 포함하고 있어도 된다.

<134> <중합금지제>

<135> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에 포함되어도 되는 중합금지제는, 특별히 한정되지 않고, 공지 중합금지제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸에테르, 모노-tert-부틸히드로퀴논, 카테콜, p-tert-부틸카테콜, p-메톡시페놀, p-tert-부틸카테콜, 2,6-디-tert-부틸-m-크레졸, 피로갈롤,  $\beta$ -나프톨 등의 페놀류, 벤조퀴논, 2,5-디페닐-p-벤조퀴논, p-톨루퀴논, p-크실로퀴논 등의 퀴논류; 니트로벤젠, m-디니트로벤젠, 2-메틸-2-니트로소프로판,  $\alpha$ -페닐-tert-부틸니트론, 5,5-디메틸-1-피롤린-1-옥시드 등의 니트로 화합물 또는 니트로소 화합물; 클로라닐-아민, 디페닐아민, 디페닐피크릴히드라진, 페놀- $\alpha$ -나프틸아민, 피리딘, 페노티아진 등의 아민류; 디티오벤조일설피드, 디벤질테트라설피드 등의 설피드류 등을 들 수 있다.

<136> 이들 중합금지제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 중합금지제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수지 조성물 100 중량부에 대해 0.1~10 중량부의 범위가 바람직하다.

<137> <소포제>

<138> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에 포함되어도 되는 소포제는, 특별히 한정되지 않고, 공지 소포제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 실리콘계 화합물, 비실리콘계 화합물 중 어느 것이어도 되고, 실리콘계 화합물로서는, 예를 들면 폴리실록산 공중합물 등을 들 수 있다. 또한, 비실리콘계 화합물로서는, 지방산 에스테르계 화합물, 우레아 수지계 화합물, HLB가 하나 이상, 4 미만인 파라핀계 화합물, 폴리옥시알킬렌글리콜계 화합물, 아크릴에스테르 공중합물, 에스테르계 중합물, 에테르계 중합물, 미네랄오일의 유화 타입,

폴리실록산 어덕트, 불소계 화합물, 비닐계 중합물, 아세틸렌알코올, 아크릴계 폴리머, 특수 비닐계 폴리머, 에틸렌글리콜, 고급 알코올(옥틸알코올, 시클로헥산을 등) 등을 들 수 있다.

- <139> 이들 소포제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 소포제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~5 중량부의 범위가 바람직하다.
- <140> <도포성 개량제>
- <141> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 도포성 개량제는, 특별히 한정되지 않고, 공지 도포성 개량제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 지환식 에폭시 희석제(셀록사이드 3000(다이셀 화학공업(주)제)) 등을 들 수 있다.
- <142> 이들 도포성 개량제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 도포성 개량제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~10 중량부의 범위가 바람직하다.
- <143> <증점제>
- <144> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 증점제는, 특별히 한정되지 않고, 공지 증점제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화칼륨, 수산화칼륨, 산화아연 등을 들 수 있다. 또한, 이소시아네이트계 증점제도 경우에 따라 사용할 수 있다.
- <145> 이들 증점제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 증점제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~5 중량부의 범위가 바람직하다.
- <146> <활제>
- <147> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 활제는, 특별히 한정되지 않고, 공지 활제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 실란 화합물, 폴리올레핀계 왁스, 지방산 아마이드(라우릴산 아마이드, 스테아르산 아마이드, 올레산 아마이드, 베헨산 아마이드, 에루카산 아마이드 등) 등을 들 수 있다.
- <148> 이들 활제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 활제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~3 중량부의 범위가 바람직하다.
- <149> <산화방지제>
- <150> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 산화방지제는, 특별히 한정되지 않고, 공지 산화방지제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 6-에톡시-1-페닐-2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, 6-에톡시-1-옥틸-2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, 6-에톡시-1-페닐-2,2,4-트리메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린, 6-에톡시-1-옥틸-2,2,4-트리메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린, 시클로헥산산 니켈, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2-에틸헥산, 2-메틸-4-메톡시-디페닐아민, 1-메틸-2-페닐인돌 등을 들 수 있다.
- <151> 이들 산화방지제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 산화방지제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~3 중량부의 범위가 바람직하다.
- <152> <활성 에너지선 흡수제·활성 에너지선 안정제>
- <153> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 안정제는, 활성 에너지선 흡수제나 활성 에너지선 안정제를 사용할 수 있다.
- <154> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 활성 에너지선 흡수제는 특별히 한정되지 않고, 조성물에 균일하게 용해되며, 또한 필요한 내후성을 부여할 수 있는 것이면 사용할 수 있다. 특히, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 살리실산 페닐계, 안식향산 페닐계로부터 유도된 화합물로, 그 최대 흡수파장이 240~380 nm의 범위에 있는 활성 에너지선 흡수제가 바람직하고, 특히 벤조페논계, 벤조트리아졸계의 활성 에너지선 흡수제가 바람직하며, 또한 이 상기 2종을 조합해서 사용하는 것이 가장 바람직하다. 활성 에너지선 흡수제로서는, 예를 들면 2-히드록시벤조페논, 5-클로로-2-히드록시벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥틸옥시벤조페논, 4-도데실옥시-2-히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-옥타데실옥시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논페닐살리실레이트,

p-tert-부틸페닐살리실레이트, p-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐살리실레이트, 3-히드록시페닐벤조에이트, 페닐렌-1,3-디벤조에이트, 2-(2-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-4-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과 글리시딜알킬(C12-C13)에테르와의 반응 생성물 등을 들 수 있으나, 이들 중 벤조페논계의 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 및 2,4-디히드록시벤조페논, 벤조트리아졸계의 2-(2-히드록시-tert-부틸페닐)벤조트리아졸이 특히 바람직하고, 이들은 2종 이상을 조합해서 사용하는 것이 보다 바람직하다.

<155> 활성 에너지선 흡수제의 첨가량(전량)은, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 2~30 중량부인 것이 바람직하고, 5~15 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 활성 에너지선 흡수제의 첨가량이 2 중량부 미만에서는, 피막의 경화성이 불충분해져 충분한 내마모성, 밀착성 및 내후성이 얻어지기 어렵다. 한편, 활성 에너지선 흡수제의 전 첨가량이 30 중량부를 초과하면 피막의 착색을 초래하기 쉽고, 내후성도 저하하기 쉽다.

<156> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 활성 에너지선 안정제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-헵타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-헵틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-헵틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥톡시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-노닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-데카닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-도데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트 등을 들 수 있으나, 이들 중 비스(1-옥톡시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트가 바람직하다.

<157> 활성 에너지선 안정제의 첨가량(전량)은, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~5 중량부인 것이 바람직하고, 0.5~2 중량부인 것이 더욱 바람직하다.

<158> 활성 에너지선 안정제의 첨가량이 0.1 중량부 미만에서는, 경화 피막의 내후성 및 내구성이 불충분해지기 쉽고, 5 중량부를 초과하면 피막 자신의 경화가 불충분해져, 경화 피막의 강인성, 내열성, 내마모성이 저하하기 쉽다.

<159> <열안정제>

<160> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 열안정제는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 열안정제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 힌더드페놀, 히드로퀴논, 티오에테르, 포스파이트류 및 이들의 치환체 등을 들 수 있다.

<161> 이들 열안정제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 열안정제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~3 중량부의 범위가 바람직하다.

<162> <대전방지제>

<163> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 대전방지제는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 대전방지제를 사용할 수 있다. 구체적으로는 산화주석, 산화주석·산화안티몬 복합산화물, 산화주석·산화인듐 복합산화물 등의 금속산화물이나 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.

<164> 이들 대전방지제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 대전방지제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수치 조성물 100 중량부에 대해서 10~30 중량부의 범위가 바람직하다.

<165> <안료>

<166> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물에 포함되어도 되는 안료는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 안료를 사용할 수 있다. 구체적으로는 티탄백, 아연화, 카본블랙, 철흑, 벵갈라, 크롬버밀리언, 군청, 코발트블루, 황연, 티탄옐로우 등의 무기 안료, 프탈로시아닌 블루, 인단트렌 블루, 이소인돌리논 옐로우, 벤지딘 옐로우, 퀴나크리돈 레드, 폴리야조 레드, 페릴렌 레드, 아닐린 블랙 등의 유기 안료(염료도 포함한다), 또는, 알루미늄, 붕소 등의 인편상 박편으로 되는 금속 안료, 이산화티탄 피복 운모, 염기성 탄산납 등의 인편상

박편으로 되는 진주광택 안료(필 안료) 등을 들 수 있다.

- <167> 이들 안료는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 안료의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수지 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~25 중량부의 범위가 바람직하다.
- <168> <안티블로킹제>
- <169> 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에 포함되어도 되는 안티블로킹제는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 안티블로킹제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 유기계의 안티블로킹제(폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸실릴세스퀴옥산(실리콘), 폴리아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 벤조구아나민·포름알데히드 수지, 페놀 수지 등); 무기계의 안티블로킹제(탄산칼슘, 질산칼슘, 황산바륨, 인산칼슘, 실리카, 클레이, 탈크, 마이카 등) 등을 들 수 있다. 안티블로킹제의 미세형상은, 어느 형상이어도 되고, 구상, 각상, 주상(柱狀), 침상, 판상, 부정형상 등 임의의 형상으로 할 수 있다.
- <170> 이들 안티블로킹제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 안티블로킹제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 수지 조성물 100 중량부에 대해서 0.1~3 중량부의 범위가 바람직하다.
- <171> <계면활성제>
- <172> 공지의 충전제, 소포제 등을 사용함으로써, 조성물의 미소 오목부로의 충전성, 경화 도막의 표면 평활성, 조성물의 소포성 및 표면장력 등을 조절할 수 있다. 그 이외의 방법으로서, 디메틸실록산 골격을 갖는 실리콘계 계면활성제 또는 탄화수소계 계면활성제의 소수기를 불소원자로 일부 또는 전부를 치환한 불소계의 계면활성제를 첨가제로서, 본 발명의 열경화성 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에 포함되어도 된다.
- <173> 디메틸실록산 골격을 갖는 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 BYK 333(빅케미사제)을, 탄화수소계 계면활성제의 소수기를 불소원자로 일부 또는 전부를 치환한 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면 FC-430(스미토모 3M사제)을 들 수 있다.
- <174> 이들 계면활성제는, 1종만을 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 계면활성제의 첨가량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 모노머(A)와 폴리올(B)의 합계량 100 중량부에 대해서 0.05~5 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~2 중량부의 범위가 바람직하다. 계면활성제의 배합량이 0.05 중량부보다 적은 경우, 미소 오목부로의 충전성, 표면 평활성, 또한 조성물의 소포성에 문제를 발생시키기 쉬워지는 한편, 배합량이 5 중량부보다 많은 경우, 표면장력 저하에 기인하여 조성물 도포시의 크레이터, 폴로팅, 오렌지필, 피쉬아이 등을 발생시키기 쉬워지고, 또한, 조성물의 소포성 등의 문제도 발생하기 쉬워져, 중량효과가 인정되지 않는 동시에 경제적이지 못하며, 경화물의 물성 저하를 초래하므로, 상기 범위가 바람직하다.
- <175> 1.6 용도
- <176> 본 발명의 수지는, 바닥재에 도포되어 경화시킴으로써, 바닥재 보수용 또는 바닥재 보호용으로 사용되는 바닥재 보수용(보호용) 수지 조성물로서 사용할 수 있다.
- <177> 또한, 본 발명의 수지는, 자동차 외장부품의 기재인 필름 등에 도포되어 경화시킴으로써, 자동차 외장부품용 또는 자동차 내장부품용 수지 조성물로서 사용할 수 있다.
- <178> 또한, 본 발명의 수지는, 기재나 바닥재 등에 직접 도포하여 경화해도 되고, 후술하는 바와 같은 필름의 형태로 사용되어도 된다.
- <179> 2 본 발명의 필름
- <180> 본 발명의 제2 태양은, 열가소성 수지의 기재의 층과, 본 발명의 제1 태양의 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 경화시킨 수지 조성물의 층을 포함하는 필름이다.
- <181> 2.1 기재
- <182> 열가소성 수지의 기재는, 그와 같은 수지라면 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면 염화비닐 필름, 아크릴 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리비닐알코올 필름, 초산셀룰로오스 필름 등이 사용된다. 이들 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름이나 열가소성 폴리에스테르 필름은, 투명도가 높고 기계적 강도가 우수하며, 두께에 선택성을 가지므로, 기재로서 바람직하게 사용된다.
- <183> 또한, 기재의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 그러나 필름이 너무 얇으면 필름을 바닥재에 첩착할 때 주

름을 발생시켜 변형되기 쉬워지므로 시공이 곤란해지는 한편, 너무 두꺼우면 바닥재에 단차(段差)를 발생시켜 버린다. 따라서, 본 발명에서 사용되는 기재는 50~300  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 75~125  $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.

<184> 기재의 표면에, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 도포한 후, 활성 에너지선 조사함으로써 얻어지는 활성 에너지선 경화 수지 피막의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 그러나, 너무 얇으면 충분한 강도를 갖는 경화 피막이 얻어지지 않는 한편, 너무 두꺼우면 가공성이나 투명성이 저하하여, 필름의 휨이 발생한다. 따라서, 일반적으로는, 활성 에너지선 경화 수지 피막의 두께는 2~30  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 3~25  $\mu\text{m}$ 이면 더욱 바람직하다.

<185> 2.2 접착제층

<186> 기재의 이면에는, 바닥재로의 첩착을 위해, 사전에 점착성 접착제를 도포하여 접착제층을 형성할 수 있다. 접착제층의 성분은, 소정의 점착력을 갖고 있으면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 용매희석 타입의 아크릴계 공중합체를 주성분으로 하고, 희석제로서는 초산에틸, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 물 등이 선택된다.

<187> 본 발명의 필름에 있어서 접착제층의 인장강도는 특별히 한정되는 것은 아니나, 인장강도가 너무 작으면 청소기 등으로 즉시 박리되어 버리는 한편, 당해 강도가 너무 크면 바닥재로부터의 박리가 곤란해져 버린다. 이에, 일반적으로는, 접착제층의 인장강도는 4.0~14.0 N/25 mm가 바람직하고, 10.0~14.0 N/25 mm가 더욱 바람직하다.

<188> 또한, 접착제층은, 기재 및 활성 에너지선 경화성 수지에 의한 색이나 광택을 저해하지 않도록, 무색 투명인 것이 바람직하다.

<189> 기재의 이면에 형성되는 접착제층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 그러나, 접착제층의 두께가 너무 두꺼우면, 필요 이상으로 점착력이 증가하여, 그 박리성이 나빠져 보수작업의 방해가 되는 한편, 너무 얇으면, 점착력이 감소해 버린다. 따라서, 일반적으로는, 접착제층의 두께는 20~60  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 25~35  $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.

<190> 접착제층으로서, 상기 본 발명 보호시트의 이면에 시판의 양면 테이프를 첩착해 두는 것도 가능하다. 이 양면 테이프는 기재로서 폴리에스테르 필름을 사용하고, 그 양면에 아크릴계 접착제를 갖는 것으로, 투명성이 우수하므로 접합부분이 눈에 띄지 않고, 점착력이나 재박리성에 있어서도 상기 접착제층에 필적하는 것을, 적절히 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<191> 또한, 본 발명 필름의 보존의 관점에서 접착제층의 표면에, 방오제를 도포해도 된다. 접착제층을 형성하는 접착제 성분은 필연적으로 진에 등이 들러붙기 쉬우므로, 그 표면에 불소계 용제(예를 들면 퍼플루오로카본, 히드로플루오로카본, 히드로플루오로에테르) 등을 코팅하는 것이 바람직하다.

<192> 2.3 본 발명 필름의 제조방법

<193> 본 발명의 필름은, 열가소성 수지 기재의 표리 어느 한쪽 면에, 제1 태양의 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 도포함으로써 도막을 형성하고, 이어서, 가열 또는 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선 등의 활성 에너지를 조사함으로써 상기 도막을 경화시켜, 표면에 활성 에너지선 경화 수지막을 형성하여 제조된다. 예를 들면, 자외선을 사용하여 경화되는 경우, 자외선을 조사하는 UV 램프로서, 고압 수은램프, 금속 할라이드 램프 등을 사용할 수 있다. 램프로부터 발생하는 휘선에 대해서는, 400 nm보다도 단파장이면 특별히 제한되지 않으나, 광개시제의 흡수 파장영역에 강한 휘선이 있는 UV 램프를 사용하면, 보다 효과적으로 경화시킬 수 있다. 또한, 경화시의 분위기는 공기하여도, 질소나 아르곤 등의 불활성 분위기하여도 되며, 각종 산소농도로 경화시킬 수 있다.

<194> 또한, 임의로, 공지의 방법으로, 기재의 이면에 미점착성 접착제층을 형성하거나, 또는, 박리지 부착 양면 테이프를 첩착시키는 것도 가능하다.

<195> 3 본 발명의 물품 보호 보수방법

<196> 본 발명의 제3 태양은 물품을 보호 또는 보수하는 방법(보호 보수방법)에 관한 것이다. 구체적으로는, 보호 또는 보수의 대상이 되는 물품의 일부(예를 들면 표면)에 제1 태양의 열경화성 수지 조성물 또는 열성 에너지선 경화성 수지 조성물을 도포함으로써 도막을 형성하고, 이어서, 가열 또는 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선 등의 활성 에너지를 조사함으로써 상기 도막을 경화시켜, 표면에 활성 에너지선 경화 수지막을 형성함으로써, 당해 물품을 보호 또는 보수할 수 있다.

<197> 보호 또는 보수의 대상이 되는 물품은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 바닥재 등의 건재(建材) 등의

기재가 그 대상물품이 될 수 있다.

3.1 바닥재의 보호 보수방법

바닥재 보호 보수방법은, 바닥재에 제1 태양의 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 도포함으로써 행해진다. 또한, 본 발명의 바닥재 보호 보수방법은, 바닥재에 본 발명의 필름을 첩착시킴으로써 행해진다. 필름을 첩착할 때, 계면활성제 수용액을 상기 바닥재에 분무 또는 도포함으로써, 당해 필름의 위치결정이나 수정작업이 용이해지므로 바람직하다. 또한, 필름을 첩착할 때, 스퀴지 등으로, 바닥재와 필름 사이에 잔존하는 공기나 수분의 제거를 행함으로써 균일한 첩착면을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 필름끼리를 연결하는 부분 등에 쓰레기, 먼지, 수분이나 유분 등이 부착되어, 미관을 손상시키는 것을 미연에 방지하기 위해, 필름끼리의 이음매에, 추가적으로 방오제를 도포해 두는 것이 바람직하다.

또한, 보호 보수하는 바닥재에, 이미 수지 등의 피막이 부착되어 있는 경우에는, 이들을 박리 또는 연삭으로 제거한 후에, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 도포하거나, 또는 본 발명의 필름을 첩착시키는 것이 바람직하다.

4 자동차 부품의 제조방법

본 발명의 수지 조성물을 사용한 자동차 부품의 제조방법은, 예를 들면 다음과 같이 행해진다.

먼저, 사전에 은색층 등의 도막이 입혀진 필름(아크릴 필름 등)을 준비하고, 이 필름에 제1 태양의 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 도포하여, 당해 수지 조성물을 경화시킨다. 수지 조성물의 경화 후에, 필름을 진공 성형에 의해 용기 형상으로 형성한다. 그 후, 용기 형상이 된 필름을 금형에 삽입하여 사출 성형에 의해 두꺼운 것으로 하는 인서트 성형을 행한다. 이와 같이 하여, 본 발명의 수지 조성물을 사용한 자동차 부품이 제조된다.

또한, 사전에 은색층 등의 도막이 입혀진 필름 대신에, 도막이 입혀지지 않은 필름을 사용하고, 제1 태양의 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 도포하여, 당해 수지 조성물을 경화시킨 후에, 은색층 등을 라미네이트로 덧붙이는 것도 가능하다. 덧붙인 후의 공정은 상기 방법과 동일하다.

당해 제조방법으로 제조되는 자동차 부품은, 자동차 외장부품(도어 미러, 엠블럼, 사이드 몰딩, 라이트박스, 도어 몰딩, 그릴, 가니쉬 등)과 자동차 내장부품(미터 패널, 센터 콘솔, 글로브 박스 등)을 포함한다.

제1 태양의 열경화성 수지 조성물 또는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은 신장성이 풍부하므로, 당해 수지를 기재에 부착한 후, 진공 성형으로 편칭해도, 수지에 균열이나 주름 등의 결함이 발생하지 않아, 매우 고품질의 자동차 부품을 제공할 수 있다.

**실시예**

이하, 합성예와 실시예 등에 의해 본 발명을 추가적으로 설명하나, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[합성예 1] 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 1

모노머(a1)로서, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「셀록사이드 2021P」)를 28.4 중량부, 폴리올(B)로서, 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머를 하나 이상 포함하는 (메타)아크릴 공중합체로, 수산기에 락톤 모노머를 부가시킨 (메타)아크릴 공중합체(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「프락셀 EPA 5860」)를 66.8 중량부, 활성 에너지선 중합촉매(C)로서, 트리아릴설포늄헥사플루오로포스페이트염(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Uvacure 1590」)을 4.4 중량부, 및 레벨링제(D)로서, BYK CHEMIE사제 BYK-361N을 0.4 중량부, 용제로서 메틸에틸케톤 46.6 중량부를 온도 60℃에서 1시간 교반 혼합하여, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 1을 제작하였다.

[합성예 2] 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 2

모노머(a1)로서, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「셀록사이드 2021P」)를 50 중량부, 폴리올(B)로서, 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머를 하나 이상 포함하는 (메타)아크릴 공중합체로, 수산기에 락톤 모노머를 부가시킨 (메타)아크릴 공중합체(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「프락셀 EPA 5860」)를 50 중량부, 활성 에너지선 중합촉매(C)로서, 트리아릴설포늄헥사플루오로포스페이트염(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Uvacure 1590」)을 4.8 중량부, 및 레벨링제(D)로서, BYK

CHEMIE사제 BYK-361N을 0.4 중량부, 용제로서 메틸에틸케톤 100 중량부를 온도 60℃에서 1시간 교반 혼합하여, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 2를 제작하였다.

<213> [합성에 3] 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 3

<214> 모노머(a1)로서, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「셀록사이드 2021P」)를 60 중량부, 폴리올(B)로서, 3관능의 폴리에스테르 폴리올(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「프락셀 PCL 308」)을 36.5 중량부, 활성 에너지선 중합촉매(C)로서, 트리아릴설포늄헥사플루오로포스페이트염(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Uvacure 1590」)을 3 중량부, 및 레벨링제(D)로서, BYK CHEMIE사제 BYK-361N을 0.5 중량부, 용제로서 메틸에틸케톤 100 중량부를 온도 60℃에서 1시간 교반 혼합하여, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 3을 제작하였다.

<215> [합성에 4] 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 4

<216> 모노머(a1)로서, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「셀록사이드 2021P」)를 38.8 중량부, 폴리올(B)로서, 3관능의 폴리에스테르 폴리올(다이셀 화학공업(주)제, 상품명 「프락셀 PCL 308」)을 54.7 중량부, 활성 에너지선 중합촉매(C)로서, 트리아릴설포늄헥사플루오로포스페이트염(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Uvacure 1590」)을 6 중량부, 및 레벨링제(D)로서, BYK CHEMIE사제 BYK-361N을 0.5 중량부, 용제로서 메틸에틸케톤 100 중량부를 온도 60℃에서 1시간 교반 혼합하여, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 4를 제작하였다.

<217> [실시에 1]

<218> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 1을 메틸에틸케톤으로 희석하고, 고형분 40 중량%가 되도록 조정하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다. 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 마그네틱 스티어로 충분히 교반하여 코팅액을 조제하였다. 이 코트 코팅액을, 편면 이접착 코트 PET 필름[데이진 듀폰 필름(주)제, 상품명 「HS 74」(두께: 100 μm)]에 메이어 바를 사용하여 하기의 조건으로 탁상 코팅하였다.

<219> 방법: 메이어 바에 의한 탁상 도포

<220> 번수: #48(WET 48 g/m<sup>2</sup> 상당)

<221> 코팅액 농도: 고형분≒40 중량%

<222> 도포량: 약 20 g/m<sup>2</sup>

<223> 코팅 후, 열풍 건조기를 사용하여 100℃에서 1분간 건조 후, 하기의 조건으로 자외선을 조사하여, 수지막을 형성하였다.

<224> 장치: 퓨전 재팬 주식회사제 탁상형 UV 조사장치

<225> UV 강도: 120 W/cm

<226> 조사속도: 15 m/분

<227> 조사횟수: 3회

<228> 이와 같이 하여 얻어진 수지막을 갖는 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성 및 전광선 투과율·헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.

<229> 테이버 마모강도

<230> 테이버 마모강도는 JIS K5400에 준거하여 측정하였다. 구체적으로는, 수지막이 마모에 의해 모두 박리되어, PET 필름에까지 마모되기 시작한 시점을 마모 종점으로 하였다. 그때의 토탈 회전수를 테이버 마모강도로 하였다. 평가 조건은 이하와 같이 행하였다.

<231> 장치: (주)야스다 세이키 제작소 Taber ABRASER

<232> 마모륜: CS-0+S-42(성긴 종이)×2

<233> 하중: 500 gf

<234> 회전속도: 60 rpm

- <235> 배큐업 거리: 3 mm
- <236> 비고: 500 회전마다 마모를 신품으로 교환
- <237> 측정환경: 23℃ 50% RH
- <238> 시험에 사용하는 샘플은 23℃×50% RH의 항온 항습기로 24시간 조습(調濕)한 것을 사용하였다.
- <239> 신장성(과단 신도%)
- <240> 신장성은 JIS K7113에 준거하여 측정하였다. 평가조건은 이하와 같이 행하였다.
- <241> 장치: ORIENTEC(주)제 만능 인장시험기 RTC-1210A
- <242> 인장속도: 300 mm/min
- <243> 척간 거리: 50 mm
- <244> 로드 셀: 500N-100%
- <245> N수: N=3
- <246> 시험에 사용하는 샘플은 23℃×50% RH의 항온 항습기로 24시간 조습한 것을 사용하였다.
- <247> 연필경도
- <248> 연필경도는 JIS K5400에 준거하고, SURFACE PROPERTY TESTER HEIDON-14D의 장치를 사용하여 평가하였다. 미쓰비시 연필 주식회사제의 연필경도 시험용 연필을 사용하고, 45도법·하중 1 kgf·세게 긁음 거리 50 mm 이상으로 평가를 행하였다. 평가의 판단은 외관 관찰로 행하고, 수지막 표면에 흠집이 확인된 것은 NG로 하였다.
- <249> 구체적으로는, 어느 경도의 연필로 먼저 평가를 행하고, 흠집이 생기지 않은 경우 하나 위의 경도의 연필로 평가를 행한다는 작업을 반복하여, 흠집이 확인되면 그 하나 아래의 경도로 재평가하였다. 또한, 흠집이 확인되지 않았다면 재차 1단계 위의 경도의 연필을 사용하고, 2회 이상의 재현성이 확인된 경우, 흠집이 생기지 않는 가장 단단한 연필의 경도를 그 수지막의 연필경도로 하였다. 평가결과는 연필심의 경도로 표시한다.
- <250> 또한, 시험에 사용하는 필름은 23℃×50% RH의 항온 항습기로 24시간 조습한 것을 사용하였다.
- <251> 그 결과, 실시예 1의 필름의 연필경도는 「<H」였다.
- <252> 내스틸울성
- <253> 내스틸울성은, JIS에 준거하여 평가하였다. 스틸울 #0000을 사용하고, 하중 200 gf로 20 왕복시켜 수지막의 표면을 문질렀을 때 흠집이 생긴 정도를 외관에 의해 관능 평가하였다.
- <254> 판단기준은 이하와 같이 하였다.
- <255> 흠집 없음: 수지막의 표면에 흠집이 확인되지 않음
- <256> 흠집 적음: 수지막의 표면에 조금 흠집이 있음
- <257> 흠집 많음: 수지막의 표면에 다량의 흠집이 있음
- <258> 또한, 시험에 사용하는 필름은 23℃×50% RH의 항온 항습기로 24시간 조습한 것을 사용하였다.
- <259> 전광선 투과율·헤이즈(HAZE)
- <260> 전광선 투과율 및 헤이즈를 하기의 평가조건으로 측정하였다.
- <261> 장치: 일본 분광 A-300형
- <262> N수: N=5
- <263> 측정조건: 23℃·50% RH
- <264> [실시예 2]
- <265> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 1과 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 90:10이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용

활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

- <266> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <267> [실시예 3]
- <268> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 1과 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 80:20이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <269> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <270> [실시예 4]
- <271> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 2를 메틸에틸케톤으로 희석하고, 고형분 40 중량%가 되도록 조정하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <272> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <273> [실시예 5]
- <274> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 2와 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 90:10이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <275> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <276> [실시예 6]
- <277> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 3을 메틸에틸케톤으로 희석하고, 고형분 40 중량%가 되도록 조정하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <278> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <279> [실시예 7]
- <280> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 3과 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 90:10이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <281> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <282> [실시예 8]
- <283> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 4를 메틸에틸케톤으로 희석하고, 고형분 40 중량%가 되도록 조정하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <284> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.

- <285> [실시에 9]
- <286> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 4와 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 90:10이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <287> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <288> [비교예 1]
- <289> 활성 에너지선 경화성 수지 조성물 1과 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 60:40이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <290> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <291> [비교예 2]
- <292> 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「DPHA-B」)를 메틸에틸케톤으로 희석하고, 고형분 40 중량%가 되도록 조정하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <293> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <294> [비교예 3]
- <295> 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「DPHA-B」)와 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 90:10이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <296> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <297> [비교예 4]
- <298> 펜타에리스리톨트리아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「PETIA」)를 메틸에틸케톤으로 희석하고, 고형분이 40 중량%가 되도록 조정하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <299> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <300> [비교예 5]
- <301> 펜타에리스리톨트리아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「PETIA」)와 에톡시화 페닐아크릴레이트(다이셀·사이텍(주)제, 상품명 「Ebecry 1114」)의 고형분 중량비가 90:10이고, 전체 고형분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여, 코팅용 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <302> 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을 실시예 1과 동일하게 필름에 도포하여, 수지막을 갖는 필름을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게, 당해 필름에 대해서, 테이버 마모강도, 신장성, 연필경도, 내스틸울성, 전광선 투과율 및 헤이즈(HAZE)의 물성을 평가하였다.
- <303> 이와 같이 하여 얻어진, 실시예 1~9 및 비교예 1~5의 물성 평가는 표 1에 기재된 바와 같았다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6
테이버 마모강도 (회전)	2350	2500	2750	2200	2450	2100
신장성 (파단 신도(%))	180	185	160	140	125	160
연필경도	F	H	H	F	F	H
내스틸울	흠집 많음	흠집 많음	흠집 적음	흠집 많음	흠집 적음	흠집 적음
전광선 투과율	91.5	92.0	92.2	90.8	91.2	92.1
HAZE	2.0	2.2	2.0	1.9	2.0	2.2

<304>

	실시에 7	실시에 8	실시에 9
테이버 마모강도 (rpm)	2400	2150	2400
신장성 (파단 신도(%))	140	170	145
연필경도	H	H	H
내스틸울	흠집 적음	흠집 적음	흠집 적음
전광선 투과율	90.8	91.3	90.9
HAZE	2.1	1.9	2.0

<305>

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
테이버 마모강도 (rpm)	1700	1750	1700	1650	1650
신장성 (파단 신도(%))	40	5	7	5	8
연필경도	H	7H	6H	7H	6H
내스틸울	흠집 적음	흠집 없음	흠집 없음	흠집 없음	흠집 없음
전광선 투과율	91.7	91.5	92.0	91.3	90.8
HAZE	2.0	1.9	2.2	2.1	2.0

<306>

**산업상 이용 가능성**

<307>

본 발명의 활용법으로서, 예를 들면 편의점이나 병원 등과 같이 사람의 출입이 많고, 또한 청결한 상태를 유지하는 것이 요구되는 각종 시설 등에 있어서의 바닥재의 보수를 들 수 있다. 또한, 본 발명의 활용법으로서, 예를 들면, 자동차 외장부품의 기재의 코팅을 들 수 있다.