(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0132817
(43) 공개일자 2017년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/16 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 175/16 (2013.01)
B32B 27/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7030984
(22) 출원일자(국제) 2016년03월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/060270
(87) 국제공개번호 WO 2016/159023
국제공개일자 2016년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-074274 2015년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인
제이엔씨 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2쵸메 2반 1고
(72) 발명자
콘도, 쿄코
일본 290-8551 치바 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 리서치 센터 내
이토, 켄야
일본 290-8551 치바 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 리서치 센터 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박영우

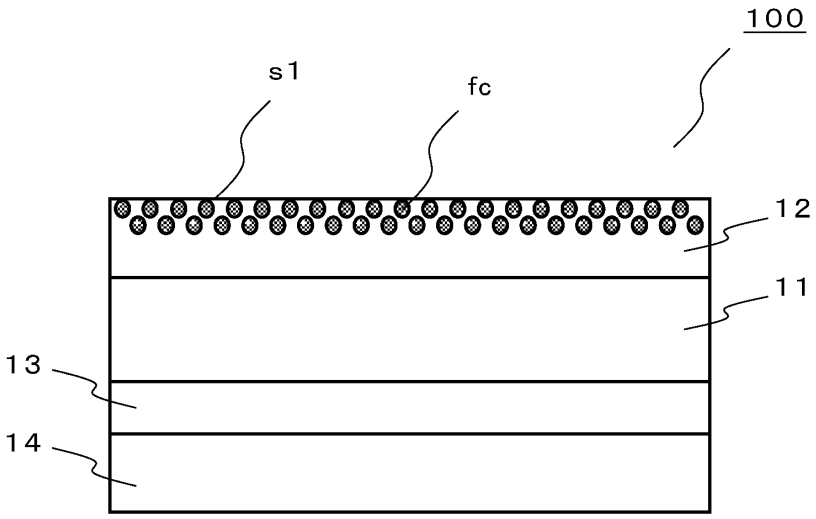
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **코팅제, 피막, 적층체, 표면보호 물품**

(57) 요 약

기초재(예를 들어, 열가소성 폴리우레탄) 표면에 도포하여 경화시킴으로써 자기 수복성 및 방오성이 우수한 적층체를 형성할 수 있는 코팅제가 제공된다. 본 발명의 코팅제는 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a), 불소계 화합물(b) 및 광중합 개시제(d)를 포함한다. 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)는 10,000~800,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 가진다. 불소계 화합물(b)은 적어도 2개의 중합성 관능기들을 가진다. 코팅제에 의해 형성된 표면층은 흠집의 자기 수복성, 방오성, 신장성 등이 우수하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B32B 27/40 (2013.01)
C09D 7/125 (2013.01)
(72) 발명자
이이즈카, 히로유키
일본 290-8551 치바 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 리서치 센터 내
쿠로마츠, 아키
일본 290-8551 치바 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 리서치 센터 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a), 불소계 화합물(b) 및 광중합 개시제(d)를 포함하는 코팅제이며,

상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)가 10,000~800,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 가지고,

상기 불소계 화합물(b)이 적어도 2개의 중합성 관능기들을 가지는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불소계 화합물(b)이 (메타)아크릴로일기를 갖는 파플루오로폴리에테르인 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)와 상기 불소계 화합물(b)의 합계량에 대하여, 상기 불소계 화합물(b)을 1중량%~9중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)를 추가로 포함하며,

상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)가 적어도 하나의 중합성 관능기를 가지는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 플루오로실세스퀴옥 산유도체(c)가 바구니형 구조의 플루오로실세스퀴옥산인 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a), 상기 불소계 화합물(b) 및 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)의 합계량에 대하여 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)를 0.1중량%~10중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 코팅제를 경화시켜 얻어지는 피막.

청구항 8

열가소성 폴리우레탄으로 형성된 기초재 필름 및

상기 기초재 필름의 제1 면측에 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 코팅제를 경화시켜 형성되는 표면층을 구비하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 기초재 필름의 제1 면측의 반대측에 점착층과,

상기 점착층의 상기 기초재 필름과는 반대의 면 상에 박리 필름을 구비하며,

상기 점착층이 아크릴계, 우레탄계, 고무계 및 실리콘계로부터 선택되는 적어도 하나의 수지로 구성되고,

상기 박리 필름의 상기 점착층에 대한 면에, 불소계 수지, 실리콘 수지 및 장쇄 함유 카르바메이트로부터 선택되는 적어도 하나의 박리제가 도포되는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 10

상기 박리 필름을 벗긴 제 8 항 또는 제 9 항에 기재된 적층체와,

상기 박리 필름을 벗긴 적층체를 상기 점착층에 의해 표면에 부착한 물품을 구비하는 표면보호 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코팅제에 관한 것이다. 특히, 기초재에 도포·경화시켜 자기 수복성 및 방오성이 우수한 적층체를 형성할 수 있는 코팅제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 높은 내충격 강도를 갖는 열가소성 폴리우레탄(TPU)은 종래부터 보호 필름 등의 기초재로서 이용되고 있다. 특히, 구미에서는 페인트 프로텍션 필름(PPF)의 명칭으로 돌튐이나 흠집 등으로부터 차체를 보호하는 필름이 널리 보급되어 있다. 예를 들어, 3M사의 Scotchgard Paint Protection Film이 있다.

[0003] 열가소성 폴리우레탄을 이용한 보호 필름으로서, 특허 문헌 1에는 표면을 보호하기 위해 사용되는 다층막, 특히 교통 기관(예를 들어, 자동차, 항공기, 배 등)의 표면(예를 들어, 도포면)을 보호하기 위해 사용되는 막, 보다 구체적으로는 감압 접착제로 이면 가공되며, 폴리우레탄층을 열가소성 폴리우레탄층의 최상부에 가지는 다층 보호막(단락 [0001] 참조)이 개시되어 있다. 다층 보호막에 의해 교통 기관의 차체 부분의 도장면이 보호된다.

[0004] 이들 보호 필름은, 전형적으로는 외적인 요소로부터 물품 표면을 보호하고, 물품에 흠집이 생기는 것을 방지하는 것을 목적으로 한다. 또한, 최근에는 물품을 보호하는 것에 추가하여 보호 필름에 흠집이 생긴 경우라도 보호 필름 자체의 흠집을 소멸시키는 자기 수복성이나 오물의 부착을 방지하는 방오성을 갖는 보호 필름이 요구되고 있다.

선행기술문헌

[0005] [특허문헌]

[0006] 특허 문헌 1: 일본 특표 공보 제2008-539107호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 기초재(예를 들어, 열가소성 폴리우레탄) 표면에 도포하여 경화시킴으로써, 자기 수복성 및 방오성이 우수한 적층체를 형성할 수 있는 코팅제를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 수행하였다. 그 결과, 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)와 중합성의 관능기를 갖는 불소계 화합물(b)을 포함하는 코팅제로 형성된 표면층이 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지와 불소화합물과의 조합에 의해 자기 수복성, 방오성, 신장성 등이 우수한 점을 발하여 본 발명을 완성하였다.

[0009] 본 발명의 제1 측면에 따른 코팅제는 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a), 불소계 화합물(b) 및 광중합 개시제(d)를 포함하며, 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)는 10,000~800,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 가지고, 불

소계 화합물(b)은 적어도 2개의 중합성 관능기들을 가진다.

[0010] 전술한 바와 같이 구성하면, 흠집의 자기 수복성, 방오성, 신장성 등이 우수한 표면층을 형성할 수 있는 코팅제가 제공된다. 즉, 기초재 필름 등에 코팅제를 도포하여 도막을 형성하면(경화 전), 층의 표면에 불소계 화합물(b)이 집적된다(도 1의 fc 참조). 또한, 도막을 경화시키면, 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)와 중합성 관능기를 갖는 불소계 화합물(b)이 서로 가교된다. 형성된 표면층은 가교에 의해 고정화되며, 오물이 스며드는 것을 억제할 수 있어 방오성이 우수하고, 블리드 아웃을 방지하여 방오성의 내구성이 증가하며, 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)의 유연성에 의해 흠집의 자기 수복성, 신장성 등도 우수한 것이 된다.

[0011] 본 발명의 제2 측면에 따른 코팅제는 상술한 본 발명의 제1 측면에 따른 코팅제에 있어서, 상기 불소계 화합물(b)이 (메타)아크릴로일기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르이다. "(메타)아크릴로일기"란 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 말한다.

[0012] 상술한 바와 같이 구성하면, 라디칼 중합성의 (메타)아크릴로일기에 의해 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)와 불소계 화합물(b)의 가교를 쉽게 형성할 수 있다.

[0013] 본 발명의 제3 측면에 따른 코팅제는 상술한 본 발명의 제1 측면 또는 제2 측면에 따른 코팅제에 있어서, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)와 상기 불소계 화합물(b)의 합계량에 대하여 상기 불소계 화합물(b)을 1중량%~9중량% 포함한다.

[0014] 상술한 바와 같이 구성하면, (메타)아크릴레이트계 수지(a)와 불소계 화합물(b)을 적절한 비율로 함유하며, 자기 수복성, 방오성 및 신장성이 특히 우수한 표면층을 형성할 수 있는 코팅제가 제공된다.

[0015] 본 발명의 제4 측면에 따른 코팅제는 상술한 본 발명의 제1 측면 내지 제3 측면 중에서 어느 하나의 측면에 따른 코팅제에 있어서, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)를 추가로 포함하며, 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)는 적어도 1개의 중합성 관능기를 가진다.

[0016] 상술한 바와 같이 구성하면, 방오성이 보다 향상되며, 우수한 윤활성을 가지는 표면층을 형성할 수 있는 코팅제가 제공된다.

[0017] 본 발명의 제5 측면에 따른 코팅제는 상술한 본 발명의 제4 측면에 따른 코팅제에 있어서, 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)가 바구니형 구조의 플루오로실세스퀴옥산이다.

[0018] 상술한 바와 같이 구성하면, 바구니형 구조의 플루오로실세스퀴옥산이 공기와의 계면에 의해 집적하기 쉬운 성질을 가지며, 기초재 필름 등에 코팅제를 도포했을 때에 공기와의 계면으로 모이는 스피드를 높일 수 있다.

[0019] 본 발명의 제6 측면에 따른 코팅제는 상술한 본 발명의 제4 측면 또는 제5 측면에 따른 코팅제에 있어서, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a), 상기 불소계 화합물(b) 및 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)의 합계량에 대하여, 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)를 0.1중량%~10중량% 포함한다.

[0020] 상술한 바와 같이 구성하면, (메타)아크릴레이트계 수지(a), 불소계 화합물(b) 및 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)를 적절한 비율로 함유하며, 자기 수복성, 방오성, 신장성 및 윤활성에 특히 우수한 표면층을 형성할 수 있는 코팅제가 제공된다.

[0021] 본 발명의 제7 측면에 따른 피막은 상술한 본 발명의 제1 측면 내지 제6 측면 중에서 어느 하나의 측면에 따른 코팅제를 경화시킴으로써 얻어지는 피막이다.

[0022] 상술한 바와 같이 구성하면, 얻어진 경화 피막은 표면층이 갖는 자기 수복성, 방오성, 신장성 및 윤활성을 구비하는 피막이 된다.

[0023] 본 발명의 제8 측면에 따른 적층체는, 예를 들어, 도 1 및 도 2 에 나타낸 바와 같이, 열가소성 폴리우레탄으로 형성된 기초재 필름(11) 및 기초재 필름(11)의 제1 면측에 상술한 본 발명의 제1 측면 내지 제6 측면 중에서 어느 하나의 측면에 따른 코팅제를 경화시킴으로써 형성한 표면층(12)을 구비한다. 또한, 본 명세서에 있어서, "면측에"란 접촉하여 적층해도 되거나, 다른 층을 개재하여 적층해도 되는 것을 의미한다.

[0024] 상술한 바와 같이 구성하면, 적층체는 표면층이 갖는 자기 수복성, 방오성, 신장성 및 윤활성에 추가적으로 기초재 필름의 열가소성 폴리우레탄이 갖는 유연성을 구비한 적층체가 된다.

[0025] 본 발명의 제9 측면에 따른 적층체는 상술한 본 발명의 제8 측면에 따른 적층체에 있어서, 예를 들어, 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 기초재 필름(11)의 제1 면측의 반대측에 점착층(13) 및 점착층(13)의 기초재 필름

(11)과는 반대의 면 상에 박리 필름(14)을 구비하며, 상기 점착층이 아크릴계, 우레탄계, 고무계 및 실리콘계로부터 선택되는 적어도 하나의 수지로 구성되고, 상기 박리 필름의 상기 점착층에 대한 면에 불소계 수지, 실리콘 수지 및 장쇄 함유 카르바메이트로부터 선택되는 적어도 하나의 박리제가 도포된다.

[0026] 상술한 바와 같이 구성하면, 점착층으로부터 박리 필름을 박리하기 쉬워진다.

[0027] 본 발명의 제10 측면에 따른 표면보호 물품은 상기 박리 필름을 벗긴 상술한 본 발명의 제8 측면 또는 제9 측면에 따른 적층체 및 상기 박리 필름을 벗긴 적층체를 상기 점착층에 의해 표면에 붙인 물품을 구비한다.

[0028] 상술한 바와 같이 구성하면, 높은 내충격 강도를 갖는 열가소성 폴리우레탄에 의해 흠집 등으로부터 표면을 보호할 수 있다. 또한, 최표면이 되는 표면층에 의해 흠집이 생긴 경우라도 자기 수복할 수 있으며, 최표면은 방오성, 신장성, 윤활성 등도 우수하다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 코팅제에 따르면, 기초재 필름에 흠집이 생긴 경우에 흠집을 소멸시키는 자기 수복성이나, 오물의 부착을 방지하는 방오성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다. 그 결과, 기초재 필름을 열가소성 폴리우레탄으로 형성한 경우, 열가소성 폴리우레탄이 갖는 유연성에 추가적으로 자기 수복성, 방오성 등이 우수한 적층체의 형성이 가능하며, 적층체는 피착체로서의 물품의 표면을 보호할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 제2 실시예에 따른 적층체(100)의 층 구성을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 적층체(200)의 층 구성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 출원은 일본에서 2015년 3월 31일에 출원된 일본 특허출원 제2015-074274호를 우선권으로 수반하며, 그 내용은 본 출원의 내용으로서 그 일부를 형성한다. 본 발명은 이하의 상세한 설명에 의해 더욱 완전하게 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 추가적인 응용 범위는 이하의 상세한 설명에 의해 명확해질 것이다. 그러나, 본 명세서의 발명의 상세한 설명과 특정한 실시예들은 본 발명의 바람직한 실시예들이며, 설명의 목적을 위해서만 기재되어 있는 것이다. 이러한 상세한 설명으로부터 각종 변경, 개변 등이 본 발명의 사상과 범주 내에서 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하기 때문이다. 본 출원인은 기재된 실시예들의 어느 것도 공중에게 헌상할 의도는 없으며, 개변이나 대체안 중에서 특허청구범위 내에 문헌상 포함되지 않을지도 모르는 것들도 균등론 하에서의 발명의 일부가 된다.

[0032] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대하여 설명한다. 또한, 각 도면에서 서로 동일하거나 또는 상당하는 부분에는 동일 혹은 유사한 도면 부호를 부여하며, 중복된 설명은 생략한다. 또한, 본 발명이 이하의 실시예들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0033] <u>코팅제</u>

[0034] 본 발명의 제1 실시예에 따른 코팅제는 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a), 불소계 화합물(b) 및 광중합 개시제(d)를 포함하며, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)가 10,000~800,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 가지고, 상기 불소계 화합물(b)은 적어도 2개의 중합성 관능기들을 가진다. 예를 들어, 도 1 에 나타낸 바와 같이, 기초재 필름(11) 상에 코팅제를 도포하여 경화시키면, 자기 수복성, 방오성, 신장성 등이 우수한 표면층(12)을 형성할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 코팅제는 추가적으로 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)를 포함해도 된다. 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)는 적어도 1개의 중합성 관능기를 가진다. 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)에 의해 표면층의 방오성을 향상시키는 동시에, 우수한 윤활성을 부여할 수 있다.

[0036] 또한, 상기 코팅제는 추가적으로 용제(e), 첨가제(f) 등을 포함해도 된다.

[0037] <u>우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)</u>

[0038] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)는 (메타)아크릴로일기를 가지며, 우레탄 골격을 갖는 활성 에너지선 경화성 수지이고, 예를 들어, 자외선 경화성 수지를 들 수 있다. 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)는

표면층에 굴곡성(유연성)을 부여한다.

[0039] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)는 1분자 중에 복수의 이소시아네이트기들을 가지는 유기 이소시아네이트계 화합물(폴리이소시아네이트)과 수산기를 2개 이상 가지는 폴리올계 화합물(폴리히드록시 화합물 혹은 다가 알코올류)을 반응시킨 후, 추가적으로 수산기 함유 (메타)아크릴레이트계 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있는 라디칼 중합성 불포화기 함유 올리고머, 프레폴리머, 폴리머 등이어도 된다.

[0040] 특히, 상기 폴리히드록시 화합물로서 폴리카보네이트 폴리올을 이용한 폴리카보네이트계 우레탄(메타)아크릴레이트가 바람직하다. 폴리카보네이트계 우레탄(메타)아크릴레이트를 이용함으로써, 형성된 표면층이 우수한 신축성과 강인성을 가질 수 있다.

[0041] 또는, 상기 폴리히드록시 화합물로서 폴리에스테르 폴리올을 이용한 폴리에스테르계 우레탄(메타)아크릴레이트도 바람직하다. 폴리에스테르계 우레탄(메타)아크릴레이트를 이용함으로써, 형성된 표면층이 우수한 신축성과 강인성을 가질 수 있다.

[0042] 폴리이소시아네이트로서는, 구체적으로는 2,4-트릴렌디이소시아네이트 및 이의 이성체, 디페닐메탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 수첨 크실리렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 크실리렌디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 바녹 D750(상품명, DIC㈜제), 크리스본 NK(상품명, DIC㈜제), 데스모듈 L(상품명, 스미토모바이엘우레탄㈜제), 콜로네이트 L(상품명, 닛폰폴리우레탄공업㈜제), 타케네이트 D102(상품명, 미츠이타케다케미컬㈜제), 이소네이트 143L(상품명, 미츠비시화학㈜제) 등을 들 수 있다.

[0043] 상기 폴리히드록시 화합물로서는, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올 등을 들 수 있으며, 구체적으로는 글리세린-에틸렌옥시드 부가물, 글리세린-프로필렌옥시드 부가물, 글리세린-테트라히드로푸란 부가물, 글리세린-에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 부가물, 트리메틸올프로판-에틸렌옥시드 부가물, 트리메틸올프로판-프로필렌옥시드 부가물, 트리메틸올프로판-테트라히드로푸란 부가물, 트리메틸올프로판-에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 부가물, 디펜타에리스리톨-에틸렌옥시드 부가물, 디펜타에리스리톨-프로필렌옥시드 부가물, 디펜타에리스리톨-테트라히드로푸란 부가물, 디펜타에리스리톨-에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 부가물 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 다가 알코올류로서는, 구체적으로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 비스페놀 A와 프로필렌옥시드 또는 에틸렌옥시드와의 부가물, 1,2,3,4-테트라히드록시부탄, 글리세린, 트리메틸올프로판, 1,2-시클로헥산글리콜, 1,3-시클로헥산글리콜, 1,4-시클로헥산글리콜, 파라크실렌글리콜, 비시클로헥실-4,4-디올, 2,6-데카린글리콜, 2,7-데카린글리콜 등을 들 수 있다.

[0045] 상기 수산기 함유 (메타)아크릴레이트계 화합물로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르가 바람직하며, 구체적으로는 예를 들어, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리스(히드록시에틸)이소시아눌산의 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0046] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)는 공지의 방법으로 합성하는 것이 가능하다. 일 예로서, 소정의 양의 유기 폴리이소시아네이트(a-1) 및 폴리카보네이트 폴리올(a-2)을 70℃~80℃의 조건 하에서 잔존 이소시아네이트 농도가 소정의 양이 될 때까지 반응시키고, 그 후에 다시 소정의 양의 분자 내에 1개 이상의 수산기를 함유하는 (메타)아크릴레이트(a-3)을 첨가하여 중합 금지제(예를 들어, 히드로키논모노에틸에테르)의 존재 하에서 70℃~80℃에서 잔존 이소시아네이트 농도가 0.1중량% 이하가 될 때까지 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0047] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,000~800,000, 바람직하게는 50,000~500,000의 범위이다. 이러한 범위로 함으로써, 표면층에 유연성을 부여할 수 있다. 10,000 이상의 경우, 표면층 중의 가교 밀도가 지나치게 높아지는 경우는 없다.

[0048] 불소계 화합물(b)

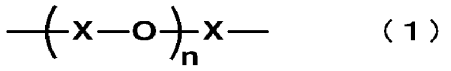
[0049] 상기 불소계 화합물(b)은 적어도 2개의 중합성 관능기들을 가지고 있으면, 모노머, 올리고머, 프레폴리머, 폴리머 중에서 어느 것이어도 된다. 예를 들어, 상기 불소계 화합물(b)로서 (메타)아크릴로일기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 불소계 화합물(b)의 경우에는 하기의 플루오로실세스

퀴옥산 유도체(c)를 포함하지 않는다.

[0050] 퍼플루오로폴리에테르로서는, 예를 들어, 탄소 원자수가 1~3인 2가 불화 탄소기와 산소 원자가 교대로 연결된 구조를 가지는 것을 들 수 있다. 탄소 원자수 1~3의 2가 불화 탄소기는 1종류여도 되고, 2종류 이상의 조합이어도 된다.

[0051] 퍼플루오로폴리에테르쇄로서는, 구체적으로는 다음 식 (1)로 나타내는 것을 들 수 있다.

[0052] [화학식 1]

[0053] 

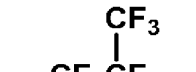
[0054] 상기 식 (1) 중에서, X는 다음 화학식 2의 식 (1-1) 내지 식 (1-5)이다. 또한, X는 다음 식 (1-1) 내지 식 (1-5) 중에서 어느 1종류의 것이어도 되며, 다음 식 (1-1) 내지 식 (1-5) 중에서 2종류 이상을 가지는 것이어도 된다. 예를 들면, 상기 X로서 다음 식 (1-1) 내지 식 (1-5) 중에서 2종류 이상을 가지는 구조로서는, $-(CF_2CF_2-O)_n-(CF_2-O)_n-$으로 나타내는 구조를 들 수 있다. 상기 X로서 식 (1-1) 내지 식 (1-5)로 나타내는 구조를 2종류 이상 포함하는 경우에는, -(X-O)-의 구조 단위로 이루어지는 랜덤 구조 또는 블록 구조를 가지고 있어도 된다. 또한, n은 반복 단위를 나타내는 2~200의 정수이다.

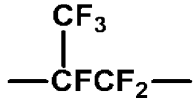
[0055] [화학식 2]

$-CF_2-$ (1-1)

$-CF_2CF_2-$ (1-2)

$-CF_2CF_2CF_2-$ (1-3)

 (1-4)

 (1-5)

[0056]

[0057] 상기 불소계 화합물(b)은 적어도 양 말단들에 중합성 관능기를 가지는 것이 바람직하다. 이러한 중합성 관능기로는 라디칼 중합하는 기이면 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 메타크릴로일, 아크릴로일, 아릴, 스티릴, α-메틸스티릴, 비닐, 비닐에테르, 비닐에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-비닐아미드, 말레인산 에스테르, 푸마르산 에스테르, N-치환 말레이미드 등이 포함되고, 그 중에서도 (메타)아크릴 또는 스티릴을 포함하는 기가 바람직하다. 여기서, (메타)아크릴이란 아크릴 및 메타크릴의 총칭이며, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.

[0058] 상기 불소계 화합물(b)은 공지의 방법으로 합성하는 것이 가능하다.

[0059] 상기 불소계 화합물(b)의 함유량은 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a)와 상기 불소계 화합물(b)의 합계량에 대하여 1중량%~9중량%인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1중량%~7중량%이다. 1중량부 이상이면 표면층에 충분히 방오성을 부여할 수 있고, 9중량% 이하이면 표면층의 유연성이 저하되어 자기 수복성이 떨어지는 것을 회피할 수 있다.

[0060] 플루오로실세스퀴옥산 유도체

[0061] 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)는 적어도 1개의 중합성 관능기를 가지고 있으면, 모노머, 올리고머, 프레폴리

머 및 폴리머 중에서 어느 것이어도 된다.

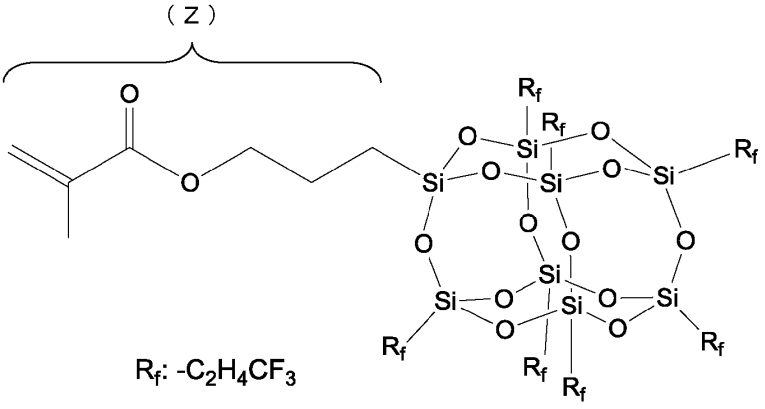
[0062] · 플루오로실세스퀴옥산 모노머

[0063] 실세스퀴옥산이란 [(R-$SiO_{1.5}$)n]으로 나타내어지는(R은 임의인 치환기이다) 폴리실록산의 총칭이다. 이러한 실세스퀴옥산의 구조는 그 Si-O-Si 골격에 따라, 일반적으로 랜덤형 구조, 래더형 구조, 바구니형 구조 등으로 분류된다. 또한, 상기 바구니형 구조는 포함되는 Si의 수에 따라 T8, T10, T12형 등으로 분류된다.

[0064] 플루오로실세스퀴옥산은 소수성 분위기 하(예를 들어, 공기 중)에서 공기와 고체(또는 액체)의 계면에 집적하기 쉬운 성질을 갖는 것이면 된다. 계면에 집적하는 플루오로실세스퀴옥산이면 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다. 이러한 플루오로실세스퀴옥산의 우수한 표면 집적 특성에 의해 소량이되 효과적으로 표면층(12)의 표면 개질을 행할 수 있다.

[0065] 플루오로실세스퀴옥산의 일 예로서 다음 식(2)에 나타낸 분자 구조를 가지는 플루오로실세스퀴옥산을 들 수 있다.

[0066] [화학식 3]



(2)

[0067]

[0068] 즉, 실세스퀴옥산의 구조인 랜덤형 구조, 래더형 구조 및 바구니형 구조 중에서, 특히 바구니형 구조인 것이 바람직하다. 이러한 바구니형 구조의 플루오로실세스퀴옥산을 이용하면 계면에 집적하는 스피드를 다른 구조의 것에 비해 높일 수 있다.

[0069] 입수 용이성을 고려할 경우, T8형, T10형 및 T12형 중에서 어느 하나의 형태인 것이 바람직하다.

[0070] 상기 식 [(R-$SiO_{1.5}$)n]에 있어서의 치환기(R)는 플루오로알킬기(R_f)인 것이 바람직하다. 용제로의 용해성을 고려하면, R_f의 탄소수는 1~8인 것이 바람직하다. R_f는 직쇄의 기여도 되고, 분기한 기여도 된다. 구체적으로는, 직쇄의 기로서는 $-CH_2CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2CF_2CF_3$, $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_3$, $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 등을 예시할 수 있고, 분기한 기로서는 $CH_2CH_2CF(CF_3)_2$, $-CH_2CH(CF_3)CF_2CF_3$, $-CH(CF_3)CH_2CF_2CF_3$, $-CH_2C(CF_3)_2CF_3$, $-C(CF_3)_2CH_2CF_3$-$CH_2CH_2CF_2CF(CF_3)_2$, $-CH_2CH_2CF(CF_3)CF_2CF_3$, $-CH_2CH_2C(CF_3)_2CF_3$ 등을 예시할 수 있다. 또한, R_f는 각기 상이한 기여도 되고, 모두 동일한 기여도 된다.

[0071] 상기 식(2)에 있어서, 하나의 Si에 "3-(메타크릴로일옥시)프로필"을 갖는 플루오로실세스퀴옥산을 예시하고 있으나, 이러한 중합성 관능기로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, "3-(메타크릴로일옥시)프로필"의 위치를 Z으로 하는 경우, 이러한 위치를 다른 관능기로 치환할 수 있다. 구체적으로는, Z로서 수소, 수산기, 알케닐 또는 할로겐(염소, 브롬, 요오드), 알콕시, 페녹시, 폴리알킬렌옥시, -COOH, 2-옥사프로판-1,3-디오일, 알콕시카르보닐, 알케닐옥시카르보닐, 옥시라닐, 3,4-에폭시시클로헥실, 옥세타닐, 옥세타닐렌, -NH-, $-NH_2$, -CN, -NCO, 알키닐, 시클로알케닐, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 우레탄아크릴로일, 우레탄메타크릴로일, -SH 및 $-PH_2$ 중에서 어느 하나의 기로 할 수 있다. 또한, Z로서 알킬렌을 개재한 상기 기(수소~$-PH_2$)로 해도 된다. Si에 결합하는 알킬렌은 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 1~8인 알킬렌이 바람직하며, 탄소수가 3인 프로필렌이 특히 바람직하다. 단, 선택 범위에 알카노일옥시를 갖는 기, 할로겐화 술포닐을 갖는 기 및 α-할로에스테르기를 갖는 기는 포함되지 않는다.

[0072] 다만, 특히 바람직란 것은 Si에 결합하는 중합성 관능기가 적어도 2개인 플루오로실세스퀴옥산이다. 예를 들어, 상기 식(2)에서는 하나의 Si에 "3-(메타크릴로일옥시)프로필"을 가지는 플루오로실세스퀴옥산을 예시하고 있으나, 다른 하나 이상의 Si에 이러한 "3-(메타크릴로일옥시)프로필"을 가지는 플루오로실세스퀴옥산인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 중합성 관능기는 라디칼 중합성 관능기인 것이 바람직하다.

[0073] · 플루오로실세스퀴옥산올리고머, 프레폴리머, 폴리머

[0074] 이하에서는, 플루오로실세스퀴옥산올리고머, 프레폴리머, 폴리머 등을 합하여 플루오로실세스퀴옥산 중합체라 칭한다.

[0075] 플루오로실세스퀴옥산 중합체는 관능기가 중합성의 기인 경우에는 플루오로실세스퀴옥산의 단일 중합체로 할 수 있고, 다른 일반적인 단량체(예를 들어, 부가중합성 단량체)와의 공중합체로 할 수도 있다. 다른 중합성의 기를 갖는 플루오로실세스퀴옥산끼리의 공중합체로 해도 된다. 이 경우, 중합의 방법은 공지의 방법 중 어느 것이어도 채용될 수 있다. 이와 같이, 본원의 코팅제에 이용하는 플루오로실세스퀴옥산은 플루오로실세스퀴옥산 중합체여도 된다.

[0076] 다만, 중합 후의 플루오로실세스퀴옥산 중합체는 적어도 1개의 중합성 관능기를 가진다. 또한, 중합성 관능기는 라디칼 중합성 관능기인 것이 바람직하다.

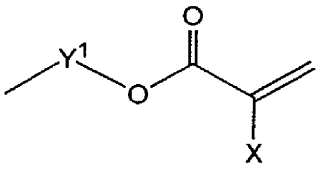
[0077] 즉, 상기 식(2)의 플루오로실세스퀴옥산은 Z로서 부가 중합성 관능기를 가져도 된다. 또는, Z로서 알킬렌을 개재하여 부가 중합성 관능기를 가져도 된다. 부가 중합성 관능기의 예로서는 말단 올레핀형 또는 내부 올레핀형의 라디칼 중합성 관능기를 갖는 기; 비닐에테르, 프로페닐에테르 등의 카티온 중합성 관능기를 갖는 기; 및 비닐카복실, 시아노아크릴로일 등의 아니온 중합성 관능기를 갖는 기가 포함되지만, 바람직하게는 라디칼 중합성 관능기를 들 수 있다.

[0078] 상기 라디칼 중합성 관능기로는 라디칼 중합하는 기이면 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 메타크릴로일, 아크릴로일, 아릴, 스티릴, α-메틸스티릴, 비닐, 비닐에테르, 비닐에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-비닐 아미드, 말레인산에스테르, 푸마르산에스테르, N-치환 말레이미드 등이 포함되며, 이들 중에서도 (메타)아크릴 또는 스티릴을 포함하는 기가 바람직하다. 여기서, (메타)아크릴이란 아크릴 및 메타크릴의 총칭이며, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.

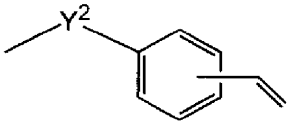
[0079] 상기 (메타)아크릴을 갖는 라디칼 중합성 관능기의 예에는 다음 식(3)에 나타내는 기가 포함된다. 다음 식(3)에 있어서 Y^1은 탄소수 2~10의 알킬렌을 나타내고, 바람직하게는 탄소수 2~6의 알킬렌을 나타내며, 더욱 바람직하게는 프로필렌을 나타낸다. 또한, X는 수소 또는 탄소수 1~3의 알킬을 나타내며, 바람직하게는 수소 또는 메틸을 나타낸다.

[0080] 또한, 상기 스티릴을 갖는 라디칼 중합성 관능기의 예에는 다음 식(4)에 나타내는 기가 포함된다. 다음 식(4)에 있어서 Y^2는 단결합 또는 탄소수 1~10의 알킬렌을 나타내고, 바람직하게는 단결합 또는 탄소수 1~6의 알킬렌을 나타내며, 보다 바람직하게는 단결합 또는 에틸렌을 나타낸다. 또한, 비닐은 벤젠환들 중에서 어느 하나의 탄소에 결합하며, 바람직하게는 Y^2에 대하여 파라위의 탄소에 결합한다.

[0081] [화학식 4]



(3)



(4)

[0082]

[0083] 부가 중합성 단량체에는 가교성 관능기를 갖는 것과 가교성 관능기를 갖지 않는 것이 있다. 상기 가교성 관능기를 갖는 부가 중합성 단량체는 하나 또는 2개 이상의 부가 중합성 이중 결합을 갖는 화합물이면 되며, 예를 들어, 비닐 화합물, 비닐리덴 화합물 및 비닐렌 화합물 중에서 어느 것이어도 되고, 더욱 구체적으로는 (메타)아크릴산 화합물 또는 스티렌 화합물 등이 예시된다.

[0084] 상기 (메타)아크릴산 화합물의 예에는 (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산 에스테르 외에도 (메타)아크릴산아미

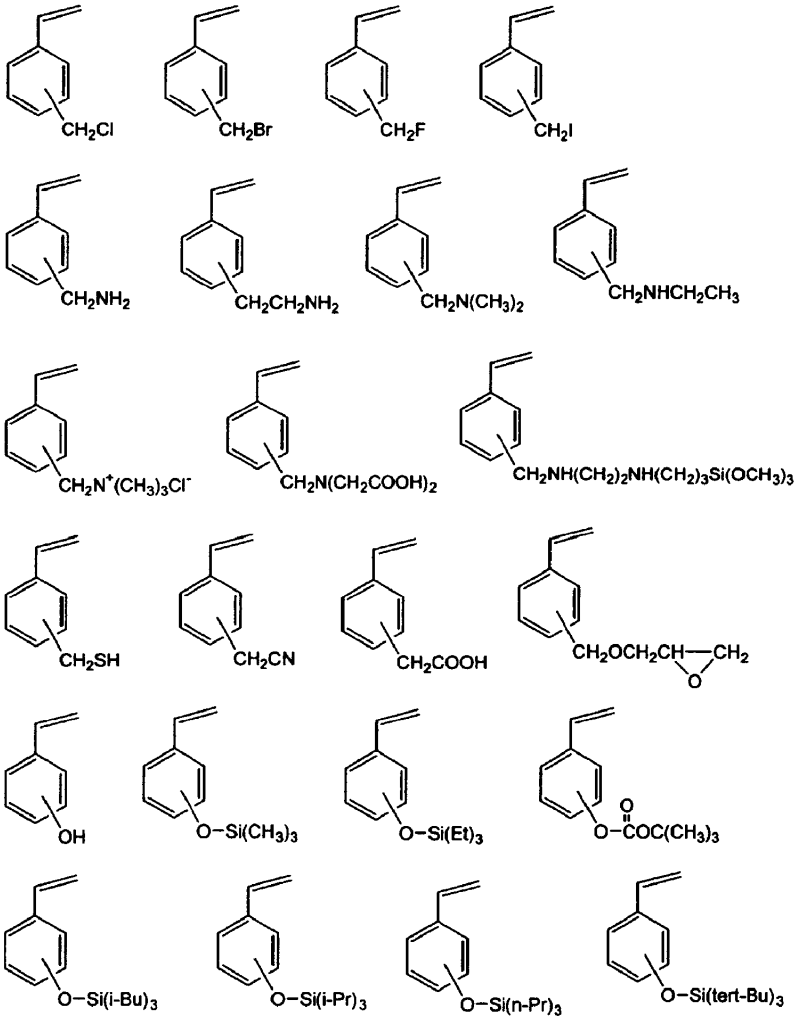
드, (메타)아크릴로니트릴 등이 포함된다.

[0085] 상기 부가 중합성 단량체의 (메타)아크릴산 화합물의 예로서 가교성 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 있다. 이러한 가교성 관능기의 예에는 글리시딜 및 에폭시시클로헥실 등의 에폭시, 옥세타닐, 이소시아나토, 산무수물, 카르복실, 및 히드록실 등이 포함되지만, 바람직하게는 글리시딜 등의 에폭시나 옥세타닐이다. 상기 가교성 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트의 구체적인 예에는 (메타)아크릴산, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2- 히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메타)아크릴레이트; 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 에폭시 함유 (메타)아크릴레이트; 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등의 지방환식 에폭시 함유 (메타)아크릴레이트; 3-에틸-3-(메타)아크릴로일옥시메틸옥세탄 등의 옥세타닐 함유 (메타)아크릴레이트; 2-(메타)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트; γ-(메타크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란; (메타)아크릴레이트-2-아미노에틸, 2-(2-브로모프로피오닐옥시)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-브로모이소부티릴옥시)에틸(메타)아크릴레이트; 1-(메타)아크릴록시-2-페닐-2-(2,2,6,6-테토라메틸-1-피페리디닐옥시)에탄, 1-(4-((4-(메타)아크릴록시)에톡시에틸)페닐에톡시)피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜(메타)아크릴레이트, 2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜(메타)아크릴레이트 등이 포함된다.

[0086] 상기 하나의 부가 중합성 이중 결합을 갖는 스티렌 화합물의 예로는 가교성 관능기를 갖는 스티렌 화합물이 있다. 이러한 가교성 관능기의 구체적인 예에는 글리시딜 등의 에폭시, 옥세타닐, 할로, 아미노, 이소시아나토, 산무수물, 카르복실, 히드록실, 티올, 실록시 등이 포함된다.

[0087] 가교성 관능기를 갖는 스티렌 화합물의 예에는 o-아미노스티렌, p-스티렌클로로술폰산, 스티렌술폰산 및 이의 염, 비닐페닐메틸디티오카바메이트, 2-(2-브로모프로피오닐옥시)스티렌, 2-(2-브로모이소부티릴옥시)스티렌, 1-(2-((4-비닐페닐)메톡시)-1-페닐에톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이나, 다음 식에 나타내는 화합물이 포함된다.

[0088] [화학식 5]



[0089]

[0090] 상기 부가 중합성 단량체에 추가적으로 경화성 수지와의 상용성, 레벨링성, 공중합체 중의 가교성 관능기의 양 등을 컨트롤하기 위하여, 필요에 따라 상기 부가 중합성 단량체 이외의 부가 중합성 단량체도 병용할 수 있다.

[0091] 가교성 관능기를 갖지 않는 부가 중합성 단량체로는 하나의 부가 중합성 이중결합을 갖고 가교성 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴산 화합물 및 하나의 부가중합성 이중 결합을 갖고 가교성 관능기를 갖지 않는 스티렌 화합물을 들 수 있다. 이러한 (메타)아크릴산 화합물의 구체적인 예에는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부칠(메타)아크릴레이트, 이소부칠(메타)아크릴레이트, t-부칠(메타)아크릴레이트, n-펜틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, n-헵틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트; 페닐(메타)아크릴레이트, 톨루일(메타)아크릴레이트 등의 아릴(메타)아크릴레이트; 벤질(메타)아크릴레이트 등의 아릴알킬(메타)아크릴레이트; 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 3-메톡시프로필(메타)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메타)아크릴레이트 등의 알콕시기알킬(메타)아크릴레이트; (메타)아크릴산의 에틸렌옥사이드 부가물 등이 포함된다.

[0092] 또한, 상기 하나의 부가 중합성 이중 결합을 갖고 가교성 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴산 화합물의 구체적인 예에는 트리플루오로메틸메틸(메타)아크릴레이트, 2-트리플루오로메틸에틸(메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로에틸에틸(메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로에틸-2-퍼플루오로부틸에틸(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 트리플루오로메틸(메타)아크릴레이트, 디퍼플루오로메틸메틸(메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로메틸-2-퍼플루오로에틸에틸(메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로헥실에틸(메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로데실에틸(메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로헥사데실에틸(메타)아크릴레이트 등의 플루오로알킬(메

타)아크릴레이트 등이 포함된다.

[0093] 또한, 하나의 부가 중합성 이중 결합을 갖고 가교성 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴산 화합물의 예에는 실세스퀴옥산 골격을 갖는 (메타)아크릴산 화합물이 있다. 이러한 실세스퀴옥산 골격을 갖는 (메타)아크릴산 화합물의 구체적인 예에는 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13,15-헵타에틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)프로필(메타)아크릴레이트, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소부틸-펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)프로필(메타)아크릴레이트, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소옥틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)프로필(메타)아크릴레이트, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타시클로펜틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)프로필(메타)아크릴레이트, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타페닐펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)프로필(메타)아크릴레이트, 3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타에틸펜타시클로[9, 5, 1, $1^{3,9}$, $1^{5,15}$, $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴]프로필(메타)아크릴레이트, 3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소부틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)지메틸시릴]프로필(메타)아크릴레이트, 3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소옥틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)지메틸시릴]프로필(메타)아크릴레이트, 3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타시클로펜틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴]프로필(메타)아크릴레이트, 3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타페닐펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴]프로필(메타)아크릴레이트 등이 포함된다. 상기 하나의 부가 중합성 이중 결합을 갖고 가교성 관능기를 갖지 않는 스티렌 화합물의 구체적인 예에는 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, p-클로르스티렌 등이 포함된다.

[0094] 또한, 상기 하나의 부가 중합성 이중 결합을 갖고 가교성 관능기를 갖지 않는 스티렌 화합물의 예에는 실세스퀴옥산을 포함하는 스티렌 화합물이 포함된다. 이러한 실세스퀴옥산을 포함하는 스티렌 유도체에는 1-(4-비닐페닐)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타에틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산, 1-(4-비닐페닐)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소부틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산, 1-(4-비닐페닐)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소옥틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산, 1-(4-비닐페닐)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타시클로펜틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산, 및 1-(4-비닐페닐)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타페닐펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산 등의, 4-비닐페닐기를 갖는 옥타실록산(T8형 실세스퀴옥산); 및 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타에틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)에틸스티렌, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소부틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)에틸스티렌, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소옥틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)에틸스티렌, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타시클로펜틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)에틸스티렌, 3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타페닐펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일)에틸스티렌, 3-((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타에틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴)에틸스티렌, 3-((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소부틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴)에틸스티렌, 3-((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타이소옥틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴)에틸스티렌, 3-((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타시클로펜틸펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴)에틸스치해 은, 및 3-((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-헵타페닐펜타시클로[9. 5. 1. $1^{3,9}$. $1^{5,15}$. $1^{7,13}$]옥타실록산-1-일옥시)디메틸시릴)에틸스티렌 등의 4-비닐페닐에틸기를 갖는 옥타실록산(T8형 실세스퀴옥산) 등이 포함된다.

[0095] 또한, 상기 부가 중합성 단량체 이외의 부가 중합성 단량체로서 스티렌, (메타)아크릴산 에스테르, 실록산 및 알킬렌옥사이드, 예를 들어, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등으로부터 유도된 주쇄를 갖고 하나의 중합성 이중 결합을 갖는 마크로 단량체도 예시된다.

[0096] 상기 부가 중합성 단량체의 예에는 2개의 부가 중합성 이중 결합을 갖는 화합물도 포함된다. 이러한 2개의 부가 중합성 이중 결합을 갖는 화합물의 예에는 1,3-부탄디올=디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올=디(메타)아크릴레이트, 1,6- 헥산디올=디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜=디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜=디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜=디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜=디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜=디(메타)아크릴레이트, 히드록시피바린산에스테르네오펜틸글리콜=디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판=디(메타)아크릴레이트, 비스[(메타)아크릴로일옥시에톡시]비스페놀A, 비스[(메타)아크릴로일옥시에톡시]테트라브로모비스페놀A, 비스[(메타)아크릴록시폴리에톡시]비스페놀A, 1,3-비스(히드록시에틸)5,5-디메틸히단토인, 3-메틸펜탄디올=디(메타)아크릴레이트, 히드록시피바린산 에스테르 네오펜틸글리콜 화합물의 디(메타)아크릴레이트 및 비스[(메타)아크릴로일옥시프로필]테트라메틸디실록산 등의 디(메타)아크릴레이트계 단량체, 디비닐벤젠 등이 포함된다.

[0097] 또한, 스티렌, (메타)아크릴산 에스테르, 실록산 및 알키렌옥사이드, 예를 들면 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등으로부터 유도된 주쇄를 갖고, 2개의 중합성 이중 결합을 갖는 마크로단량체도 예시된다.

[0098] 상기 부가 중합성 단량체의 예에는 부가 중합성 이중 결합을 3개 이상 갖는 화합물도 포함된다. 상기 부가 중합성 이중 결합을 3개 이상 갖는 화합물의 예에는 트리메틸올프로판=트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨=트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨=테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨=모노히드록시펜타(메타)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸이소시아네이트)=트리(메타)아크릴레이트, 트리스(디에틸렌글리콜)트리메리트=트리(메타)아크릴레이트, 3,7,14-트리스[(((메타)아크릴로일옥시프로필)디메틸실록시)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-헵타에틸트리시클로[7. 3. 3. $1^{5,11}$]헵타실록산, 3,7,14-트리스[(((메타)아크릴로일옥시프로필)디메틸실록시)1-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-헵타인부틸트리시클로[7. 3. 3. $1^{5,11}$]헵타실록산, 3,7,14-트리스[(((메타)아크릴로일옥시프로필)디메틸실록시)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-헵타이소옥틸트리시클로[7. 3. 3. $1^{5,11}$]헵타실록산, 3,7,14-트리스[(((메타)아크릴로일옥시프로필)디메틸실록시)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-헵타시클로펜틸트리시클로[7. 3. 3. $1^{5,11}$]헵타실록산, 3, 7, 14-트리스[(((메타)아크릴로일옥시프로필)디메틸실록시)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-헵타페닐트리시클로[7. 3. 3. $1^{5,11}$]헵타실록산, 옥타키스(3-(메타)아크릴로일옥시프로필디메틸실록시)옥타실세스퀴옥산 및 옥타키스(3-(메타)아크릴로일옥시프로필)옥타실세스퀴옥산이 포함된다.

[0099] 또한, 스티렌, (메타)아크릴산 에스테르, 실록산 및 알킬렌옥사이드, 예를 들어, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등으로부터 유도된 주쇄를 갖고, 중합성 이중 결합을 3개 이상 갖는 마크로단량체도 예시된다.

[0100] 상기 부가 중합성 단량체는, 바람직하게는 (메타)아크릴산 화합물이고, 보다 바람직하게는 (메타)아크릴산 에스테르이며, 더욱 바람직하게는 (메타)아크릴산의 저급 알킬(예를 들어, 탄소수 1~3)에스테르나, 가교성 관능기를 갖는 에스테르 등이다.

[0101] 중합체는 플루오로실세스퀴옥산의 부가 중합체 또는, 다른 부가 중합성 단량체와의 부가 공중합체이며, 공중합체인 경우에는 블록 공중합 등의 정서성 공중합체여도 되고, 랜덤 공중합체여도 되지만, 바람직하게는 랜덤 공중합체이다. 또한, 중합체는 가교 구조를 갖고 있어도 되고, 그래프트 공중합체여도 된다.

[0102] 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)의 함유량은 상기 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a), 상기 불소계 화합물(b) 및 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)의 합계량에 대하여, 0.1중량%~10중량%인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.1중량%~5중량%이다. 0.1중량% 이상이면, 표면층의 방오성을 향상시키는 동시에 윤활성을 부여할 수 있으며, 10중량% 이하이면 표면층의 유연성이 저하되어 자기 수복성이 떨어지는 것을 회피할 수 있다.

[0103] 광중합 개시제(d)

[0104] 상기 광중합 개시제는 특별히 한정되지 않다. 활성 에너지선에서 라디칼을 발생하는 개시제이면 된다. 예를 들어, 알킬페논계 광중합 개시제 등을 들 수 있다.

[0105] 상기 활성 에너지선 중합 개시제로서 이용되는 화합물로는 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 미힐러케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 크산톤, 티옥산톤, 이소프로필크산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-에틸안트라퀴논, 아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2-히드록시-2-메틸-4'-이소프로필프로피오페논, 이소프로필벤조인에테르, 이소부틸벤조인에테르, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 캄파퀴논. 벤조안트론, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,4-디메틸아미노 안식향산 에틸, 4- 디메틸아미노안식향산 이소아밀, 4,4'-디(t-부틸퍼옥시카르보

닐)벤조페논, 3,4,4'-트리(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2-(4'-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3',4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2',4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2'-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4'-펜틸옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(2'-클로로페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(4'-메톡시페닐)-s-트리아진, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤조티아졸, 2-멜캅토벤조티아졸, 3,3'-카본닐비스(7-디에틸아미노쿠마린), 2-(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이이미다졸, 3-(2-메틸-2-디메틸아미노프로피오닐)카르바졸, 3,6-비스(2-메틸-2-모르폴리노프로피오닐)-9-n-도데실카르바졸, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 비스(η5-2,4-시클로펜디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(t-헥실퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3'-디(메톡시카르보닐)-4,4'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,4'-디(메톡시카르보닐)-4,3'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논,
4,4'-디(메톡시카르보닐)-3,3'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2-히드록시-1-{(4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]페닐)}-2-메틸-프로판-1-온, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등이 있다. 이들 화합물들은 단독으로 사용해도 되고, 2개 이상을 혼합하여 사용하는 것도 유효하다.

[0106] 상기 라디칼 중합 개시제의 함유량은 라디칼 중합성 수지의 총량(100중량부)에 대하여 0.01중량부~20중량부인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 1중량부~10중량부이다.

[0107] 용제(e)

[0108] 본 발명의 코팅제에 함유되는 상기(a), 상기 (b), 상기 (c) 및 상기 (d) 성분들은 유기 용제 등의 용제에 용해시켜 이용해도 된다. 이러한 용제는 특별히 한정되지는 않는다. 일반적인 유기 용제 등을 사용할 수 있다.

[0109] 상기 용제의 구체적인 예로는 탄화수소계 용매(벤젠, 톨루엔 등), 에테르계 용매(디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디페닐에테르, 아니솔, 디메톡시벤젠 등), 할로겐화 탄화수소계 용매(염화메틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠 등), 케톤계 용매(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등), 알코올계 용매(메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부틸알코올, 1-부틸알코올 등), 니트릴계 용매(아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴 등), 에스테르계 용매(초산에틸, 초산부틸, 2-히드록시이소부티르산메틸 등), 카보네이트계 용매(에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등), 아미드계 용매(N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드), 하이드로클로로플루오로카본계 용매(HCFC-141b, HCFC-225), 하이드로플루오로카본(HFCS)계 용매(탄소수 2~4, 5 및 6 이상의 HFCs), 퍼플루오로카본계 용매(퍼플루오로펜탄, 퍼플루오로헥산), 지환식 하이드로플루오로카본계 용매(플루오로시클로펜탄, 플루오로시클로부탄), 산소함유불소계 용매(플루오로에테르, 플루오로폴리에테르, 플루오로케톤, 플루오로알코올), 방향족계 불소용매(α, α, α-트리플루오로톨루엔, 헥사플루오로벤젠), 물 등이 포함된다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 예를 들어, 메틸에틸케톤과 메틸이소부틸케톤의 혼합 용제를 들 수 있다. 메틸이소부틸케톤 이상으로 수지에 대한 용해성을 올리는 것을 기대할 수 있는 메틸에틸케톤 등의 용매를 가함으로써, 코팅제의 조합 시에 용액 균일화의 작업성을 향상할 수 있다. 또한, 용해성의 향상에 의해 코팅제의 안정화를 도모할 수 있다. 혼합 비율(중량기준)은, 예를 들어, 메틸이소부틸케톤/메틸에틸케톤=1~99/99~1의 범위를 이용할 수 있고, 바람직하게는, 20~80/80~20의 범위이다.

[0110] 상기 용제의 함유량은 경화막을 형성하는 수지 조성물의 총량(100중량부)에 대하여 20중량부~500중량부이다. 바람직하게는, 50중량부~400중량부이다.

[0111] 첨가제(f)

[0112] 상기 코팅제에는 상술한 성분들 이외에 첨가제를 첨가해도 된다. 예를 들어, 막의 경도, 내찰상성 등을 부여하기 위해 필러를 첨가해도 된다. 도공성을 높이기 위해 레벨링제를 첨가해도 된다. 기타, 내후성, 소포제 등의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0113] 보다 상세하게는, 코팅제에 의해 형성되는 경화막이 갖는 효과에 악영향을 미치지 않는 범위 내에서 활성 에너지선 증감제, 중합 금지제, 중합 개시조제, 레벨링제, 습윤성 개량제, 계면활성제, 가소제, 자외선흡수제, 광안정제, 산화 방지제, 대전 방지제, 실란 커플링제, 실리카나 알루미나에 대표되는 무기 필러, 유기 필러 등의 임

의의 성분을 추가적으로 코팅제에 함유시켜도 된다.

[0114] 상기 레벨링제의 예로서는 시판품으로서 아크릴계 표면 조정제 BYK-350, BYK-352, BYK-354, BYK-356, BYK-381, BYK-392, BYK-394, BYK-3441, BYK-3440, BYK-3550(모두 상품명, 빅케미·저팬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0115] 또한, 상기 실리콘계 표면 조정제로는 BYK-UV-3500, BYK-UV-3570(모두 상품명, 빅케미·저팬(주)제), TEGO Rad2100, 2200N, 2250, 2500, 2600, 2700(모두 상품명, 에보닉데구사저팬(주)제), X-22-2445, X-22-2455, X-22-2457, X-22-2458, X-22-2459, X-22-1602, X-22-1603, X-22-1615, X-22-1616, X-22-1618, X-22-1619, X-22-2404, X-22-2474, X-22-174DX, X-22-8201, X-22-2426, X-22-164A, X-22-164C(모두 상품명, 신에츠화학공업(주)제) 등을 들 수 있다.

[0116] 상기 내후제의 예로는 벤조트리아졸류, 히드록시페닐트리아진류, 벤조페논류, 살리실레이트류, 시아노아크릴레이트류, 트리아진류, 또는 디벤조일레졸시놀류의 자외선 흡수제를 들 수 있다.

[0117] 벤조트리아졸류의 예로는 BASF사제 TINUVIN PS, TINUVIN 99-2, TINUVIN 326, TINUVIN 384-2, TINUVIN 900, TINUVIN 928, TINUVIN 1130, TINUVIN Carboprotect 등을 들 수 있고, 히드록시페닐트리아진류의 예로는 BASF사제 TINUVIN 400, TINUVIN 405, TINUVIN 460, TINUVIN 477, TINUVIN 479 등을 들 수 있으며, 벤조페논류의 예로는 ADEKA사제 1413, 스미카캠덱스사제 Sumisorb130 등을 들 수 있고, 살리실레이트류의 예로는 페닐살리실레이트, p-tert-부틸페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트 등을 들 수 있으며, 시아노아크릴레이트류의 예로는 2-에틸헥실2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 에틸2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 등을 들 수 있고, 트리아진류의 예로는 ADEKA사제 LA-46, LA-F70 등을 들 수 있으며, 디벤조일레졸시놀류의 예로는 4,6-디벤조일레졸시놀 등을 들 수 있다.

[0118] 이들의 자외선 흡수제들은 단독으로 이용해도 되고, 복수의 자외선 흡수제들을 조합하여 이용해도 된다. 자외선 흡수제는 흡수하고 싶은 자외선의 파장에 기초하여 종류나 조합을 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0119] 또한, 상기 광안정제(HALS)로는 BASF사제 TINUVIN(등록상표) 5100(중성 타입의 범용 HALS), TINUVIN 292(화합물명: 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트), TINUVIN 152(화합물명: 2,4-비스[N-부틸-N-(1-시클로헥실록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노]-6-(2-히드록시에틸아민)-1,3,5-트리아진), TINUVIN 144(화합물명: 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]부틸말로네이트), TINUVIN123(화합물명: 데칸2산, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4피페리디닐)에스테르의 반응 생성물(1,1-디메틸에틸히드로퍼옥시드 및 옥탄 존재 하)), TINUVIN 111FDL(약 50%, TINUVIN 622, 화합물명: (부탄2산 폴리머(4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐-일)에탄올 존재 하), 약 50%, CHIMASSORB119, 화합물명: N-N'-N"-N1'''_테트라키스(4,6-비스(부틸-(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노)트리아진-2-일)-4,7-디아자데칸-1,10-디아민), 또는 (주)아데카제 아데카스터브 LA 시리즈 등, 구체적으로는 LA-52((5)-6116), LA-57((5)-5555), LA-62((5)-5711), LA-67((5)-5755), LA-82((5)-6023), LA-87((5)-6022)을 들 수 있다. 또한, 괄호 안은 기존 화학 물질 번호이다.

[0120] 상기 무기 필러의 예로는 시판품에서는 닛산화학공업제 MEK-ST-40, MEK-ST-L, MEK-ST-ZL, PGM-AC-2140Y, PGM-AC-4130Y, AS-200, AS-520, CIK 나노테크사제 아나타아제 TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2, 코발트블루, 미쿠니시키소제 산화지르코늄, 티탄산 바륨, 산화티탄, 실리카, 루미나, MUA 필러 등을 들 수 있다.

[0121] 상기 유기 필러의 예로는 세키스이화성품공업성제 테크폴리머 MBX시리즈, SBX 시리즈, 네가미공업제 아토펄 가교 아크릴비즈, 아토펄 가교 우레탄비즈, 아이카공업제 간츠펄 등을 들 수 있다.

[0122] 이들 필러들은 단독으로 이용해도 되고, 복수의 필러들을 조합하여 이용해도 된다.

[0123] 상기 코팅제에는 그 밖의 수지 성분을 첨가해도 된다. 예를 들어, 열가소성 수지, 고무 등을 들 수 있다.

[0124] 기타의 수지로서 열가소성 수지, 고무 등을 첨가함으로써, 수지 본래의 특성(역학물성, 표면·계면특성, 상용성 등)을 개선할 수 있다.

[0125] 열가소성 수지로서는, 예를 들어 다음과 같은 것들이 있다.

[0126] 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부탄디엔-스티렌 수지, 폴리(메타)아크릴레이트 수지, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리-4-메틸펜텐, 신디오택틱폴리스티렌, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌술피드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴레이트(U폴리머: 유니티카(주), 상품명, 벡토라: 폴리플라스틱스(주), 상

품명 등), 폴리이미드(카프톤: 토레이(주) 상품명, AURUM: 미츠이화학(주), 상품명 등), 폴리에테르이미드 및 폴리아미드이미드.

[0127] 나일론 6, 나일론 6,6, 나일론 6,10, 나일론 MXD6, 나일론 6,T(모두 상품명, 듀폰(주)제) 등의 폴리아미드.

[0128] 폴리에틸렌텔레프탈레이트, 폴리부틸렌텔레프탈레이트, 폴리에틸렌2,6-나프탈렌디카르복실라토 등의 폴리에스테르.

[0129] 그리고, 폴리테트라플로로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 불소수지.

[0130] 표면층(12)에 이용되는 경화성 수지는 기초재 필름 상에 도포하기 위해 코팅제로서 이용한다. 이에 따라 상기 코팅제는 액상인 것이 바람직하다. 경화성 수지가 고체인 경우에는, 이미 설명한 바와 같이, 용제에 용해하여 코팅제로서 이용하면 된다.

[0131] 상기 코팅제 중의 경화성 수지의 농도는 코팅제의 점도가 웨트 코팅법 등의 코팅 방법에 따른 점도가 되도록 선택할 수 있다. 상기 농도는 1중량%~80중량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 3중량%~60중량%이다. 상기 코팅제 중의 경화성 수지의 농도는 용제를 이용함으로써 조정할 수 있다. 상기 용제로는, 예를 들어, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 일반적인 유기 용제를 이용할 수 있다. 또한, 경화성 조성물에 함유되는 불소 화합물이 갖는 플루오로알킬기의 길이 등에 의해 용제로의 용해성이 저하된 경우에는, 불소계의 유기 용제를 이용해도 된다. 또한, 상기 코팅제에는 필요에 따라 공지의 다른 첨가제, 예를 들어, 계면활성제 등의 레벨링제를 첨가해도 된다. 이러한 레벨링제를 첨가하면 상기 코팅제의 표면 장력을 컨트롤할 수 있으며, 튐, 구멍 형성 등의 층 형성시에 생기는 표면 결함을 억제할 수 있다.

[0132] 상기 경화성 수지를 경화시키기 위한 경화 처리로는 자외선 조사, 가열, 전자선 조사 등의 경화 처리를 들 수 있다. 또한, 도막에 용제를 포함하는 경우에는, 통상적으로 70℃~200℃의 범위 내에서 수십 분 동안 도막을 가열하고, 도막 중에 잔류하고 있는 용제를 제거한 후에, 경화 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 자외선 조사에 의한 경화로는 UV 램프(예를 들어, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 메탈할라이드 램프, 하이파워 메탈할라이드 램프)로부터 200nm~400nm의 파장의 자외선을 도포액에 단시간(수초~수십 초의 범위 내) 조사하면 된다. 또한, 전자선 조사에 의한 경화로는 300kev 이하의 자기 차폐형 저에너지 전자 가속기에서 저에너지 전자선을 도포액에 조사하면 된다.

[0133] 상기 불소계 화합물(b) 및 상기 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)는 소수성 분위기 하(예를 들어, 공기 중)에서 공기와 고체(또는 액체)의 계면에 집적하기 쉬운 성질을 가진다. 이는 불소기를 포함하는 상기 (b), 상기 (c) 성분이 수지보다도 높은 소수성을 가지기 때문에, 공기측으로 끌어 당겨지는 것에 의한다고 생각된다. 이 때문에, 코팅의 과정에서, 상기 (b) 및 상기 (c) 성분이 표면층(12)의 표면 부근에 집적하며, 상기 (b) 및 상기 (c) 성분의 농도가 표면측으로 치우친다. 그 결과, 표면층(12)의 표면 부근은 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이 상기 (b) 및 상기 (c) 성분의 농도의 경사 구조를 형성한다.

[0134] 또한, 상기 (b) 및 상기 (c) 성분은 방오 재료로서 우수한 특성을 가지기 때문에 표면층(12)의 표면의 방오성을 높일 수 있다.

[0135] 적층체(100, 200)

[0136] 본 발명의 제2 실시예에 따른 적층체(100, 200)는, 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 표면층(12)을 구비하는 기초재 필름(11)과 점착층(13)을 구비한다. 적층체(100, 200)는 제조 시에는 박리 필름(14)을 구비하지만, 피착체인 물품의 표면으로 붙일 때에는 박리 필름(14)을 벗기고 이용한다.

[0137] 기초재 필름(11)

[0138] 상기 기초재 필름(11)으로는 열가소성 수지로 형성된 필름을 이용하는 것이 바람직하다.

[0139] 상기 열가소성 수지로는 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테계 수지, 아세테이트계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리올레핀계 수지, (메타)아크릴계수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리염화비닐리덴계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리비닐알코올계 수지, 폴리아크릴레이트계 수지, 폴리페닐렌설파이드계 수지, 노보넨계 수지 등의 수지를 들 수 있다. 구체적으로는, 열가소성 폴리우레탄, 폴리카프로락톤(PCL), 아크릴산 중합체, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에테르케톤, 폴리스티렌, 폴리초산비닐, 또는 이들의 유도체가 바람직하다. 이들 수지들은 단독으로 이용해도 되고, 복수의 수지를 조합하여 이용해도 된다.

[0140] 더욱 바람직하게는, 열가소성 폴리우레탄이다. 열가소성 폴리우레탄의 예로서, Argotec사제 Argotec 49510, Argotec 49510-DV, 닛폰마타이사제 에스마 URSPX86, 에스마 URSPX93, 에스마 URSPX98, 시담사제 DUS202, DU5213, DUS235, DUS501, DUS601, DUS605, DUS614, DUS203, DUS220, DUS701, XUS2086, XUS2098, DUS451, DUS450, 닛폰유니폴리머사제 유니그랜드 XN2001, XN2002, XN2004 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리히드록시 화합물로서 폴리카프로락톤 폴리올을 이용한 폴리카프로락톤계 열가소성 폴리우레탄, 폴리카보네이트 폴리올을 이용한 폴리카보네이트계 열가소성 폴리우레탄, 또는 폴리에테르 폴리올을 이용한 폴리에테르계 열가소성 폴리우레탄이 바람직하다.

[0141] 상기 기초재 필름(11)의 막 두께는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 본 발명을 적층체로서 이용하는 경우에는 상기 기초재 필름의 막 두께는 바람직하게는 25㎛~300㎛이며, 보다 바람직하게는 100㎛~200㎛이다. 상기 기초재 필름의 막 두께가 25㎛ 이상이면 기초재의 기계적 강도가 충분하며, 기초재 상에 층을 형성하는 것이 가능하게 된다. 또한, 막 두께가 300㎛ 이하이면, 적층체의 두께가 지나치게 두꺼워지지는 않는다.

[0142] 표면층(12)

[0143] 상기 표면층(12)은 우선 경화성 조성물을 함유하는 코팅제를 기초재 필름(11) 면 위에 도포한다. 건조·경화에 의해 표면층(12)을 형성한다. 표면층(12)에서는 공기와의 계면에 상기 (b) 및/또는 상기 (c) 성분이 집적하여 구성된다. 또한, "경화성 조성물"이란 코팅제 중의 가교 성분(유효 성분)이며, 상기 (a), 상기 (b), 상기 (c) 및 상기 (d) 성분을 말한다.

[0144] 상기 표면층(12)의 막 두께는 전형적으로는 1㎛~100㎛이고, 바람직하게는 10㎛~50㎛이며, 보다 바람직하게는 10㎛~30㎛이다. 상기 표면층(12)의 막 두께가 1㎛ 이상이면 기계적 강도가 충분하며, 막 두께가 100㎛ 이하이면 적층체의 두께가 지나치게 두꺼워지지는 않는다. 또한, 상기 기초재 필름에 열가소성 폴리우레탄을 이용한 경우에는 열가소성 폴리우레탄의 유연성에 의해 표면층(12)의 막 두께를 더욱 얇게 할 수 있다. 바람직한 막 두께는 1㎛~50㎛이며, 보다 바람직하게는 3㎛~30㎛이다.

[0145] 상기 경화성 조성물을 함유하는 코팅제의 코팅에는 경화성 조성물을 균일하게 코팅하는 웨트 코팅법을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 웨트 코팅법으로는 그라비아 코트법이나 다이 코트법 등을 이용할 수 있다.

[0146] 상기 그라비아 코트법은 표면에 요철의 조각 가공이 실시된 그라비아 롤을 도포액에 담그고, 그라비아 롤 표면의 요철부에 부착된 코팅제를 닥터 블레이드로 긁어 떨어드려 오목부에 액을 모아서 정확하게 계량하여 기초재로 전이시키는 방식이다. 상기 그라비아 코트법에 의해 저점도의 액을 얇게 코팅할 수 있다.

[0147] 상기 다이 코트법은 다이라고 불리우는 도포용 헤드에서 액을 가압하여 압출하면서 코팅하는 방식이다. 상기 다이 코트법에 의해 고정밀도의 코팅이 가능하게 된다. 또한, 도포시에 액이 외기에 노출되지 않기 때문에, 건조에 의한 코팅제의 농도 변화 등이 쉽게 일어나지 않는다.

[0148] 그 밖의 웨트 코팅법으로는 스핀 코트법, 바 코트법, 리버스 코트법, 롤 코트법, 슬릿 코트법, 디핑법, 스프레이 코트법, 키스 코트법, 리버스키스 코트법, 에어나이프 코트법, 커튼 코트법, 롯드 코트법 등을 들 수 있다. 코팅하는 방법은 이들 방법들로부터 필요로 하는 막 두께에 따라 적절히 선택할 수 있다. 또한, 상기 웨트 코팅법을 이용함으로써, 매분 수십 미터의 라인 속도(예를 들어, 약 20m/분)로 코팅할 수 있기 때문에, 대량으로 제조할 수 있어 생산 효율을 높일 수 있다.

[0149] 점착층(13)/박리 필름(14)

[0150] 상기 점착층(13)은 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 표면층(12)에 의해 방오 처리한(또는, 방오 처리할) 기초재 필름(11)의 역면측에 점착제를 도포하여 형성된다. 상기 기초재 필름(11)의 면 상에 직접 형성해도 되고, 기초재 필름(11)과의 사이에 다른 층을 개재하여 적층해도 된다.

[0151] 상기 점착층(13)에 이용되는 점착제로는 아크릴계 점착제, 고무계 점착제, 우레탄계 점착제, 실리콘계 점착제 등을 사용하는 것이 가능하다. 제품 설계 면에서 장기간의 내구성을 필요로 하는 용도라면 내열성, 내후성 등이 우수한 아크릴계 점착제가 바람직하다.

[0152] 상기 아크릴계 점착제로는 아크릴산 에스테르를 주체로 하는 모노머 성분에 카르복실기나 히드록실기 등의 관능기를 갖는 모노머 성분을 공중합한 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴계 점착제를 들 수 있다.

[0153] 아크릴산 에스테르로는, 예를 들어, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, sec-부틸(메

타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 이소펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 운데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 펜타데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴레이트, 헵타데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 노나데실(메타)아크릴레이트, 에이코실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 1-아다만틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 알킬(메타)아크릴레이트들은 1종류 또는 2종류 이상을 이용할 수 있다.

[0154] 알킬(메타)아크릴레이트에 다음의 모노머 성분을 공중합할 수 있다. 이러한 공중합 가능한 모노머 성분으로서는, 예를 들어, 이타콘산, 마레인산, 크로톤산, 이소크로톤산, 푸마르산, (메타)아크릴산, 카르복시에틸(메타)아크릴레이트, 카르복시펜틸(메타)아크릴레이트 등의 카르복실기를 함유하는 모노머; (메타)아크릴산2-히드록시에틸, (메타)아크릴산3-히드록시프로필, (메타)아크릴산4-히드록시부틸, (메타)아크릴산6-히드록시헥실, (메타)아크릴산8-히드록시옥틸, (메타)아크릴산10-히드록시데실, (메타)아크릴산12-히드록시라우릴, (4-히드록시메틸시클로헥실)-메틸아크릴레이트 등의 히드록실기 함유 모노머; 글리시딜(메타)아크릴레이트, 메틸글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 글리시딜기 함유 모노머; 아크릴로니트릴, 메타아크릴로니트릴 등의 시아노아크릴레이트계 모노머; N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-히드록시에틸(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로일몰포린, N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-3-몰포리논, N-비닐-2-카프로락탐, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-1,3-옥사딘-2-온, N-비닐-3,5-몰포린디온, N-시클로헥실말레이미드, N-페닐말레이미드, N-아크릴로일피롤리딘, t-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 함질소 모노머, 스티렌이나 스티렌의 유도체, 초산비닐 등의 모노머 등을 들 수 있다. 이들 모노머들을 필요에 따라, 1종 또는 2종 이상을 (메타)아크릴산 에스테르에 공중합시켜 사용할 수 있다.

[0155] 본 발명에 이용되는 점착제는, 예를 들어, 아크릴산부틸 및 아크릴산2-에틸헥실로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종류와 아크릴산 및 메타크릴산으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종류의 카르복실기 함유 모노머를 포함하는 것이 바람직하다.

[0156] 본 발명에 이용되는 점착제는 내열성·내후성의 향상, 예를 들어, 아크릴산메틸 및 초산비닐 등의 경질 성분을 첨가하여 유리 전이 온도(Tg)를 올렸다. 이와 같은 유리 전이 온도의 조정에 이용하는 경질 성분으로는 아크릴산메틸, 초산비닐, 메타크릴산메틸, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

[0157] 또한, 내후성 등의 각종 물성의 추가적인 향상을 위해, 필요에 따라 자외선 흡수제, 광안정제 등을 첨가해도 된다.

[0158] 상기 경질 성분의 비율로는 점착제 전량에 대하여 10중량%~80중량%이며, 20중량%~70중량%가 바람직하며, 30중량%~60중량%가 보다 바람직하다.

[0159] 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 5만~200만이고, 10만~150만이 바람직하며고, 15만~100만이 보다 바람직하다.

[0160] 수 평균 분자량(Mn)은 1만~50만이고, 1만~40만이 바람직하며, 1만~30만이 보다 바람직하다.

[0161] 분산값은 1~20이고, 1~15가 바람직하며, 2~10이 보다 바람직하다.

[0162] 유리 전이 온도는 -70~0℃이고, -40~0℃가 바람직하며, -30~0℃가 보다 바람직하고, -20~0℃가 특히 바람직하다.

[0163] 상기점착층(13)이 되는 조성물을 박리 필름(14) 또는 기초재 필름(11)에 도포하는 경우, 통상적으로 수행되고 있는 그라비아 코트법, 바 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 롤 코트법, 다이 코트법, 나이프 코트법, 에어나이프 코트법, 핫멜트 코트법, 커튼 코트법 등으로 수행할 수 있다.

[0164] 상기 점착층(13)의 두께는 부착 후의 밀착성의 측면에서 10㎛~100㎛이고, 15㎛~50㎛가 바람직하며, 25㎛~45㎛가 보다 바람직하다.

[0165] 상기 박리 필름(14)으로는, 예를 들어, 폴리에스테르계 수지, 폴리올레핀계 수지 등의 플라스틱 필름, 셀로판, 글라신지 등의 실링 처리된 종이를 이용할 수 있다. 또한, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 장쇄 알킬기 함유 카바메이트 등의 박리제를 편면 또는 양면에 코팅한 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 수지

필름 등을 이용할 수 있다.

[0166] 상기 박리 필름의 두께는 사용하는 재료에 따라 다소 다르지만, 통상적으로 10㎛~250㎛이며, 20㎛~200㎛가 바람직하다.

[0167] 본 발명의 적층체는 표면층에 의해 우수한 자기 수복성, 높은 발수성, 방오성, 신장성, 윤활성 등을 가진다. 또한, 표면층에 의해 표면을 매끄럽게 할 수 있고, 반사율을 억제할 수 있어 광택감을 가지게 할 수 있다. 또한, 피착체에 붙일 때까지는 점착층의 점착면은 박리성이 높은 박리 필름에 의해 보호되기 때문에, 점착성을 열화시키지 않고 유통 및 운반할 수 있다.

[0168] 표면보호 물품

[0169] 본 발명의 제3 실시예에 따른 표면보호 물품에 대하여 설명한다. 본 발명의 적층체를 부착하는 피착체로서의 물품으로는, 예를 들어, 자동차, 항공기, 선박 등을 들 수 있다. 이들 물품들의 각종 본체 부분, 특히 날아드는 파편(예를 들어, 모래, 돌 등), 곤충류 등의 위험에 노출되는 부분(예를 들어, 앞쪽 후드의 선단 및 다른 선단 표면, 로커 패널 등) 등의 도포면 보호에 유효하다.

[0170] 또한, 예를 들어, 창문, 건축 재료, 디지털 사이네이지, 포장, 오피스 용품등에 이용할 수 있고, 일렉트로닉스, 보안, 산업 등의 폭넓은 분야에서 이용할 수 있다. 또한, 간호, 의료 분야에서 폐기물의 패킹이나, 의료 기기 표면의 보호 등에도 응용될 수 있다. 추가적으로, 보호된 물품의 표면을 매끄럽게 할 수 있기 때문에 의장성을 향상시킬 수 있다.

[0171] 실시예

[0172] 시험 1

[0173] 제조예 1: 우레탄(메타)아크릴레이트 수지(a)의 합성

[0174] 4,4'-디시클로헥실메탄디소시아네이트(상품명: 디스모듈(등록상표), 스미바이엘우레탄(주)제)를 306g(1.2몰), 1,4-시클로헥산디메탄올을 이용한 폴리카보네이트디올(상품명: ETERNACOLL(등록상표) UC-100, 우베코산(주)제)을 1000g(1몰), 2-부타논(MEK, 메틸에틸케톤) 1700g을 넣고, 70℃~80℃의 조건에서 반응을 수행하였고, 소정의 잔존 이소시아네이트 농도가 될 때까지 반응시켰다. 이어서, 2-히드록시에틸아크릴레이트(상품명: BHEA, (주)닛폰쇼쿠바이제) 255g(2.2몰) 및 중합 금지제로서 히드로키논모노에틸에테르(상품명: MQ, 카와구치화학공업(주)제) 0.85g을 첨가 후, 다른 70℃~80℃의 조건에서 잔존 이소시아네이트 농도가 0.1중량%가 될 때까지 반응시켜 폴리카보네이트계 우레탄아크릴레이트 수지(a)를 얻었다. 또한, MEK 642g을 추가하여, 고형분 농도 40중량%으로 조정하였다. 얻어진 중합체의 GPC 분석에 의해 구한 중량 평균 분자량은 100,000이었다.

[0175] 제조예 2: 중합성 관능기를 갖는 불소계 화합물(b)의 합성

[0176] 질소 분위기 하의 실온에서 퍼플루오로폴리에테르로서 양 말단이 수산기의 Sovay Solexis제 Fomblin Zdol-4000(평균 분자량: 4000) 50g을 헥사플로로-m-크실렌(70g)에 용해시켰고, 이에 아크릴로일옥시에틸이소시아네이트(상품명: 카렌즈AOI, 쇼와덴코(주)제) 3.59을 첨가하고, 질소 분위기 하에서 45℃까지 가열하였다. 디라우린산 디부틸주석(도쿄카세이(주)제) 0.076g을 메틸에틸케톤(와코준야쿠(주)제) 0.55g에 녹인 용액을 떨어뜨렸고, 45℃~50℃에서 2시간 교반하였다. 또한, 디라우린산디부틸주석(도쿄카세이(주)제) 0.043g을 메틸에틸케톤(와코준야쿠(주)제) 0.55g에 녹인 용액을 첨가하였고, 같은 온도에서 2시간 교반하였다. 그 후, 반응액을 식혔고, 메탄올(2.0g)을 떨어뜨렸다. 같은 온도에서 30분 교반하였고, 메틸에틸케톤(7.4g)으로 희석하였으며, 양 말단에 중합성 관능기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 화합물(b)의 용액을 얻었다(134g 고형분, 40중량%).

[0177] 제조예 3: 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c)의 합성; 중합체 A-1의 합성

[0178] 환류기, 적하 깔대기를 설치한 질소 시일된 4구환저 플라스크 중에 다음 화합물A(25g), 사일러플레인 FM0721(6.3g, JNC(주)제), 메타크릴산2-히드록실에틸(18.8g), 메타크릴산메틸(12,5g), 메틸에틸케톤(62g)을 가하였고, 오일 배스를 이용하여 15분 환류·탈기시킨 후, 아조비스이소부티로니트릴(0.48g), 멜캅토초산(0.054g)을 메틸에틸케톤(4.8g)에 용해시킨 용액을 투입하였고, 중합을 개시시켰다. 중합 개시 3시간 후에 아조비스이소부티로니트릴(0.48g)을 메틸에틸케톤(4.3g)에 용해시켜 첨가하였고, 5시간 숙성시켜 얻어진 공중합체의 용액을 얻었다. 또한, 중합 금지제로서 파라메톡시페놀(0.16g), 디라우릴산 디부틸주석(0.15g, 쇼와덴코(주)제)을 메틸에틸케톤(1.5g)에 용해시켜 첨가한 후, 카렌즈AOI(26.4g)을 액온 35℃에서 50℃가 되도록 적하 깔대기를 이

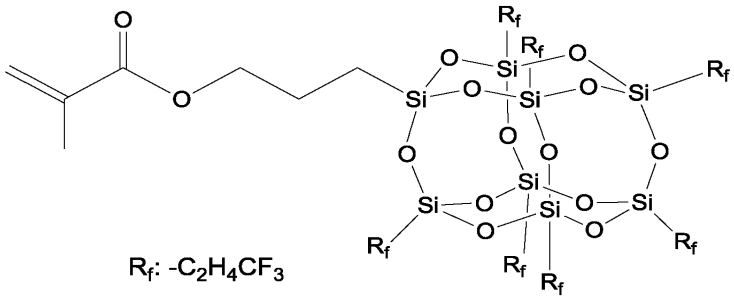
용하여 떨어뜨렸고, 적하 후 3시간 45℃에서 숙성시켰다.

[0179] 그 후 메탄올(9g)을 첨가하여 처리한 후, 더욱 파라메톡시페놀(0.16g)을 가하였고, 이를 메틸이소부틸케톤(107.3g)으로 희석함으로써 목적으로 하는 중합체 (A-1)의 30중량% 용액을 얻었다.

[0180] 얻어진 중합체 (A-1)는 중량 평균 분자량: Mw 42,000, 다분산 지수: Mw/Mn 1.9였다. 중량 평균 분자량 및 다분산 지수는 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC, 형식 번호: 얼라이언스 2695, 워터즈사제, 컬럼: Shodex GPC KF-804Lx 2개(직렬), 가드컬럼: KF-G)를 이용하여 측정하였다.

[0181] 화합물 A는 다음 식(5)에 나타낸 분자 구조를 가진다.

[0182] [화학식 6]


O
O
Si
O
Si
O
Si

하였고, 교반 날개로 30분 동안 23℃에서 교반하였으며, 고형분 23중량%, 점도 1000CPS로 조정하였다. 점착제 A의 중량 평균 분자량(Mw)은 55만, 유리 전이 온도는 -16℃이다.

[0196] 실시예 1: 적층체 1 의 조제

[0197] 편면에 50㎛의 폴리에틸렌테레프탈레이트제 보호 필름을 붙인 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: Argotec 49510, Argotec사제, 두께 6mil=152.4㎛)의 열가소성 폴리우레탄 필름 상에 다이코트에 의해 조제한 점착제 A를 도포하였고, 70℃×3분의 조건에서 건조하였으며, 30㎛의 점착층을 형성시켰다. 또한, 점착층면 상에 실리콘 수지로 박리 처리된 두께 75㎛의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(박리 필름 A, 표면 거칠기 716nm)을 고무 롤을 이용하여 압착시켰고, 45℃의 환경에서 1일간 양생하였다. 그 후, 50㎛의 폴리에틸렌테레프탈레이트제 보호 필름을 벗겼고, 그 면에 코팅제 C를 코팅 롯드 No.8(R. D. S. Webster사제)을 이용하여 도포하고, 90℃×3분의 조건에서 건조하였다. 그 후, 퓨전제 H-Bulb를 구비한 컨베이어식 자외선 조사 장치를 이용하여(적산 광량: 850mJ/㎠) 광경화시켰고, 도막 두께가 5㎛인 표면층을 갖는 적층체 1을 얻었다.

[0198] 실시예 2: 적층체 2의 조제

[0199] 코팅제 C 대신에 코팅제 E를 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 2를 얻었다.

[0200] 비교예 1: 적층체 3의 조제

[0201] 편면에 50㎛의 폴리에틸렌테레프탈레이트제 보호 필름을 붙인 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: Argotec 49510, Argotec사제, 두께 6mil=152.4㎛mm)의 열가소성 폴리우레탄 필름 상에 다이코트에 의해 조제한 점착제 A를 도포하였고, 70℃×3분의 조건으로 건조하였으며, 30㎛의 점착층을 형성시켰다. 또한, 점착층면 상에 실리콘 수지로 박리 처리된 두께 75㎛의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(박리 필름 A, 표면 거칠기 716nm)을, 고무 롤러를 이용하여 압착시켰고, 45℃의 환경에서 1일간 양생하여 적층체 3을 얻었다.

[0202] 비교예 2: 적층체 4의 조제

[0203] 코팅제 C 대신에 코팅제 A를 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 4를 얻었다.

[0204] 비교예 3: 적층체 5의 조제

[0205] 코팅제 C 대신에 코팅제 B를 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 5를 얻었다.

[0206] 비교예 4: 적층체 6의 조제

[0207] 코팅제 C 대신에 코팅제 D를 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 6을 얻었다.

[0208] 시험 방법

[0209] (1) 자기 수복성: 신주 브러쉬 손상 복원성 테스트

[0210] 폭 40mm, 길이 130mm의 크기로 재단한 적층체의 박리 필름을 벗기고, 물 1L에 베이비 샴푸(베이비 전신 샴푸, 존슨·엔드·존슨제)를 2방울~3방울 혼합한 수용액을 스프레이로 점착층 면측, 표면 및 자동차용 흑색 도료가 도포되어 있는 도장판(폭 50mm, 세로 150mm, 두께 1.2mm) 위로 분무하였고, 적층체의 점착층면을 고무제의 스퀴지로 기포, 수포를 밀어내면서 도막판에 붙였다. 그 후, 점착층면과 도장판에 잔존하는 기포, 수포가 눈으로 보아 없어질 때까지 실온에서 방치함으로써 샘플을 얻었다. 자기 수복 시험은 4행 신주 브러쉬(ASONE)를 이용하여, 시험편의 표면을 하중 1000kgf, 속도 3000mm/min, 편도 100mm의 거리, 10왕복(표면성 시험기 HEIDON TyPe: 14W 신토과학(주)제) 문지른 후, 신주 브러쉬를 빠르게 제거하여 표면에 붙은 찰상이 없어질 때까지의 시간을 관찰하였다.

[0211] ○: 1분 이내에 찰상이 없어졌다.

[0212] ×: 1분 초과해도 찰상이 없어지지 않았다.

[0213] (2) 발수성: 접촉각 측정

[0214] 적층체의 표면층을 프로브 액체로서 증류수(질소·인 측정용, 간토화학(주)제)를 이용하고, 접촉각계(Drop Master 400, 교와가이멘과학(주)제)를 사용하여 적층체의 표면층의 물의 접촉각을 측정하였다.

[0215] (3) 방오성(발유성): 매직 잉크 제거 테스트

[0216] 적층체의 표면층을 흑색 유성 마커(Sharpie제)로 그렸고, 유성 잉크의 튐, 및 다스퍼 K-3(오즈산업(주)제)에서

의 제거성을 평가하였다.

[0217] ○: 잉크가 튀어, 깨끗하게 제거되었다.

[0218] ×: 제거되지 않았다.

[0219] (4) 신장성: 인장 시험 파단신율

[0220] 폭 35㎜, 길이 200㎜의 크기로 재단한 적층체의 박리 필름을 벗기고, 인장시험기(스트로그래프 VG, (주)토요세이키제작소제)의 상하의 크로스헤드에 척간 거리가 100㎜가 되도록 설치하였고, 크로스헤드 속도 127㎜/분으로 상방으로 이동시켰으며, 눈으로 보아 표면에 크랙이 발생하는 이동 거리를 측정하였고, 다음 식으로 파단신율을 산출하였다.

[0221] 파단신율(%)=크로스헤드 이동거리(㎜)/척간 거리(㎜)×100

[0222] (5) 윤활성: 스퀴지 슬라이딩 테스트

[0223] 폭 40㎜, 길이 130㎜의 크기로 재단한 적층체의 박리 필름을 벗겼고, 물 1L에 베이비 샴푸(베이비 전신 샴푸, 존슨·엔드·존슨제)를 2방울~3방울 혼합한 수용액을 스프레이로 점착층면측, 표면 및 자동차용 흑색 도료가 도포되어 있는 도장판(폭 50㎜, 세로 150㎜, 두께 1.2㎜) 위에 분무하였고, 적층체의 점착층면을 고무제의 스퀴지로 기포, 수포를 밀어내면서 도막판에 붙였다.

[0224] ○: 자연스럽게 붙여졌다.

[0225] × : 걸림이 발생하였다.

표 1

[0226]

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
적층체		적층체 1	적층체 2	적층체 3	적층체 4	적층체 5	적층체 6
층구성	기초재	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510
	코팅제(함유성분)	코팅제 C (a)+(b)	코팅제 E (a)+(b)+(c)	없음 (기초재만)	코팅제 A (모노머)	코팅제 B (a)	코팅제 D (a)+(c)
	점착제	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A
	박리필름	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A
특성평가	신주 브러쉬 손상 복원성	○	○	○	×	○	○
	물 접촉각(°)	107	108	<100	<100	<100	102
	매직 잉크 테스트	○	○	×	×	×	×
	파단신율(%)	80	80	-	5	80	80
	스퀴지 슬라이딩 시험	×	○	×	×	×	○

[0227] 실시예 1 및 실시예 2의 처리로 자기 수복성, 발수발유성(방오성), 신장성 등의 성능의 양립이 부여된다. 또한, 실시예 2에서 더욱 표면의 윤활성이 향상된다.

[0228] 시험 2

[0229] 제조예 10: 코팅제 F의 조제

[0230] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 74.2g, 불소계 화합물(b) 0.1g, 메틸이소부틸케톤 23.3g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a) 및 (b)) 30중량%의 코팅제 F를 얻었다. 코팅제 F는 (a) 및 (b) 성분을 포함한다.

[0231] 제조예 11: 코팅제 G의 조제

[0232] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 73.5g, 불소계 화합물(b) 0.8g, 메틸이소부틸케톤 23.3g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a) 및 (b)) 30중량%의 코팅제 G를 얻었다. 코팅제 G는 (a) 및 (b) 성분을 포함한다.

[0233] 제조예 12: 코팅제 H의 조제

[0234] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 69.0g, 불소계 화합물(b) 5.3g, 메틸이소부틸케톤 23.4g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a) 및 (b)) 30중량%의 코팅제 H를 얻었다. 코팅제 H는 (a) 및 (b) 성분을 포함한다.

[0235] 제조예 13: 코팅제 I의 조제

[0236] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 66.8g, 불소계 화합물(b) 7.5g, 메틸이소부틸케톤 23.4g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a) 및 (b)) 30중량%의 코팅제 I를 얻었다. 코팅제 I는 (a) 및 (b) 성분을 포함한다.

[0237] 실시예 3: 적층체 7 의 조제

[0238] 코팅제 C 대신에 코팅제 F를 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 7을 얻었다.

[0239] 실시예 4: 적층체 8의 조제

[0240] 코팅제 C 대신에 코팅제 G를 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 8을 얻었다.

[0241] 실시예 5: 적층체 9의 조제

[0242] 코팅제 C 대신에 코팅제 H를 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 9를 얻었다.

[0243] 실시예 6: 적층체 10의 조제

[0244] 코팅제 C 대신에 코팅제 1을 이용한 점 이외에는 적층체 1과 마찬가지로 하여 적층체 10을 얻었다.

[0245] 시험 방법

[0246] 시험 방법은 상술한 시험 1과 마찬가지로 한다.

표 2

[0247]

		실시예 1	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
적층체		적층체 1	적층체 7	적층체 8	적층체 9	적층체 10
층구성	기초재	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510
	코팅제 (a) : (b)	코팅제 C 95 : 5	코팅제 F 99.9 : 0.1	코팅제 G 99 : 1	코팅제 H 93 : 7	코팅제 I 90 : 10
	점착제	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A
	박리필름	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A
특성평가	신주 브러쉬 손상복원성	○	○	○	○	×
	물 접촉각 (°)	107	<100	105	107	107
	매직 잉크 테스트	○	×	○	○	○
	파단신율(%)	80	80	80	80	50
	스퀴지 슬라이딩 시험	×	×	×	×	×

[0248] (a) 및 (b) 성분의 중량비((a): (b))에 있어서, (b)성분의 비율이 1중량부~7중량부일 때에 성능을 발휘한다.

[0249] 시험 3

[0250] 제조예 14: 코팅제 J의 조제

[0251] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 71.2g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체 (c) 0.01g, 메틸이소부틸케톤 23.6g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 J를 얻었다. 코팅제 J는 (a), (b) 및 (c) 성분을 포함한다.

[0252] 제조예 15: 코팅제 K의 조제

[0253] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 71.2g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 0.1g, 메틸이소부틸케톤 23.6g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 K를 얻었다. 코팅제 K는 (a), (b) 및 (c) 성분을 포함한다.

[0254] 제조예 16: 코팅제 L의 조제

[0255] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 69.0g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 3g, 메틸이소부틸케톤 22.9g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 L을 얻었다. 코팅제 L은 (a), (b) 및 (c) 성분을 포함한다.

[0256] 제조예 17: 코팅제 M의 조제

[0257] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 67.5g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 5g, 메틸이소부틸케톤 22.4g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 M을 얻었다. 코팅제 M은 (a), (b) 및 (c) 성분을 포함한다.

[0258] 실시예 7: 적층체 11의 조제

[0259] 코팅제 E 대신에 코팅제 J를 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 11을 얻었다.

[0260] 실시예 8: 적층체 12의 조제

[0261] 코팅제 E 대신에 코팅제 K를 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 12를 얻었다.

[0262] 실시예 9: 적층체 13의 조제

[0263] 코팅제 E 대신에 코팅제 M을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여, 적층체 13을 얻었다.

[0264] 실시예 10: 적층체 14의 조제

[0265] 코팅제 E 대신에 코팅제 M을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여, 적층체 14를 얻었다.

[0266] 시험 방법

[0267] 시험 방법은 상술한 시험 1과 마찬가지로 한다.

[0268] *표 3*

		실시예 2	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
적층체		적층체 2	적층체 11	적층체 12	적층체 13	적층체 14
층구성	기초재	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510
	코팅제 (a) : (b) : (c)	코팅제 E 94 : 5 : 1	코팅제 J 95 : 5 : 0.01	코팅제 K 95 : 5 : 0.1	코팅제 L 91 : 5 : 4	코팅제 M 88 : 5 : 7
	점착제	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A
	박리필름	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A

특성평가	신주 브러쉬 손상복원성	○	○	○	○	○
	물 접촉각 (°)	108	107	107	108	107
	매직 잉크 테스트	○	○	○	○	○
	파단신율(%)	80	80	80	80	60
	스퀴지 슬라이딩 시험	○	×	○	○	○

[0269] (a), (b) 및 (c) 성분의 중량비((a): (b): (c))에 있어서, (c) 성분의 비율이 0.1중량부~5중량부일 때에 성능을 발휘한다.

[0270] 시험 4

[0271] 실시예 11: 적층체 15의 조제

[0272] 코팅 롯드 No. 8 대신에 No. 4를 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 도막 두께 3㎛의 적층체 15를 얻었다.

[0273] 실시예 12: 적층체 16의 조제

[0274] 코팅 롯드 No. 8 대신에 No. 16을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 도막 두께 10㎛의 적층체 16을 얻었다.

[0275] 실시예 13: 적층체 17의 조제

[0276] 코팅 롯드 No. 8 대신에 No. 30을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 도막 두께 20㎛의 적층체 17을 얻었다.

[0277] 실시예 14: 적층체 18의 조제

[0278] 코팅 롯드 No. 8 대신에 No. 55를 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 도막 두께 30㎛의 적층체 18을 얻었다.

[0279] 시험 방법

[0280] 시험 방법은 상술한 시험 1과 마찬가지로 한다.

표 4

[0281]

		실시예 2	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
적층체		적층체 2	적층체 15	적층체 16	적층체 17	적층체 18
층구성	기초재	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510
	코팅제	코팅제 E	코팅제 E	코팅제 E	코팅제 E	코팅제 E
	표면층 막두께	5㎛	3㎛	10㎛	20㎛	30㎛
	점착제	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A
	박리필름	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A
특성평가	신주 브러쉬 손상복원성	○	×	○	○	○
	물 접촉각 (°)	108	108	108	108	108
	매직 잉크 테스트	○	×	○	○	○
	파단신율(%)	80	90	80	70	60
	스퀴지 슬라이딩 시험	○	○	○	○	○

[0282] 표면층의 막 두께가 5㎛ 이상일 대에 성능을 발휘한다.

[0283] 시험 5

[0284] 제조예 18: 코팅제 N의 조제

[0285] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 70.5g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 1g, 메틸이소부틸케톤 20.4g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g, 자외선 흡수제(f)(상품명: Tinuvin 384-2, BASF사제, 고형분 95중량%) 3g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 N을 얻었다. 코팅제 N은 (a), (b), (c) 및 (f) 성분을 포함한다.

[0286] 제조예 19: 코팅제 O의 조제

[0287] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 70,5g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 1g, 메틸이소부틸케톤 20.4g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g, 광안정제(f)(상품명: Tinuvin 292, BASF사제, 고형분 100중량%) 2.8g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 O를 얻었다. 코팅제 O는 (a), (b), (c) 및 (f) 성분을 포함한다.

[0288] 제조예 20: 코팅제 P의 조제

[0289] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 70.5g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 1g, 메틸이소부틸케톤 4.5g, 광중합 개시제(d)(상품명 : 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g, 무기 필러(f)(상품명 : 코발트블루, CIK 나노테크사제, 고형분 15중량%) 18.8g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 P를 얻었다. 코팅제 P는 (a), (b), (c) 및 (f) 성분을 포함한다.

[0290] 제조예 21: 코팅제 Q의 조제

[0291] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 70.5g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 1g, 메틸이소부틸케톤 17.6g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g, 자외선 흡수제(f)(상품명: Tinuvin 384-2, BASF사제, 고형분 95중량%) 3g, 광안정제(f)(상품명: Tinuvin 292, BASF사제, 고형분 100중량%) 2.8g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 Q를 얻었다. 코팅제 Q는 (a), (b), (c) 및 (f) 성분을 포함한다.

[0292] 제조예 22: 코팅제 R의 조제

[0293] 우레탄(메타)아크릴레이트계 수지(a) 70.5g, 불소계 화합물(b) 3.8g, 플루오로실세스퀴옥산 유도체(c) 1g, 메틸이소부틸케톤 0.1g, 광중합 개시제(d)(상품명: 이르가큐어 184, BASF사제) 1.5g, 자외선 흡수제(f)(상품명: Tinuvin 384-2, BASF사제, 고형분 95중량%) 3g, 광안정제(f)(상품명: Tinuvin 292, BASF사제, 고형분 100중량%) 2.8g, 무기 필러(f)(상품명: 코발트블루, CIK 나노테크사제, 고형분 15중량%) 18.8g을 0.3L 스케일의 스텐레스제 보틀에 가하였고, 교반 날개로 1시간 교반하였으며, 고형 성분(유효 성분 (a), (b) 및 (c)) 30중량%의 코팅제 R을 얻었다. 코팅제 R은 (a), (b), (c) 및 (f) 성분을 포함한다.

[0294] 실시예 15: 적층체 19의 조제

[0295] 코팅제 E 대신에 코팅제 N을 이용함 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 19를 얻었다.

[0296] 실시예 16: 적층체 20의 조제

[0297] 코팅제 E 대신에 코팅제 O를 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 20을 얻었다.

[0298] 실시예 17: 적층체 21의 조제

[0299] 코팅제 E 대신에 코팅제 P를 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 21을 얻었다.

[0300] 실시예 18: 적층체 22의 조제

[0301] 코팅제 E 대신에 코팅제 Q를 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 22를 얻었다.

[0302] 실시예 19: 적층체 23의 조제

[0303] 코팅제 E 대신에 코팅제 R을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 23을 얻었다.

[0304] 시험 방법

[0305] 시험 방법은 상술한 시험 1과 마찬가지로 한다.

표 5

[0306]

		실시예 2	실시예 15	비교예 16	비교예 17	비교예 18	비교예 19
적층체		적층체 2	적층체 19	적층체 20	적층체 21	적층체 22	적층체 23
층구성	기초재	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510	Argotec 49510
	코팅제 (a)의 고형분에 대한 (f)의 비율	코팅제 E 0%	코팅제 N 자외선 흡수제 : 10%	코팅제 O 광안정제 : 10%	코팅제 P 무기 필러 : 10%	코팅제 Q 자외선 흡수제 : 10% 광안정제 : 10%	코팅제 R 자외선 흡수제 : 10% 광안정제 : 10% 무기 필러 : 10%
	점착제	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A
	박리필름	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A
특성평가	신주 브러쉬 손상복원성	○	○	○	○	○	○
	물 접촉각 (°)	108	108	108	108	107	107
	매직 잉크 테스트	○	○	○	○	○	○
	파단신율(%)	80	80	80	80	80	80
	스퀴지 슬라이딩 시험	○	○	○	○	○	○

[0307] (f) 성분을 첨가한 경우도, 자기 수복성, 발수발유성(방오성), 신장성, 표면의 윤활성 등에 대한 영향은 없다.

[0308] 시험 6

[0309] 실시예 20: 적층체 24의 조제

[0310] 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: Argotec 49510, Argotec사제, 두께6mil=152.4㎛) 대신에 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: 에스마URS PX98, 니혼마타이사제, 두께 150㎛)을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 24를 얻었다.

[0311] 실시예 21: 적층체 25의 조제

[0312] 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: Argotec49510, Argotec사제, 두께6mil=152.4㎛) 대신에 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: XUS2098, 시담사제, 두께 150㎛)을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 25를 얻었다.

[0313] 실시예 22: 적층체 26의 조제

[0314] 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: Argotec49510, Argotec사제, 두께6mil=152.4㎛) 대신에 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: DUS451, 시담사제, 두께 150㎛)을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 26을 얻었다.

[0315] 비교예 5: 적층체 27의 조제

[0316] 열가소성 폴리우레탄 필름(상품명: Argotec49510, Argotec사제, 두께6mil=152.4㎛) 대신에 폴리에스테르 필름(상품명: 루미라-T60, 토레이사제, 두께 125㎛)을 이용한 점 이외에는 적층체 2와 마찬가지로 하여 적층체 27을 얻었다.

[0317] 시험 방법

[0318] 시험 방법은 상술한 시험 1과 마찬가지로 한다.

표 6

[0319]

		실시예 2	실시예 20	실시예 21	실시예 22	비교예 5
적층체		적층체 2	적층체 24	적층체 25	적층체 26	적층체 27
층구성	기초재	Argotec 49510	에스마 URS PX98	XUS 2098	DUS450	루미라 T60
	코팅제	코팅제 E	코팅제 E	코팅제 E	코팅제 E	코팅제 E
	점착제	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A	점착제 A
	박리필름	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A	박리필름 A
특성평가	신주 브러쉬 손상복원성	○	○	○	○	○
	물 접촉각 (°)	108	108	108	108	108
	매직 잉크 테스트	○	○	○	○	○
	파단신율(%)	80	80	80	80	5
	스퀴지 슬라이딩 시험	○	○	○	○	○

[0320] 열가소성 폴리우레탄 필름을 기초재에 이용하면 그 종류에 상관없이 신장성이 좋은 적층체가 얻어진다.

[0321] 시험 7

[0322] 제조예 23: 피착체 A 의 작성

[0323] 폴리카보네이트 시트(상품명: PC1151, 테이진사제, 판라이트 두께: 2㎜, 폭: 70㎜, 길이: 150㎜)의 편면을 샌드페이퍼(#800)를 이용하여 흠집을 내서 피착체 A를 작성한다.

[0324] 실시예 23: 시험체 A의 작성

[0325] 폭 40㎜, 길이 130㎜의 크기로 재단한 적층체 2의 박리 필름을 벗겼고, 물 1L에 베이비 샴푸(베이비 전신 샴푸, 존슨·엔드·존슨제)를 2방울~3방울 혼합한 수용액을 스프레이로 점착층면측, 표면 및 폴리카보네이트 시트(상품명: PC1151, 테이진사제, 판라이트 두께: 2㎜, 폭: 70㎜, 길이: 150㎜) 상으로 분무하였으며, 적층체의 점착층면을 고무제의 스퀴지로 기포, 수포를 밀어내면서 폴리카보네이트 시트에 붙였고, 시험체 A를 작성하였다.

[0326] 실시예 24: 시험체 B의 작성

[0327] 폴리카보네이트 시트(상품명: PC1151, 테이진사제, 판라이트 두께: 2㎜, 폭: 70㎜, 길이: 150㎜) 대신에 피착체 A를 이용한 점 이외에는 실시예 23과 마찬가지로 하여 시험체 B를 작성하였다.

[0328] 시험 방법

[0329] (1) 광학 특성: 전체 광선 투과율과 헤이즈

[0330] 헤이즈미터(스가시험기 Hz-2)를 이용하여 시료 측정실 내의 적분구의 개구측으로 시료를 눌러 세트하였고, 전체 광선 투과율과 헤이즈를 측정하였다(JIS K7105).

[0331] (2) 내구성: 치핑 시험

[0332] 간이 치핑 시험기(JNC 자작)를 이용하여, 분쇄석(7호) 50g을 시속 40㎞로 충돌시켰고, 눈으로 기초재의 외관을 확인하였다. 기초재에 적층체가 붙어 있는 경우는 기초재로부터 필름을 벗기고 외관을 확인하였다.

[0333] ○: 손상 없음

[0334] ×: 손상 있음

표 7

[0335]

		참고예 1	참고예 2	실시예 23	실시예 24
시험체				시험체 A	시험체 B
층구성	기초재	PC1151	피착체 A	PC1151	피착체 A
	적층체	-	-	적층체 2	적층체 2
특성	전체 광투과율(%T)	91.0	89.0	91.0	91.0
평가	헤이즈(%)	0.8	12.7	0.8	1.3
	내구성	×	×	○	○

[0336] 적층체의 부착에 의해 표면을 매끄럽게 할 수 있기 때문에 헤이즈값이 저하되고, 피착체의 의장성이 향상된다. 또한, 적층체의 부착에 의해 기초재를 보호할 수 있어 내구성이 향상된다.

[0337] 본 명세서 중에서 인용하는 간행물, 특허 출원 및 특허를 포함하는 모든 문헌을 각 문헌을 개별로 구체적으로 나타내고, 참조하여 추가하는 점 및 그 내용의 모두를 여기에서 서술하는 점과 동일한 정도로 참조하여 여기에 추가한다.

[0338] 본 발명의 설명에 관련하여(특히, 다음의 청구항에 관련하여) 이용되는 명사 및 동일한 지시어의 사용은 본 명세서 중에서 특별히 지적하거나, 분명히 문맥과 모순되지 않는 한, 단수 및 복수의 양방에 미치는 것으로 해석된다. "구비한다", "가진다", "함유한다" 및 "포함한다"라는 표현은 특별히 예고하지 않는 한, 오픈 앤드 텀(즉, "~을 포함하지만 한정하지 않는다"는 의미)로서 해석된다. 본 명세서 중의 수치 범위의 기재는 본 명세서 중에서 특별히 지적하지 않는 한, 단지 그 범위 내에 해당하는 각 값을 개개로 언급하기 위한 약기법으로서의 역할을 담당하는 것만을 의도하며, 각 값은 본 명세서 중에서 개개로 열거된 것처럼 명세서에 첨가된다. 본 명세서 중에서 설명되는 모든 방법은 본 명세서 중에서 특별히 지적하거나, 분명히 문맥과 모순되지 않는 한, 모든 적절한 순번으로 행할 수 있다. 본 명세서 중에서 사용하는 모든 예 또는 예시적인 표현(예를 들어, "등")은 특별히 주장하지 않는 한, 단지 본 발명을 보다 잘 설명하는 것만을 의도하며, 본 발명의 범위에 대한 제한을 제공하는 것은 아니다. 명세서 중의 어떠한 표현도 본 발명의 실시에 불가결한 청구항에 기재되지 않은 요소를 나타내는 것이라고는 해석되지 않는 것으로 한다.

[0339] 본 명세서 중에서, 본 발명을 실시하기 위해 본 발명자가 알고 있는 최선의 형태를 포함시키며, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 설명하고 있다. 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 앞서의 설명을 읽은 후에, 이들 바람직한 실시예의 변형이 명확해질 것이다. 본 발명자는 숙련자가 적절히 이러한 변형을 적용하는 것을 예상하고 있고, 본 명세서 중에서 구체적으로 설명되는 것 이외의 방법으로 본 발명이 실시되는 것을 예정하고 있다. 따라서, 본 발명은 준거법으로 허용되어 있는 바와 같이, 본 명세서에 첨부된 청구항에 기재된 내용의 변경 및 균등물을 모두 포함한다. 또한, 본 명세서 중에서 특별히 지적하거나, 분명히 문맥과 모순되지 않는 한, 모든 변형에서의 상기 요소의 어느 조합도 본 발명에 포함된다.

부호의 설명

[0340] 100, 200: 적층체 11: 기초재 필름

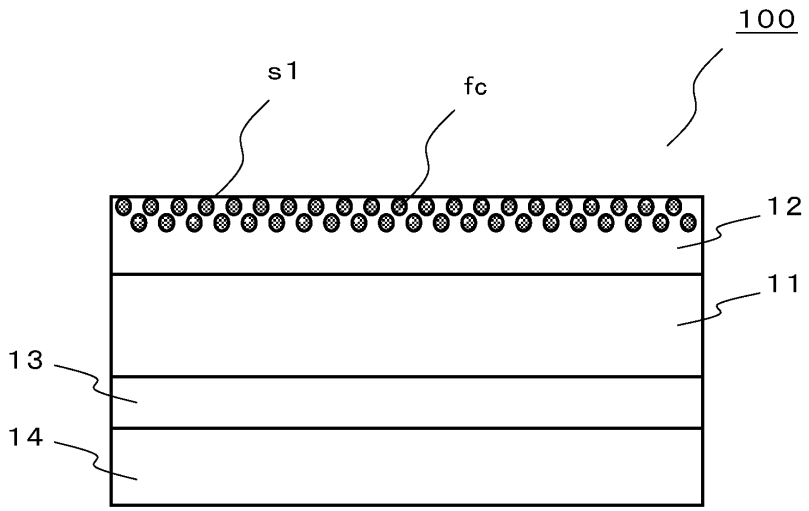
12: 표면층 13: 점착층

14: 박리 필름 s1: 표면

fc: 불소 화합물 ss: 플루오로실세스퀴옥산 유도체

도면

도면1



도면2

