



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0044665
(43) 공개일자 2025년04월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) C08J 7/043 (2020.01)
C08J 7/046 (2020.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/36 (2006.01) C09D 143/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 7/042 (2022.01)
C08J 7/043 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7002150
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월20일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2025년01월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026538
- (87) 국제공개번호 WO 2024/024613
국제공개일자 2024년02월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-118693 2022년07월26일 일본(JP)

- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코
가부시끼가이샤 레니아스
일본국 히로시마켄 미하라시 누마타니시쵸 오바라
아자 소테카케 200-76
- (72) 발명자
요시이 료스케
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 켄큐쇼 내
고토 유타
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **피복 물품 및 그 제조 방법**

(57) 요약

수지 기재와, 상기 수지 기재의 위에 설치된 프라이머층과, 상기 프라이머층의 위에 설치된 하드코트층과, 상기 하드코트층의 표층부에 형성된 광 개질층을 가지며, 상기 프라이머층이 (A) 비닐계 (공)중합체 및 (B) 소정의 메디안 직경을 갖는 무기 입자를 포함하는 프라이머 조성물의 경화 피막이고, (A) 비닐계 (공)중합체가 (A-1) 알록시실릴기를 갖는 비닐계 (공)중합체를 포함하고, 상기 프라이머층의 막 두께가 1~20 μm 이고, 상기 하드코트층이 (a) 실리콘 레진, (b) 콜로이드실리카, (c) 자외선 흡수제를 포함하는 실리콘 조성물의 경화 피막이고, 상기 하드코트층의 막 두께가 1~15 μm 인 피복 물품을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/046 (2022.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C09D 143/04 (2013.01)
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 5/002 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C09D 7/67 (2018.01)

(72) 발명자

츠치다 카즈히로

일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내

히구치 코이치

일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내

이와이 카즈후미

일본 7290473 히로시마켄 미하라시 누타니시쵸 오
바라 아자소테카케 200반지노 76 가부시키키가이샤
레니아스 내

아다치 마키

일본 7290473 히로시마켄 미하라시 누타니시쵸 오
바라 아자소테카케 200반지노 76 가부시키키가이샤
레니아스 내

아마노 료

일본 7290473 히로시마켄 미하라시 누타니시쵸 오
바라 아자소테카케 200반지노 76 가부시키키가이샤
레니아스 내

명세서

청구범위

청구항 1

수지 기재와, 상기 수지 기재의 위에 설치된 프라이머층과, 상기 프라이머층의 위에 설치된 하드코트층과, 상기 하드코트층의 표층부에 형성된 광 개질층을 가지며,

상기 프라이머층이

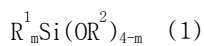
(A) 비닐계 (공)중합체: 100질량부, 및

(B) 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 1~100nm의 무기 입자: 1~19질량부

를 포함하는 프라이머 조성물의 경화 피막이고, 상기 (A) 비닐계 (공)중합체가 (A-1) 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 (공)중합체를 포함하고, 상기 프라이머층의 막 두께가 1~20 μ m이고,

상기 하드코트층이

(a) 하기 식 (1):



(식 중, R^1 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 1가 탄화수소기이고, 복수의 R^1 끼리 서로 결합하여 연결기를 형성하고 있어도 되고, R^2 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m은 0, 1 또는 2이다.)

로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합하여 이루어지는 실리콘 레진,

(b) 콜로이드실리카,

(c) 자외선 흡수제

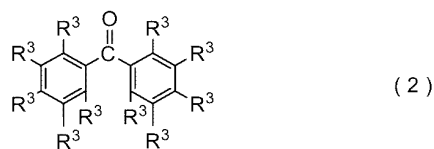
를 포함하는 실리콘 조성물의 경화 피막이고, 상기 하드코트층의 막 두께가 1~15 μ m인 피복 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 광 개질층이 이산화규소를 포함하는 피복 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (c) 자외선 흡수제가 하기 일반식 (2)로 표시되는 반응성 자외선 흡수제 및 그 (부분)가수분해 축합물을 포함하는 피복 물품.



[식 중, R^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 기이지만, R^3 중 적어도 1개는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 기이다.



(식 중, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기이고, j는 1~8의 정수이며, k는 0~2의 정수이다. 별표 *는 인접 원자와의 결합을 나타낸다.)]

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하드코트층의 나노인덴테이션법으로 측정된 표면 경도가 0.10~0.50GPa인 피복 물품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 무기 입자가 실리카, 산화아연, 산화티타늄 및 산화세륨으로부터 선택되는 1종 이상의 입자를 포함하는 피복 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프라이머 조성물이 (A-1) 알콕시실릴기 및 자외선 흡수성기를 갖는 비닐계 공중합체를 포함하는 피복 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프라이머 조성물이, 또한, (C) 트리아진 유도체 및 벤조페논 유도체로부터 선택되는 1종 이상의 자외선 흡수제를 포함하는 피복 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프라이머 조성물이, 또한, (D) 힌더드 아민계 광안정제를 포함하는 피복 물품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프라이머층의 막 두께가 3~15 μm 이며, 상기 하드코트층의 막 두께가 3~13 μm 인 피복 물품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 피복 물품의 제조 방법으로서, 하드코트층의 표면에 파장 300nm 이하의 광선을 조사하여 상기 하드코트층의 표층부에 광 개질층을 형성하는 공정을 포함하는 피복 물품의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 피복 물품 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 설명하면, 플라스틱 등의 유기 수지 기재와, 상기 기재의 위에 설치된 프라이머층과, 상기 프라이머층의 위에 설치된 하드코트층과, 상기 하드코트층의 표층부에 형성된 광 개질층을 갖는 피복 물품 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 투명 판유리의 대체로서 비파쇄성 또는 유리보다 내파쇄성이 큰 투명 재료를 사용하는 것이 널리 행해지게 되었다. 예를 들면, 플라스틱 기재, 특히, 폴리카보네이트 수지 등은 투명성, 내충격성, 내열성 등이 우수하여, 유리를 대신하는 구조 부재로서 건물이나 차량 등의 창문용, 계기 커버 등, 여러 용도에 현재 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 유리에 비해 내칼상성, 내후성 등의 표면 특성이 뒤떨어져, 폴리카보네이트 수지 성형품의 표면 특성을 개량하는 것이 간절히 요망되고 있다.

[0004] 수지 성형품의 표면에 유리와 동등한 내칼상성을 부여하는 수단으로서, 특허문헌 1에서는, 실록산계 하드코트 도료에 의한 보호 피막을 형성하고, 또한, 진공 자외광에 의해 상기 보호 피막의 표면을 개질하여, 광 개질막을 형성하는 방법이 제안되어 있다. 한편으로, 상기 광 개질막은 수지 성형품이 고온하에 놓여지면, 수지의 열팽창에 추종할 수 없어, 크랙이 발생하기 쉽고, 내열성과 내후성에 문제가 있다.

[0005] 특허문헌 2 및 3에서는, 실록산계 하드코트층의 위에 메시 마스크를 씌우고, 이 메시 마스크의 상부에서 광 조

사하여 메시 마스크의 개구부로부터 하드코트층에 광을 쬐어, 메시 마스크의 개구 형상에 대응한 형태로 광 개질층과 실록산계 하드코트층을 번갈아 수지 기판 표면에 형성함으로써, 수지 기판의 팽창에 의해 광 개질층이 받는 응력을 완화시켜, 내열성을 개선하는 방법이 제안되어 있지만, 보다 간이한 제조 방법이 요망되고 있다.

[0006] 또, 특허문헌 4에서는, 아크릴계 폴리머를 포함하는 프라이머층의 막 두께를 10 μ m 이상으로 하거나, 아크릴계 폴리머 100질량부에 대하여 실리카 입자를 20~60질량부 포함하는 프라이머층을 형성하고, 그 위에 실록산계 하드코트층과 광 개질층을 형성함으로써, 80 $^{\circ}$ C로 가열했을 때의 내열성이 개선되는 것이 보고되어 있다.

[0007] 한편으로, 프라이머층의 후막화나, 대량으로 실리카 입자를 첨가한 경우에는, 내후성 시험 시에, 크랙 발생이나 조기 벗겨짐, 도포막의 백화 등을 일으키기 쉬워, 내후성에 과제가 있다. 또, 폴리카보네이트 수지에는, 100 $^{\circ}$ C를 초과하는 보다 고온에서의 내열성이 요구되는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 제4536824호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 제6585758호 공보
 (특허문헌 0003) 국제공개 제2020-044705호
 (특허문헌 0004) 일본 특개 2016-030392호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 행해진 것으로, 유리에 필적하는 내찰상성을 가지며, 또한 우수한 내열성, 내후성을 갖는 피복 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 수지 기재의 위에, 분자 구조 중에 알콕시실릴기를 포함하는 비닐계 (공)중합체를 함유하는 소정의 프라이머층과, 상기 프라이머층의 위에 설치된 소정의 실록산계 하드코트층과, 상기 하드코트층의 표층부에 형성된 광 개질층을 갖는 피복 물품이 유리에 필적하는 내찰상성과, 우수한 내열성, 내후성을 겸비하는 것을 발견하고, 본 발명을 완성했다.

[0011] 즉, 본 발명은

[0012] 1. 수지 기재와, 상기 수지 기재의 위에 설치된 프라이머층과, 상기 프라이머층의 위에 설치된 하드코트층과, 상기 하드코트층의 표층부에 형성된 광 개질층을 가지며,

[0013] 상기 프라이머층이

[0014] (A) 비닐계 (공)중합체: 100질량부, 및

[0015] (B) 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 1~100nm의 무기 입자: 1~19질량부

[0016] 를 포함하는 프라이머 조성물의 경화 피막이고, 상기 (A) 비닐계 (공)중합체가 (A-1) 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 (공)중합체를 포함하고, 상기 프라이머층의 막 두께가 1~20 μ m이고,

[0017] 상기 하드코트층이

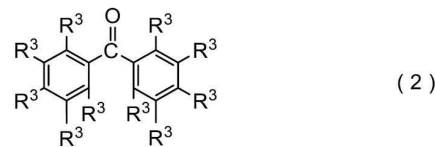
[0018] (a) 하기 식 (1):



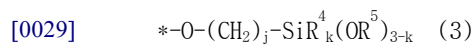
[0020] (식 중, R¹은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 1가 탄화수소기이고, 복수의 R¹끼리 서로

결합하여 연결기를 형성하고 있어도 되고, R²는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m은 0, 1 또는 2이다.)

- [0021] 로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합하여 이루어지는 실리콘 레진,
- [0022] (b) 콜로이드실리카,
- [0023] (c) 자외선 흡수제
- [0024] 를 포함하는 실리콘 조성물의 경화 피막이며, 상기 하드코트층의 막 두께가 1~15 μ m인 피복 물품,
- [0025] 2. 상기 광 개질층이 이산화규소를 포함하는 1 기재의 피복 물품,
- [0026] 3. 상기 (c) 자외선 흡수제가 하기 일반식 (2)로 표시되는 반응성 자외선 흡수제 및 그 (부분)가수분해 축합물을 포함하는 1 또는 2 기재의 피복 물품,



- [0027] .
- [0028] [식 중, R³은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 기이지만, R³ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 기이다.



[0030] (식 중, R⁴ 및 R⁵는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기이고, j는 1~8의 정수이며, k는 0~2의 정수이다. 별표 *는 인접 원자와의 결합을 나타낸다.)]

- [0031] 4. 상기 하드코트층의 나노인텐테이션법으로 측정된 표면경도가 0.10~0.50GPa인 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 피복 물품,
- [0032] 5. (B) 무기 입자가 실리카, 산화아연, 산화티타늄 및 산화세륨으로부터 선택되는 1종 이상의 입자를 포함하는 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 피복 물품,
- [0033] 6. 상기 프라이머 조성물이 (A-1) 알콕시실릴기 및 자외선 흡수성 기를 갖는 비닐계 공중합체를 포함하는 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 피복 물품,
- [0034] 7. 상기 프라이머 조성물이, 또한, (C) 트리아진 유도체 및 벤조페논 유도체로부터 선택되는 1종 이상의 자외선 흡수제를 포함하는 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 피복 물품,
- [0035] 8. 상기 프라이머 조성물이, 또한, (D) 힌더드 아민계 광안정제를 포함하는 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 피복 물품,
- [0036] 9. 상기 프라이머층의 막 두께가 3~15 μ m이며, 상기 하드코트층의 막 두께가 3~13 μ m인 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 피복 물품,
- [0037] 10. 1 내지 9 중 어느 하나에 기재된 피복 물품의 제조 방법으로서,
- [0038] 하드코트층의 표면에 파장 300nm 이하의 광선을 조사하여 상기 하드코트층의 표층부에 광 개질층을 형성하는 공정을 포함하는 피복 물품의 제조 방법
- [0039] 을 제공한다.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 의하면, 유리에 필적하는 내찰상성을 가지며, 또한 우수한 내열성, 내후성을 갖는 피복 물품을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 하드코트층의 광 개질 시에, 특수한 조각이나 기구를 필요로 하지 않고, 또, 광 개질 후에, 특수한 후처리를 할 필요도 없다. 따라서, 여러 형상의 수지 기재에 대하여, 보다

간편하게, 우수한 내찰상성과 내열성, 내후성을 부여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0042] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0043] 본 발명의 피복 물품은 수지 기재와, 상기 수지 기재의 위에 설치된 프라이머층과, 상기 프라이머층의 위에 설치된 하드코트층과, 상기 하드코트층의 표층부에 형성된 광 개질층을 가지며,
- [0044] 상기 프라이머층이 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 (공)중합체를 포함하는 프라이머 조성물의 경화 피막이고,
- [0045] 상기 하드코트층이 (a) 실리콘 레진, (b) 콜로이드실리카 및 (c) 자외선 흡수제를 포함하는 실리콘 조성물의 경화 피막인 피복 물품이다.
- [0046] 본 발명의 피복 물품은 하드코트층 중에 자외선 흡수제를 포함하는 것이 하나의 특징이다. 하드코트층 중에 자외선 흡수제가 포함됨으로써, 후술하는 바와 같이, 하드코트층에 대한 광 조사에 의한 광 개질 시에, 프라이머층에 광이 도달하는 것을 막아, 피막의 벗겨짐이나 밀착성의 저하에 기인한 내찰상성의 악화가 억제된다.
- [0047] 또, 분자 구조 중에 알콕시실릴기를 포함하는 비닐계 (공)중합체를 포함하는 프라이머층을 설치함으로써, 상기 프라이머층에 함유되는 알콕시실릴기 및/또는 그 가수분해에 의해 생성한 실라놀기에 의해, 실록산계 하드코트층 중의 실록산과의 반응성이 부여되어, 프라이머층을 통하여 기재와 하드코트층과의 밀착성이 향상됨과 아울러, 이 알콕시실릴기 및/또는 그 가수분해로 생성한 실라놀기가 가교함으로써, 내열성이 향상되어, 우수한 내찰상성 및 내후성이 발현된다.
- [0048] <수지 기재>
- [0049] 본 발명의 피복 물품에 있어서의 수지 기재로서는 특별히 한정되지 않지만, 각종 유기 수지 기재가 적합하게 사용되고, 구체예로서는 폴리카보네이트 수지, 폴리스티렌 수지, 아크릴 수지, 변성 아크릴 수지, 우레탄 수지, 티오우레탄 수지, 할로겐화비스페놀A와 에틸렌글리콜의 중축합물, 아크릴우레탄 수지, 할로겐화아릴기 함유 아크릴 수지, 함유형 수지 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 폴리카보네이트 수지가 바람직하다.
- [0050] 또한, 이들 수지 기재의 표면이 처리된 것, 구체적으로는, 화성 처리, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 산이나 알칼리액으로의 처리 등이 이루어진 것을 들 수 있다. 또, 표층이 기재 본체와 상이한 종류의 수지로 형성되어 있는 적층체 등을 사용할 수도 있다.
- [0051] 적층체의 구체예로서는 공압출법이나 라미네이션법에 의해 제조되는 폴리카보네이트 수지 기재의 표층에 아크릴 수지층 또는 우레탄 수지층을 갖춘 적층체, 폴리에스테르 수지 기재의 표층에 아크릴 수지층을 갖춘 적층체 등을 들 수 있다.
- [0052] <프라이머층>
- [0053] 본 발명의 피복 물품에 있어서의 프라이머층은 하기 (A) 및 (B) 성분을 포함하는 프라이머 조성물의 경화 피막으로 이루어진다.
- [0054] (A) 비닐계 (공)중합체
- [0055] (B) 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 100nm 이하의 무기 입자
- [0056] [(A) 비닐계 (공)중합체]
- [0057] (1) (A-1) 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 (공)중합체
- [0058] (A) 성분의 비닐계 (공)중합체는 (A-1) 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 (공)중합체를 포함한다. (A-1) 성분의 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 (공)중합체로서는, 예를 들면, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 주쇄와 결합하고 있는 비닐계 (공)중합체 등을 들 수 있다. 이러한 (공)중합체로서는 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체의 중합체, 또는, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체와 다른 비닐계 단량체와의 공중합체를 들 수 있다.
- [0059] 여기에서, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체는 1분자 중에 1개의 비닐계 중합성 작용기와, 1개 이상의 알콕시실릴기를 함유하는 것이면, 어떠한 것이어도 사용할 수 있다.

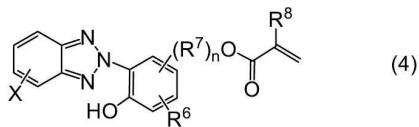
- [0060] 비닐계 중합성 작용기로서는 비닐, 비닐옥시, (메타)아크릴옥시, (α -메틸)스티릴기 등을 포함하는 탄소수 2~12의 유기 기를 들 수 있다. 구체예로서는 비닐, 5-헥세닐, 9-데세닐, 비닐옥시메틸, 3-비닐옥시프로필, (메타)아크릴옥시메틸, 3-(메타)아크릴옥시프로필, 11-(메타)아크릴옥시운데실, 비닐페닐(스티릴), 이소프로페닐페닐(α -메틸스티릴), 비닐페닐메틸기(비닐벤질기) 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 반응성, 입수 용이성에서, (메타)아크릴옥시프로필기가 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 (메타)아크릴이란 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.
- [0061] 알콕시실릴기 중의 알콕시기로서는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 가수분해성의 제어 용이성, 및 입수 용이성에서, 메톡시기, 에톡시기가 바람직하다.
- [0062] 상기 알콕시기 이외의 규소 원자에 결합하는 치환기로서는 메틸, 에틸, n-프로필, n-헥실, n-데실기 등의 알킬기, 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 입수 용이성에서, 메틸기가 바람직하다.
- [0063] 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체로서는, 예를 들면,
- [0064] 메타크릴록시메틸트리메톡시실란,
- [0065] 메타크릴록시프로필트리메톡시실란,
- [0066] 메타크릴록시운데실트리메톡시실란,
- [0067] 메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란,
- [0068] 메타크릴록시프로필디메틸메톡시실란,
- [0069] 메타크릴록시프로필트리에톡시실란,
- [0070] 아크릴록시프로필트리메톡시실란,
- [0071] 아크릴록시프로필메틸디메톡시실란,
- [0072] 아크릴록시프로필디메틸메톡시실란,
- [0073] 아크릴록시프로필트리에톡시실란,
- [0074] 아크릴록시메틸트리메톡시실란,
- [0075] 아크릴록시운데실트리메톡시실란,
- [0076] 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란,
- [0077] 비닐메틸디메톡시실란, 알릴트리메톡시실란,
- [0078] 스티릴트리메톡시실란, 스티릴메틸디메톡시실란,
- [0079] 스티릴트리에톡시실란
- [0080] 등을 들 수 있다.
- [0081] 이것들 중에서도, 입수 용이성, 취급성, 가교밀도, 반응성 등의 점에서,
- [0082] 메타크릴록시프로필트리메톡시실란,
- [0083] 메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란,
- [0084] 메타크릴록시프로필디메틸메톡시실란,
- [0085] 아크릴록시프로필트리메톡시실란,
- [0086] 아크릴록시프로필메틸디메톡시실란
- [0087] 이 바람직하다.
- [0088] (A) 성분 중의 알콕시실릴기량은, 예를 들면, 알콕시실릴기가 트리메톡시실란인 경우는, (A) 성분 전체에 대하여, 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 2~30질량%, 더욱 바람직하게는 3~15질량%이다. 1질량% 이상이면, 상기 비닐계 (공)중합체끼리나 무기 필러 등과의 가교에 의한 실록산 네트워크 형성이 충분한 것으로

되어, 피막의 선펡창계수가 낮아져, 내열성, 내구성이 더욱 향상된다. 또한, 하드코트층 중의 실록산과의 반응에 의해, 하드코트층과의 밀착성이나 내후성이 보다 향상된다. 또, (A) 성분 중의 알콕시실릴기량이 50질량% 이하이면, 가교밀도가 지나치게 높아지지 않게 되어, 과잉 경도에 의한 접착성의 저하를 억제하고, 미반응의 알콕시실릴기가 시간의 경과로 후가교함으로 인한 피막의 크랙 발생을 억제할 수 있다.

- [0089] 상기 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체와 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체로서는 공중합 가능한 비닐계 단량체이면 특별히 제한되지 않지만, (메타)아크릴계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르, 스티렌, 이것들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0090] (메타)아크릴산 에스테르 및 그 유도체의 구체예로서는 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 sec-부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 n-펜틸, (메타)아크릴산 이소펜틸, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산 이소헥실, (메타)아크릴산 n-헵틸, (메타)아크릴산 이소헵틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 n-옥틸, (메타)아크릴산 이소옥틸, (메타)아크릴산 n-노닐, (메타)아크릴산 이소노닐, (메타)아크릴산 n-데실, (메타)아크릴산 이소데실, (메타)아크릴산 n-운데실, (메타)아크릴산 n-도데실, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산 팔미틸, (메타)아크릴산 스테아릴, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 4-메틸시클로헥실, (메타)아크릴산 4-t-부틸시클로헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐, (메타)아크릴산 디시클로펜타닐, (메타)아크릴산 디시클로펜텐릴옥시에틸, (메타)아크릴산 벤질 등의 1가 알코올의 (메타)아크릴산 에스테르류;
- [0091] 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-메톡시프로필(메타)아크릴레이트, 3-메톡시프로필(메타)아크릴레이트, 2-메톡시부틸(메타)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메타)아크릴레이트, 4-메톡시부틸(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트(에틸렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20의 수가 바람직하다.), 메톡시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트(프로필렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20의 수가 바람직하다.) 등의 알콕시(폴리)알킬렌글리콜의 (메타)아크릴산 에스테르류;
- [0092] 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 글리세린모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트(에틸렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20의 수가 바람직하다.), 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트(프로필렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20의 수가 바람직하다.) 등의 1가 또는 다가 알코올의 모노(메타)아크릴산 에스테르류;
- [0093] 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트(에틸렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20의 수가 바람직하다.), 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트(프로필렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20의 수가 바람직하다.) 등의 다가 알코올의 폴리(메타)아크릴산 에스테르류;
- [0094] 숙신산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 숙신산 디[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 아디프산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 아디프산 디[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 디[2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등의 비중합성 다염기산과 (메타)아크릴산 히드록시알킬와의 (폴리)에스테르류;
- [0095] (메타)아크릴산 2-아미노에틸, (메타)아크릴산 2-(N-메틸아미노)에틸, (메타)아크릴산 2-(N,N-디메틸아미노)에틸, (메타)아크릴산 2-(N-에틸아미노)에틸, (메타)아크릴산 2-(N,N-디에틸아미노)에틸, (메타)아크릴산 3-(N,N-디메틸아미노)프로필, (메타)아크릴산 4-(N,N-디메틸아미노)부틸 등의 아미노기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류;
- [0096] (메타)아크릴산 글리시딜 등의 에폭시기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류
- [0097] 등을 들 수 있다.
- [0098] 또, (메타)아크릴로니트릴의 유도체의 구체예로서는 α -클로로아크릴로니트릴, α -클로로메틸아크릴로니트릴, α -트리플루오로메틸아크릴로니트릴, α -메톡시아크릴로니트릴, α -에톡시아크릴로니트릴, 시안화비닐리덴 등을

들 수 있다.

- [0099] (메타)아크릴아미드의 유도체의 구체예로서는 N-메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-메톡시(메타)아크릴아미드, N,N-디메톡시(메타)아크릴아미드, N-에톡시(메타)아크릴아미드, N,N-디에톡시(메타)아크릴아미드, 디아세톤(메타)아크릴아미드, N-메틸롤(메타)아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노메틸(메타)아크릴아미드, N-(2-디메틸아미노)에틸(메타)아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0100] 알킬비닐에테르의 구체예로서는 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0101] 알킬비닐에스테르의 구체예로서는 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 아크릴산 비닐, 부티르산 비닐, 카프로산 비닐, 스테아르산 비닐 등을 들 수 있다.
- [0102] 스티렌 및 그 유도체의 구체예로서는 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0103] 이들 단량체 중, (메타)아크릴산 에스테르류가 바람직하고, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 이소노닐, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 4-메틸시클로헥실, (메타)아크릴산 4-t-부틸시클로헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐, (메타)아크릴산 디시클로펜타닐, (메타)아크릴산 디시클로펜테닐옥시에틸, (메타)아크릴산 글리시딜 등이 보다 바람직하고, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 글리시딜이 더욱 바람직하다.
- [0104] 이들 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0105] 또, (A-1) 성분으로서 후술하는 (C) 자외선 흡수제를 비닐계 공중합체에 화학결합시킨 것을 사용할 수 있다. 이 경우, 상기 중합체는, 예를 들면, 분자 내에 자외선 흡수성 기를 갖는 (메타)아크릴계 단량체를 공중합함으로써 얻을 수 있다. 상기 자외선 흡수성 기를 갖는 (메타)아크릴계 단량체로서는 하기 일반식 (4)로 표시되는 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.



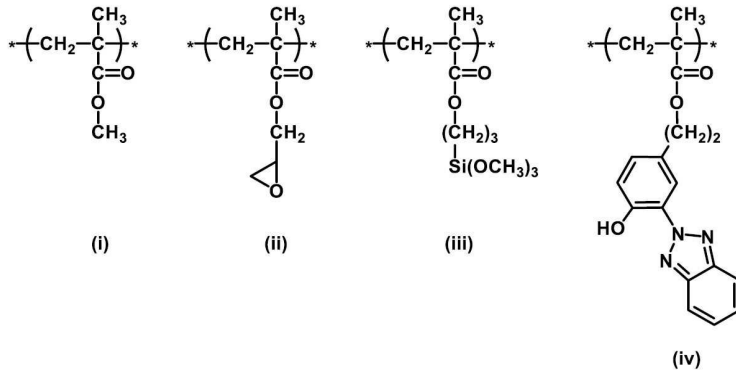
- [0106]
- [0107] 식 중, X는 수소 원자 또는 염소 원자이고, R⁶은 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 4~8의 3차 알킬기이고, R⁷은 단결합 또는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 탄소수 2~10의 알킬렌기이며, R⁸은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- [0108] 상기 일반식 (4)에 있어서, R⁶의 탄소수 4~8의 3차 알킬기로서는 tert-부틸, tert-펜틸, tert-헥실, tert-헵틸, tert-옥틸, 디tert-옥틸기 등을 들 수 있다.
- [0109] R⁷의 탄소수 2~10의 알킬렌기로서는 직쇄상 또는 분기쇄상의 어느 것이어도 되고, 예를 들면, 에틸렌, 트리메틸렌, 프로필렌, 테트라메틸렌, 1,1-디메틸테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 노나메틸렌, 데카메틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0110] 상기 일반식 (4)로 표시되는 벤조트리아졸계 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 2-(2'-히드록시-5'-(메타)아크릴록시페닐)-2H-벤조트리아졸,
- [0111] 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-(메타)아크릴록시메틸페닐)-2H-벤조트리아졸,
- [0112] 2-[2'-히드록시-5'-(2-(메타)아크릴록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸,
- [0113] 2-[2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-(2-(메타)아크릴록시에틸)페닐]-5-클로로-2H-벤조트리아졸,
- [0114] 2-[2'-히드록시-3'-메틸-5'-(8-(메타)아크릴록시옥틸)페닐]-2H-벤조트리아졸
- [0115] 등을 들 수 있다.
- [0116] 비닐계 공중합체에 결합한 자외선 흡수성 기의 양은 바람직하게는 (A-1) 성분의 비닐계 공중합체 중에 1~20질

량%, 보다 바람직하게는 5~15질량%이다. 상기 자외선 흡수성 기를 1질량% 이상 포함하는 경우에는, 자외선 흡수 특성이 양호하게 되어, 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다. 20질량% 이하 포함하는 경우에는, 피막의 백화를 방지할 수 있고, 내크랙성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.

[0117] (A-1) 성분은 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다.

[0118] (A-1) 성분으로서는, 특히, 하기 구성단위 (i)~(iii)을 갖는 것이 바람직하다. 또, 알콕시실릴기 및 자외선 흡수성 기를 갖는 비닐계 공중합체도 바람직하게 사용할 수 있고, 하기 구성단위 (i)~(iv)를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0119] 또한, (A-1) 성분에 포함되는 각 구성단위의 순서는 임의이며, (A-1) 성분은 교호 공중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체의 어느 것이어도 된다.



[0120]

[0121] (식 중, 별표 *는 인접한 구성단위로의 결합을 나타낸다.)

[0122] (A-1) 성분은 상기 단량체를 함유하는 용액에, 디쿠밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드류 및 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물로부터 선택되는 라디칼 중합용 개시제를 첨가하고, 가열하(예를 들면, 50~150℃, 특히 70~120℃에서 1~10시간, 특히 3~8시간)에 중합반응시킴으로써 얻어진다.

[0123] 또한, (A-1) 성분의 비닐계 (공)중합체의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 50,000~1,000,000이 바람직하고, 60,000~800,000이 보다 바람직하다. 분자량이 1,000,000 이하이면, 점도가 지나치게 높아지지 않게 되어, 취급성이 보다 우수하고, 50,000 이상이면, 피막의 백화 등의 외관 불량을 억제하여, 보다 우수한 접착성, 내구성, 내후성이 얻어진다.

[0124] (2) (A-2) 알콕시실릴기를 포함하지 않는 비닐계 (공)중합체

[0125] 또, 본 발명의 프라이머 조성물은 (A-2) 알콕시실릴기를 포함하지 않는 비닐계 공중합체를 포함하고 있어도 된다.

[0126] 상기 알콕시실릴기를 포함하지 않는 비닐계 (공)중합체로서는 특별히 제한되지 않지만, 상기 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체 이외의 단량체를 (공)중합시킴으로써 얻어진다.

[0127] (A-2) 성분의 원료가 되는, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체 이외의 단량체로서는, (A-1) 성분에서, 알콕시실릴기가 Si-C 결합을 통하여 결합한 비닐계 단량체 이외의 공중합 가능한 다른 단량체로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있고, 구체예도 동일한 것을 들 수 있다.

[0128] (A-2) 성분의 원료가 되는 비닐계 단량체는 이들 단량체를 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다.

[0129] 그것들 중에서도, (메타)아크릴산 에스테르류가 바람직하고, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 이소노닐, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 4-메틸시클로헥실, (메타)아크릴산 4-t-부틸시클로헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐, (메타)아크릴산 디시클로펜타닐, (메타)아크릴산 디시클로펜텐일옥시에틸 등이 보다 바람직하고, (메타)아크릴산 메틸이 더욱 바람직하다.

[0130] 반응온도, 시간, 중합개시제 등의 중합조건은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 조건으로 행하면 되고, 예를 들면, 디쿠밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드류 및 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물로부터 선택되는 라디칼 중합용 개시제를 사용하여, 예를 들면, 50~150℃, 특히 70~120℃에서 1~10시간,

특히 3~8시간 반응시킴으로써 용이하게 얻어진다.

- [0131] (A-2) 성분으로서는 시판품을 사용해도 되고, 그 구체예로서는 미츠비시레이온(주)제 다이아나르(등록상표) BR-85, BR-88, LR-1065 등의 (메타)아크릴산 에스테르 수지 등을 들 수 있다.
- [0132] (A-2) 성분은 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0133] (A-2) 성분의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량은 50,000~1,000,000이 바람직하고, 60,000~800,000이 보다 바람직하다. 분자량이 지나치게 크면 점도가 지나치게 높아져 합성하기 어렵거나, 취급하기 어려워지는 경우가 있고, 지나치게 작으면 피막의 백화 등의 외관 불량을 일으키거나, 충분한 접착성, 내구성, 내후성이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0134] (A-1) 성분과 (A-2) 성분을 병용하는 경우, (A-1) 성분 및 (A-2) 성분 전체의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량은 6,000~1,000,000이 바람직하고, 50,000~800,000이 보다 바람직하다. 분자량이 지나치게 크면 점도가 지나치게 높아져 합성하기 어렵거나, 취급하기 어려워지는 경우가 있고, 지나치게 작으면 피막의 백화 등의 외관 불량을 일으키거나, 충분한 접착성, 내구성, 내후성이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0135] 또, (A-1) 성분과 (A-2) 성분을 병용하는 경우, (A-1) 성분과 (A-2) 성분의 질량 혼합비는 (A-1):(A-2)=3:1~1:3이 바람직하고, (A-1):(A-2)=2:1~1:2가 보다 바람직하고, (A-1):(A-2)=3:2~2:3이 더욱 바람직하다. (A-1)의 배합량이 지나치게 많으면, 피막의 백화 등의 외관 불량을 일으키거나, 충분한 접착성, 내구성, 내후성이 얻어지지 않는 경우가 있고, (A-2)의 배합량이 지나치게 많으면, 점도가 지나치게 높아져 취급하기 어려워지고, 또, 피막의 접착성, 내구성 및 내후성이 불충분한 것으로 되는 경우가 있다.
- [0136] [(B) 무기 입자]
- [0137] (B) 성분은 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 1~100nm의 무기 입자이다. 상기 무기 입자로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화아연, 산화티타늄 등의 공지의 무기 산화물 등의 입자를 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 실리카, 산화아연, 산화티타늄 및 산화세륨의 입자가 바람직하다.
- [0138] 상기 입자를 사용함으로써, 피막의 경도, 내찰상성을 높일 수 있다. 아울러, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화아연, 산화티타늄 등의 입자를 사용함으로써, 자외선 차폐 능력을 더욱 높일 수 있다. 상기 입자 중에서도, 특히 실리카 입자 및/또는 산화아연 입자가 피막 외관이나 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.
- [0139] 상기 무기 입자는 동적 광산란법으로 측정된 체적 입도분포에 있어서의 메디안 직경이 1~100nm이며, 3~50nm가 바람직하고, 5~40nm가 보다 바람직하다. 메디안 직경이 100nm를 초과하면, 가시영역의 광산란에 의해 피막의 투명성이 부족하고, 또, 1nm 미만인 경우에는, 피막의 경도, 내찰상성, 내후성이 뒤떨어진다.
- [0140] 또한, 본 발명에 있어서, 동적 광산란법의 측정에는, 나노트랙 UPA-EX150(니키소(주)제) 등의 장치를 사용할 수 있다.
- [0141] 상기 무기 입자의 배합량은 상기 (A) 성분의 비닐계 (공)중합체 100질량부에 대하여 1~19질량부이며, 3~16질량부가 바람직하고, 5~15질량부가 보다 바람직하다. 1질량부 미만에서는 내후성이 부족하고, 또, 19질량부를 초과하면, 피막의 밀착성 저하나 백화 등의 피막 외관 불량이 발생하고, 내후성 시험 시에 크랙이 발생하기 쉬워져, 내후성이 악화된다.
- [0142] 상기 프라이머 조성물은, 수지 기재의 황변, 표면 열화를 방지할 목적으로, (C) 자외선 흡수제, 및 자외선 안정제로서 (D) 힌더드 아민계 광안정제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0143] [(C) 자외선 흡수제]
- [0144] (C) 성분의 자외선 흡수제는 상기한 바와 같이 (A-1) 성분의 비닐계 (공)중합체에 화학결합하는 형태로 포함되어 있어도 되고, 첨가제로서 포함되어 있어도 된다. 첨가제로서 도입하는 경우에는, 벤조페논 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 시아노아크릴레이트 유도체, 트리아진 유도체 등이 바람직하다. 구체예로서는 2,4-디히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논-5-술폰산, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-도데실록시벤조페논, 2-히드록시-4-n-벤질록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디에톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디프로록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디부톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시-4'-프로폭시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시-4'-부톡시벤조페논, 2,3,4-트리히드록시벤조페논;

2-(2-히드록시-5-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸; (2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실옥시)페놀, Tinuvin400(BASF사제), Tinuvin405(BASF사제), Tinuvin460(BASF사제), Tinuvin477(BASF사제), Tinuvin479(BASF사제), Tinuvin1577ED(BASF사제), Tinuvin1600(BASF사제) 등을 들 수 있다.

[0145] 이들 유기계 자외선 흡수제는 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 되지만, 2종 이상을 병용하는 것이 바람직하고, 특히, 트리아진 유도체와 벤조페논 유도체를 병용하는 것이 바람직하다.

[0146] 자외선 흡수제를 사용하는 경우, 그 배합량은, 상기 (A) 성분 100질량부에 대하여, 합계로 2~50질량부가 바람직하고, 10~30질량%가 보다 바람직하다. 2질량부 이상에서는, 내후성이 보다 향상되고, 또, 50질량부 이하의 경우에는, 피막의 밀착성 저하나 백화 등의 피막 외관 불량을 억제할 수 있다.

[0147] 자외선 흡수제로서 트리아진 유도체를 사용하는 경우, 상기 (A) 성분 100질량부에 대하여 1~10질량부가 바람직하고, 2~5질량부가 보다 바람직하다. 트리아진 유도체를 1질량부 이상 포함하는 경우에는, 자외선 흡수 특성이 양호하게 되고, 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다. 10질량부 이하 포함하는 경우에는, 피막의 백화를 방지할 수 있고, 내크랙성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.

[0148] 자외선 흡수제로서 벤조페논 유도체를 사용하는 경우, 상기 (A) 성분 100질량부에 대하여 7~40질량부가 바람직하고, 10~25질량부가 보다 바람직하다. 벤조페논 유도체를 7질량부 이상 포함하는 경우에는, 자외선 흡수 특성이 양호하게 되어, 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다. 40질량부 이하 포함하는 경우에는, 피막의 백화를 방지할 수 있고, 내크랙성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.

[0149] [(D) 힌더드 아민계 광안정제]

[0150] 상기 프라이머 조성물은 (D) 힌더드 아민계 광안정제를 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 분자 내에 1개 이상의 환상 힌더드 아민 구조를 가지고, 본 발명에서 사용되는 프라이머 조성물과의 상용성이 좋고, 또 저휘발성의 것이 바람직하다.

[0151] 힌더드 아민계 광안정제의 구체예로서는 3-도데실-1-(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐)피롤리딘-2,5-디온, N-메틸-3-도데실-1-(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐)피롤리딘-2,5-디온, N-아세틸-3-도데실-1-(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐)피롤리딘-2,5-디온, 세박산 비스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐), 세박산 비스(1,2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리디닐), 테트라키스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리디닐) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리디닐) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, Tinuvin123(BASF사제), Tinuvin249(BASF사제), Tinuvin622-SF(BASF사제), Tinuvin765(BASF사제), 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 2,2',6,6'-테트라메틸-피페리딘올과 트리데칸올과의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7',9,9'-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4,5]데칸-2,4-디온, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 1,2,6,6'-펜타메틸-4-피페리딘올과 β, β, β', β'-테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸)디에탄올과의 축합물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리딘올과 β, β, β', β'-테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸)디에탄올과의 축합물을 들 수 있다. 또, 광안정제를 고정화시킬 목적으로, 일본 특공 소 61-56187호 공보에 있는 바와 같은 실릴화 변성의 광안정제, 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노-4-프로필트리에톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필메틸디메톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필트리에톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필메틸디에톡시실란, 또한, 이들 (부분)가수분해물 등을 들 수 있다. 이들 광안정제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 중성형 힌더드 아민계 광안정제(TINUVIN249, BASF제팬(주)제)가 바람직하다.

[0152] 힌더드 아민계 광안정제를 사용하는 경우, 그 배합량은, 상기 (A) 성분 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.5~7질량부가 보다 바람직하고, 1~5질량%가 더욱 바람직하다. 0.1질량부 이상에서는, 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하고, 또, 10질량부 이하의 경우에는, 피막의 밀착성 저하나 백화 등의 피막 외관 불량을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0153] [(E) 용제]

[0154] 상기 프라이머 조성물은 용제를 포함하고 있어도 된다. 용제로서는 상기의 성분을 용해하거나 또는 분산하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 극성이 높은 유기 용제가 바람직하다.

[0155] 유기 용제의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 시클로헥산올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 시클로헥산올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 시클로헥산올, 디아세톤알코올 등의 알코올류;

디아세톤알코올 등의 케톤류; 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 디옥산, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에테르류; 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 아세트산 시클로헥실 등의 에스테르류 등을 들 수 있고, 이것들로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도 에테르류가 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 보다 바람직하다.

[0156] 용제를 사용하는 경우, 그 배합량으로서는 상기 프라이머 조성물의 고형분 농도를 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%로 하는 양이다. 이 범위 외에서는 이 조성물을 경화한 피막에 문제가 생기는 경우가 있다. 즉, 상기 범위 미만의 농도에서는 피막에 흘러내림, 비틀림, 얼룩이 발생하기 쉬워지며, 원하는 경도, 내찰상성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 초과하는 농도에서는, 피막의 브러싱, 백화, 크랙이 생기기 쉬워질 우려가 있다.

[0157] [그 밖의 성분]

[0158] 상기 프라이머 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라, (B) 무기 입자 성분의 분산제 등을 첨가해도 된다.

[0159] 분산제로서는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 실란커플링제 등의 입자 표면과 반응성을 갖는 각종 실란 화합물 또는 실록산 화합물 등을 들 수 있다.

[0160] 상기 프라이머 조성물은 보존 중 혹은 사용 중에 급수하여, 비닐계 (공)중합체(A) 중의 알콕시실릴기가 가수분해함으로써, 보존안정성이 저하되는 경우가 있다. 이것을 막기 위해, 탈수제를 첨가해도 된다.

[0161] 탈수제의 구체예로서는 오르토포름산 메틸, 오르토포름산 에틸, 오르토포름산 에틸 등의 오르토포름산 에스테르; 디시클로헥실카르보디이미드 등의 디알킬카르보디이미드; 실리카겔, 몰레큘라 시브 등의 고체 흡착제 등을 들 수 있다.

[0162] 상기 프라이머 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라, 레벨링제, 금속 분말, 산화방지제, 열선 반사·흡수성 부여제, 가요성 부여제, 대전방지제, 방오성 부여제, 발수성 부여제 등을 첨가해도 된다.

[0163] 상기 프라이머 조성물은, 보존안정성의 점에서, 액의 pH는 바람직하게는 2~8, 보다 바람직하게는 3~6이다. pH가 이 범위 외이면, 저장성이 저하되는 경우가 있다.

[0164] pH의 조정 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, pH 조정제를 첨가하여, 상기 범위로 조정할 수도 있다. 프라이머 조성물의 pH가 상기 범위 외에 있을 때는, 이 범위보다 산성측이면, 암모니아, 에틸렌디아민 등의 염기성 화합물을 첨가하여 pH를 조정하면 되고, 염기성측이면, 염산, 질산, 아세트산, 시트르산 등의 산성 화합물을 사용하여 pH를 조정하면 된다.

[0165] 본 발명에서 사용되는 프라이머 조성물은 상기 각 성분을 상법에 준하여 혼합함으로써 얻을 수 있다.

[0166] 또, 얻어진 프라이머 조성물을 수지 기재 위에 도포하고, 경화함으로써 프라이머층을 형성할 수 있다.

[0167] 여기에서, 프라이머 조성물의 도포 방법으로는, 예를 들면, 브러시 코팅, 스프레이, 침지, 플로우 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 스펀 코팅, 나이프 코팅 등의 각종 도포 방법을 들 수 있다.

[0168] 상기 프라이머 조성물을 도포한 후의 경화 방법은 공기 중에 방치하여 풍건시켜도 되고, 가열해도 된다. 경화 온도, 경화 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 기재의 내열온도 이하에서 10분~2시간 가열하는 것이 바람직하고, 80~135℃에서 30분~2시간 가열하는 것이 보다 바람직하다.

[0169] 프라이머층의 두께는 피막의 경도, 내찰상성, 장기적으로 안정한 밀착성, 및 크랙이 발생하지 않는 것을 만족시키기 위해서는, 1~20 μm 인 것이 필요하고, 3~15 μm 가 바람직하고, 5 μm 이상 10 μm 미만이 보다 바람직하다. 막 두께가 1 μm 미만이면, 자외선 차폐 능력이 부족하여, 피막의 벗겨짐 등이 발생하고, 막 두께가 20 μm 를 초과하면, 피막에 크랙이 발생한다.

[0170] <하드코트층>

[0171] 본 발명의 피복 물품은 프라이머층의 위에 형성된 하드코트층을 갖는다.

[0172] 본 발명의 피복 물품에 있어서의 하드코트층은 하기 (a)~(c) 성분을 포함하는 실리콘 조성물의 경화 피막이다.

- [0173] (a) 하기 식 (1):
- [0174] $R^1_mSi(OR^2)_{4-m}$ (1)
- [0175] (식 중, R^1 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 1가 탄화수소기이고, R^2 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m 은 0, 1 또는 2이다.)
- [0176] 로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합하여 이루어지는 실리콘 레진,
- [0177] (b) 콜로이드실리카,
- [0178] (c) 자외선 흡수제
- [0179] [(a) 성분]
- [0180] (a) 성분은 하기 일반식 (1)로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합하여 이루어지는 실리콘 레진이다.
- [0181] $R^1_mSi(OR^2)_{4-m}$ (1)
- [0182] 식 중, R^1 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~12의 1가 탄화수소기이고, 복수의 R^1 끼리 서로 결합하여 연결기를 형성하고 있어도 되고, R^2 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m 은 0, 1 또는 2이다.
- [0183] R^1 의 1가 탄화수소기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~12, 바람직하게는 탄소수 1~8, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기; 탄소수 3~12, 바람직하게는 탄소수 3~8, 보다 바람직하게는 탄소수 3~6의 시클로알킬기; 탄소수 2~12, 바람직하게는 탄소수 2~8, 보다 바람직하게는 탄소수 2~6의 알케닐기; 탄소수 6~12, 바람직하게는 탄소수 6~8의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0184] R^1 의 1가 탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸기 등의 알킬기; 시클로펜틸, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 비닐, 알릴기 등의 알케닐기; 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0185] 또, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 그 밖의 치환기로 치환되어 있어도 되고, 그 구체예로서는 클로로메틸, γ -클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등의 할로겐 치환 탄화수소기; γ -(메타)아크릴록시프로필, γ -글리시독시프로필, 3,4-에폭시시클로헥실에틸, γ -메르캅토프로필, γ -아미노프로필, γ -이소시아네이트프로필기 등의 (메타)아크릴록시, 에폭시, 메르캅토, 아미노, 이소시아네이트기 치환 탄화수소기 등을 예시할 수 있다. 또, 복수의 이소시아네이트기 치환 탄화수소기끼리 결합한 이소시아누레이트기도 예시할 수 있다.
- [0186] 이것들 중에서도, 내찰상성이나 내후성이 요구되는 용도에 사용하는 경우에는, 알킬기가 바람직하고, 인성이나 염색성이 요구되는 경우에는, 에폭시, (메타)아크릴록시, 이소시아누레이트 치환 탄화수소기가 바람직하다.
- [0187] R^2 의 탄소수 1~3의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필기를 예시할 수 있다. 이것들 중에서도, 가수분해·축합의 반응성이 높은 것, 및 생성하는 알코올 R^2OH 의 증기압이 높고, 증류 제거하기 쉬운 것 등을 고려하면, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.
- [0188] 상기 식 (1)에 있어서 $m=0$ 인 경우, 일반식: $Si(OR^2)_4$ 로 표시되는 테트라알콕시 실란 및 그 부분 가수분해 축합물 ($a=0$)의 구체예로서는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「M실리케이트51」, 타마카가쿠코교(주)제, 상품명 「MSI51」, 콜코트(주)제, 상품명 「MS51」, 「MS56」, 미즈비시카가쿠(주)제), 테트라에톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「실리케이트35」, 「실리케이트45」, 타마카가쿠코교(주)제, 상품명 「ESI40」, 「ESI48」, 콜코트(주)제), 테트라메톡시실란과 테트라에톡시실란의 공부분 가수분해 축합물(상품명 「FR-3」, 타마카가쿠코교(주)제, 상품명 「EMSi48」콜코트(주)제) 등을 들 수 있다.

[0189] 상기 식 (1)에서 $m=1$ 인 경우, 일반식: $R^1Si(OR^2)_3$ 으로 표시되는 트리알콕시실란(a-1) 및 그 부분 가수분해 축합물의 구체예로서는 하이드로젠트리메톡시실란, 하이드로젠트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 프로필트리이소프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리에톡시실란, γ -아크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴록시프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 퍼플루오로옥틸에틸트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이소시아네이트기끼리 결합한 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 메틸트리메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「KC-89S」, 「X-40-9220」, 신에츠카가쿠교(주)제), 메틸트리메톡시실란과 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「X-41-1056」, 신에츠카가쿠교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0190] 상기 식 (1)에서 $m=2$ 인 경우, 일반식: $R^1Si(OR^2)_2$ 로 표시되는 디알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물(a-2)의 구체예로서는 메틸하이드로젠디메톡시실란, 메틸하이드로젠디에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 메틸프로필디메톡시실란, 메틸프로필디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디에톡시실란, γ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0191] (a) 성분의 실리콘 레진은 상기 (a-0), (a-1) 및 (a-2) 성분을 임의의 비율로 사용하여 조제하면 되지만, 또한, 보존안정성, 내찰상성, 내크랙성을 향상시키기 위해서는, (a-0), (a-1) 및 (a-3)의 합계 Si 원자 수에 대하여, (a-0) 유래의 규소 원자 수가 0~50%, (a-1) 유래의 규소 원자 수가 50~100%, (a-2) 유래의 규소 원자 수가 0~50%의 비율로 사용하는 것이 바람직하고, (a-0) 유래의 규소 원자 수가 0~30%, (a-1) 유래의 규소 원자 수가 70~100%, (a-2) 유래의 규소 원자 수가 0~30%의 비율로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이때, 주성분이 되는 (a-1)이 50% 이상이면, 경화성이 양호하고, 또, 경화막의 경도가 적당한 것으로 되기 때문에 바람직하다.

[0192] (a) 성분의 실리콘 레진의 제조 시에는, (a-0), (a-1) 및 (a-2) 성분을 공지의 방법으로 (공)가수분해·축합시키면 된다. 예를 들면, (a-0), (a-1) 및 (a-2) 성분의 알콕시실란 혹은 그 (부분)가수분해 축합물 또는 그것들의 혼합물을 pH가 1~7.5, 바람직하게는 2~7의 물로 (공)가수분해·축합시킴으로써 실리콘 레진이 얻어진다. 이때, 수중에 실리카졸 등의 금속 산화물 미립자가 분산된 것을 사용해도 된다. 이 pH 영역으로 조정하기 위해, 및 가수분해를 촉진하기 위해, 불화수소, 염산, 질산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 시트르산, 말레산, 벤조산, 말론산, 글루타르산, 글리콜산, 메탄술폰산, 톨루엔술폰산 등의 무기산 및 유기산, 혹은 표면에 카르복실산기나 술폰산기를 갖는 양이온 교환 수지 등의 고체 산 촉매, 혹은 산성의 수분산 실리카졸 등의 수분산 금속 산화물 미립자를 촉매에 사용해도 된다. 또, 가수분해 시에 실리카졸 등의 금속 산화물 미립자를 물 또는 유기 용제 중에 분산시킨 것을 공존시켜도 된다.

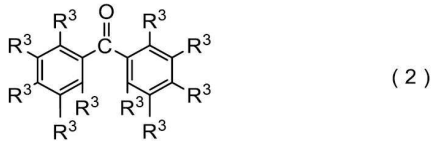
[0193] 가수분해 공정에서, 물의 사용량은 (a-0), (a-1) 및 (a-2) 성분의 합계 100질량부에 대하여 20~3,000질량부가 바람직하다. 과잉의 물의 사용은 장치 효율의 저하뿐만 아니라, 최종적인 조성물로 한 경우, 잔존하는 물의 영향에 의한 도공성, 건조성의 저하도 일으킬 우려가 있다. 또한, 보존안정성, 내찰상성, 내크랙성을 향상시키기 위해서는, 50질량부 이상 150질량부 미만이 바람직하다.

[0194] 가수분해 공정은 알콕시실란 또는 그 (부분)가수분해 축합물 중에 물을 적하 또는 투입하거나, 반대로, 수중에 알콕시실란 또는 그 (부분)가수분해 축합물을 적하 또는 투입하거나 해도 된다. 이 경우, 반응 용매는 유기 용제를 함유해도 되지만, 유기 용제를 함유하지 않는 편이 바람직하다. 이것은 유기 용제를 함유할수록, 얻어지는 실리콘 레진의 분자량이 작아지는 경향이 있기 때문이다.

[0195] 축합 공정은 가수분해 공정에 이어 연속적으로 행하면 되고, 통상, 액온이 상온 또는 100℃ 이하의 가열하에서 행해진다. 100℃보다 높은 온도에서는, 겔화하는 경우가 있다. 또한, 80℃ 이상에서, 상압 또는 감압하에서, 가수분해로 생성된 알코올을 증류 제거함으로써, 축합을 촉진시킬 수 있다. 또한, 축합을 촉진시킬 목적으로,

염기성 화합물, 산성 화합물, 금속 킬레이트 화합물 등의 축합 촉매를 첨가해도 된다.

- [0196] 축합 공정 전 또는 한창일 때, 축합의 진행도 및 농도를 조정할 목적으로 유기 용제를 첨가해도 되고, 또, 실리카졸 등의 금속 산화물 미립자를 물 또는 유기 용제 중에 분산시킨 것을 첨가해도 된다. 일반적으로, 실리콘 레진은, 축합이 진행됨과 함께, 고분자량화되어, 물이나 생성 알코올에 대한 용해성이 저하되어 가기 때문에, 첨가하는 유기 용제로서는 실리콘 레진을 잘 용해하고, 비점이 80℃ 이상의 비교적 극성이 높은 유기 용제가 바람직하다.
- [0197] 이러한 유기 용제의 구체예로서는 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 시클로헥산을, 디아세톤 알코올 등의 알코올류; 메틸프로필케톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디아세톤 알코올 등의 케톤류; 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 디옥산, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에테르류; 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 아세트산 시클로헥실 등의 에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0198] 얻어진 실리콘 레진의 GPC 분석에 있어서의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 1,500~50,000이 바람직하고, 2,000~20,000이 보다 바람직하다. 분자량이 1,500 이상이면, 피막의 인성이 우수하여, 크랙의 발생을 억제할 수 있고, 분자량이 50,000 이하이면, 경도가 지나치게 낮아지거나, 피막 중의 수지가 상분리함으로 인한 피막 백화를 억제할 수 있다.
- [0199] [(b) 성분]
- [0200] (b) 성분은 콜로이드실리카이다. (b) 성분의 콜로이드실리카는 실리카가 물이나 유기 용제의 매체에 콜로이드 분산되어 있는 형태의 것이 바람직하고, 시판되고 있는 수분산, 유기 분산 타입이 사용 가능하다.
- [0201] 구체적으로는, 닛산카가쿠(주)제 스노텍스-0, OS, O40, OL, 메탄올실리카졸, IPA-ST, IBA-ST, PMA-ST, MEK-ST 등을 들 수 있다.
- [0202] 실리카로서는 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 5~50nm인 것이 얻어지는 하드코트층의 투명성 및 경도의 점에서 바람직하다.
- [0203] 콜로이드실리카의 배합량은, (a) 성분을 100질량부로 했을 때, 고휘분 환산으로, 바람직하게는 3~100질량부, 보다 바람직하게는 6~50질량부, 더욱 바람직하게는 10~30질량부이다.
- [0204] [(c) 성분]
- [0205] (c) 성분은 자외선 흡수제이다. (c) 성분의 자외선 흡수제로서는 벤조페논 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 시아노아크릴레이트 유도체, 트리아진 유도체 등을 들 수 있다.
- [0206] 그 구체예로서는 2,4-디히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논-5-술폰산, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-도데실톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-벤질톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디에톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디프로톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디부톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시-4'-프로톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시-4'-부톡시벤조페논, 2,3,4-트리히드록시벤조페논; 2-(2-히드록시-5-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸; (2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실옥시)페놀, Tinuvin400(BASF사제), Tinuvin405(BASF사제), Tinuvin460(BASF사제), Tinuvin477(BASF사제), Tinuvin479(BASF사제), Tinuvin1577ED(BASF사제), Tinuvin1600(BASF사제) 등을 들 수 있고, 아울러, 상기 화합물의 일부가 알콕시실릴기로 치환된 실란커플링제형의 반응성 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.
- [0207] 이것들 중에서도, 상기 화합물의 일부가 알콕시실릴기로 치환된 실란커플링제형의 반응성 자외선 흡수제가 바람직하다. 상기 반응성 자외선 흡수제를 사용함으로써 자외선 흡수성 기가 하드코트층 내에 고정화되어, 시간 경과에 따른 자외선 흡수제의 블리드 아웃이 억제됨으로써, 백화나 크랙의 억제에 효과적이다.
- [0208] 상기 반응성 자외선 흡수제는 하기 일반식 (2)로 표시되는, 알콕시실릴기를 하나 이상 갖는 벤조페논 유도체인 것이 바람직하다.



[0209]

[0210]

식 중, R³은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 기이지만, R³ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 기이다.

[0211]



[0212]

(식 중, R⁴ 및 R⁵는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기이고, j는 1~8의 정수이며, k는 0~2의 정수이다. 별표 *는 인접 원자와의 결합을 나타낸다.)

[0213]

상기 식 (2) 중, R³의 알킬기는 탄소수 1~5, 바람직하게는 탄소수 1~3이며, 직쇄상, 분기상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸기 등을 들 수 있다.

[0214]

또한, R³ 중 적어도 1개는 상기 일반식 (3)으로 표시되는 기이다. 상기 일반식 (3)으로 표시되는 기를 가짐으로써 자외선 흡수제가 하드코트층 내에 고정화되어, 시간 경과에서의 블리드 아웃이 억제됨으로써, 하드코트층의 백화나 크랙의 억제에 효과적이다.

[0215]

또, R³ 중 적어도 1개는 히드록시기인 것이 보다 자외선 흡수성이 양호하게 되기 때문에 바람직하고, R³ 중 상기 일반식 (3)으로 표시되는 기 및 히드록시기 이외는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0216]

상기 식 (3) 중, R⁴ 및 R⁵의 탄소수 1~5의 알킬기는 바람직하게는 탄소수 1~3이며, 그 구체예로서는, 각각 R³에서 예시한 기와 동일한 것을 들 수 있다. 이것들 중에서도, R⁴는 메틸기, 에틸기가 바람직하다. 또, R⁵는 가수분해·축합의 반응성이 높은 것, 및 생성되는 알코올 R⁵OH의 증기압이 높고, 증류 제거 용이성 등을 고려하면, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

[0217]

j는 1~8의 정수이며, 원료의 입수 용이성의 관점에서, 1~3의 정수가 바람직하고, j=3이 바람직하다.

[0218]

k는 0~2의 정수이며, 특히, k=0이 가수분해·축합의 반응성이 높아져, 피막의 내찰상성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0219]

상기 일반식 (2)로 표시되는 벤조페논 유도체 중에서도, 2-히드록시-4-트리메톡시실릴프로폭시벤조페논이 바람직하다.

[0220]

(c) 성분의 배합량은, (a) 성분 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.2~5질량부가 보다 바람직하다.

[0221]

[경화 촉매]

[0222]

상기 실리콘 조성물에는, 실리콘 레진(a) 중에 포함되는 실라놀기, 알콕시기 등의 축합 가능 기가 축합하는 반응을 촉진하는 경화 촉매가 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[0223]

경화 촉매의 구체예로서는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메틸레이트, 프로피온산 나트륨, 프로피온산 칼륨, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 포름산 나트륨, 포름산 칼륨, 트리메틸벤질암모늄히드록시드, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라프로필암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄히드록시드, 테트라메틸암모늄아세테이트, n-헥실아민, 트리부틸아민, 디아자비스클로운데센(DBU), 디시안디아미드 등의 염기성 화합물류; 테트라이소프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 티타늄아세틸아세토네이트, 알루미늄트리이소부톡시드, 알루미늄트리이소프로폭시드, 트리스(아세틸아세토네이트)알루미늄, 디이소프로폭시(에틸아세토아세테이트)알루미늄, 과염소산 알루미늄, 염화알루미늄, 코발트옥틸레이트, 코발트아세틸아세토네이트, 철아세틸아세토네이트, 주석아세틸아세토네이트, 디부틸주석옥틸레이트, 디부틸주석라우레이트 등의 함유속 화합물류; p-톨루엔술폰산, 트리클로로아세트산 등의 산성 화합물류 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 특

히, 프로피온산 나트륨, 아세트산 나트륨, 포름산 나트륨, 트리메틸벤질암모늄히드록시드, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라프로필암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄히드록시드, 트리스(아세틸아세토네이트)알루미늄, 디이소프로폭시(에틸아세토아세테이트)알루미늄이 바람직하다.

[0224] 경화 촉매를 사용하는 경우, 그 배합량은 (a) 성분의 실리콘 레진을 경화시키는데 유효한 양이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는, 실리콘 레진의 고형분에 대하여, 0.0001~1질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.0005~0.1질량%이다. 0.0001질량% 이상이면 경화가 충분한 것으로 되고, 1질량% 이하이면 피막의 크랙 발생이나, 내수성의 저하를 억제할 수 있다.

[0225] [용제]

[0226] 상기 실리콘 조성물에는 용제가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 용제로서는 상기 프라이머 조성물에 사용되는 것과 동일한 것을 들 수 있다. 용제를 사용하는 경우, 그 배합량은 실리콘 조성물의 고형분 농도를 바람직하게는 5~40질량%, 보다 바람직하게는 10~35질량%로 하는 양이다.

[0227] [그 밖의 성분]

[0228] 상기 실리콘 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, pH 조정제, 레벨링제, 증점제, 안료, 염료, 실리카 이외의 금속 산화물 입자, 금속 분말, 산화방지제, 자외선안정제, 열선반사·흡수성 부여제, 가요성 부여제, 대전방지제, 방오성 부여제, 발수성 부여제 등을 포함하고 있어도 된다.

[0229] 본 발명에서 사용되는 실리콘 조성물은 상기 각 성분을 상법에 준하여 혼합함으로써 얻을 수 있다.

[0230] 또, 얻어진 실리콘 조성물을 상기 프라이머층 위에 도포하고, 경화함으로써 하드코트층을 형성할 수 있다.

[0231] 실리콘 조성물의 도포 방법으로는 프라이머 조성물에 대해 예시한 방법과 동일한 방법을 들 수 있다.

[0232] 상기 실리콘 조성물을 도포한 후의 경화 방법으로는, 공기 중에 방치하여 풍건시켜도 되고, 가열해도 된다. 경화 온도, 경화 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 기재의 내열온도 이하에서 10분~2시간 가열하는 것이 바람직하고, 80~135℃에서 30분~2시간 가열하는 것이 보다 바람직하다.

[0233] 얻어지는 하드코트층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 피막의 경도, 내찰상성, 장기적으로 안정한 밀착성, 및 크랙이 발생하지 않는 것을 충족시키기 위해서는, 1~15 μ m인 것이 필요하고, 3~13 μ m가 바람직하고, 5~10 μ m가 보다 바람직하다. 두께가 1 μ m 미만이면, 자외선 차폐 능력이 부족하여, 피막의 벗겨짐 등이 발생하고, 또, 피막의 경도 및 내찰상성이 부족하다. 또, 막 두께가 15 μ m를 초과하면, 피막에 크랙이 발생한다.

[0234] [하드코트층의 경도]

[0235] 상기 하드코트층은 나노인덴테이션법에 의해 측정되는 표면 경도가 0.10~0.50GPa인 것이 바람직하고, 0.20~0.40GPa이 보다 바람직하고, 0.25~0.35GPa이 더욱 바람직하다. 이러한 피막의 탄성률을 측정하는 장치로서는 나노인덴터(하이시트론 트라이보인덴터, 블루커재팬(주)제; ENT-NEXUS, (주)엘리오닉스제) 등을 들 수 있다.

[0236] 표면경도가 0.10GPa 이상인 경우에는, 광 개질층을 형성했을 때의 내마모성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다. 표면경도가 0.50GPa 이하인 경우에는, 내열 시험이나 내후성 시험 시에 광 개질층이 수지 기재로부터 받는 응력을 실록산계 하드코트층으로 효과적으로 완화할 수 있기 때문에, 내크랙성이 향상되어, 피막의 내열성, 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.

[0237] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 경도는 나노인덴터(ENT-NEXUS, (주)엘리오닉스제)를 사용하여, 실온 23℃ 환경하에서 베르코비치형 압자를 실록산계 하드코트층 표면에, 압입 하중 0.5mN으로 압입했을 때 얻어지는 데이터를 전용 소프트웨어 해석한 결과 얻어진 값이다.

[0238] <광 개질층>

[0239] 본 발명의 피복 물품은 하드코트층의 표층부에 형성된 광 개질층을 갖는다.

[0240] 본 발명의 피복 물품에 있어서의 광 개질층은 상기 하드코트층의 표면에 파장 300nm 이하의 광선을 조사하여 얻어지는 이산화규소를 주성분으로 하는 경질 박막층인 것이 바람직하다.

[0241] 300nm 이하의 단파장 광이 갖는 에너지는 유기 고분자의 결합쇄를 절단하고, 기재상에 형성된 하드코트층 중의 측쇄 작용기를 구성하는 C-H, Si-C, Si-O-Si 결합을 차례차례 선택적으로 절단하고, 나아가, 이 개열된 산소 원자와 규소 원자를 재결합시켜, 하드코트층의 일부를 이산화규소를 주성분으로 하는 경질 박막층으로 개질 가능

한 것이 알려져 있다.

- [0242] 300nm 이하의 단파장의 진공 자외선의 광원으로서는 엑시머 레이저, 엑시머 램프, 저압 수은 램프 등을 들 수 있다. 엑시머 레이저로서는 126nm의 파장을 갖는 Ar₂ 레이저, 157nm의 파장을 갖는 F₂ 레이저, 193nm의 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저, 248nm의 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저, 307nm의 파장을 갖는 XeCl 엑시머 레이저 등을 들 수 있다. 이 중, 300nm 이하의 진공 자외선의 광원은 Ar₂ 레이저, F₂ 레이저, ArF 레이저, KrF 엑시머 레이저이다. 또, 엑시머 램프는 파장으로서 126nm(Ar₂), 146nm(Kr₂), 165nm(ArBr), 172nm(Xe₂), 175nm(ArCl), 193nm(ArF), 207nm(KrBr), 222nm(KrCl), 253nm(XeCl), 283nm(XeBr), 308nm(XeCl)의 것이 존재한다. 본 발명에서는, F₂ 레이저나 Xe 엑시머 램프를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0243] 자외선 조사 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 대기 또는 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서, 상기 광원을 사용하여 파장 300nm 이하의 자외선을 하드코트층에 조사하는 방법 등을 들 수 있다. 적산 광량은 0.1J/cm² 이상이 바람직하고, 0.5J/cm² 이상이 보다 바람직하다.
- [0244] 광 개질층의 막 두께는 0.1~1.0 μ m가 바람직하고, 0.2~0.8 μ m가 보다 바람직하고, 0.3~0.6 μ m가 더욱 바람직하다. 막 두께가 0.1 μ m 이상일 경우에는, 내마모성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다. 또, 막 두께가 1.0 μ m 이하일 경우에는, 내열성이나 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.
- [0245] <그 밖의 층>
- [0246] 본 발명의 피복 물품은, 상기 광 개질층의 위에, 또한, 자외선 흡수층, 인쇄층, 기록층, 열선 차폐층, 점착층, 무기 증착막층 등을 가지고 있어도 된다.
- [0247] 본 발명의 피복 물품은 피막의 가시광 투과성이 특징 중 하나이다. 그 지표로서 피막의 흐림도(헤이즈(Haze))의 값에 의해 평가할 수 있다. 헤이즈는 막 두께가 클수록 커지므로, 본 발명에서는 막 두께 20 μ m 이하에서의 헤이즈가 2.0 이하가 바람직하고, 1.5 이하가 보다 바람직하고, 1.0 이하가 더욱 바람직하다. 피막의 헤이즈는, 예를 들면, 탁도계 NDH2000(니혼덴쇼쿠고교(주)제)으로 측정할 수 있다.
- [0248] 본 발명의 피복 물품은 피막과 기재와의 양호한 밀착성이 특징 중 하나이다. 그 지표로서 JIS K5400에 준한 바둑판눈 박리 시험에 의해 평가할 수 있다. 먼도기 날을 사용하여, 피막에 2mm 간격으로 세로, 가로 6개씩 칼자국을 내어 25개의 바둑판눈을 제작하고, 셀로테이프(등록상표, 니치반(주)제)를 잘 부착시킨 후, 90° 앞쪽 방향으로 급격하게 벗겼을 때, 피막이 박리하지 않고 잔존하는 바둑판눈의 수(X)를 X/25로 표시했을 때의 바둑판눈의 수(X)가 25에 가까울수록 밀착성이 양호하다고 할 수 있다. 또, 경화 피막을 갖는 기재를 100℃의 수중에서 2시간 끓이고, 동일한 바둑판눈 시험을 행하면, 내수밀착성의 지표로 할 수 있다.
- [0249] 본 발명의 피복 물품은 내찰상성이 우수한 것이 특징 중 하나이다. 그 지표로서, 테이버 마모 시험에서의 시험 전후의 헤이즈차(Δ Hz)에 의해 평가할 수 있다. ASTM1044에 준거하여, 테이버 마모 시험기에 마모롤 CS-10F를 장착하고, 하중 500gf하에서 1000회전 후의 헤이즈를 측정했을 때의 Δ Hz(%포인트)를 (시험 후의 헤이즈(%))-(시험 전의 헤이즈(%))로 평가한 경우, 막 두께 20 μ m 이하에서의 Δ Hz가 바람직하게는 10포인트 이하, 보다 바람직하게는 5포인트 이하, 더욱 바람직하게는 2포인트 이하이다. 당해 분야에서는, 상기 시험에 있어서 헤이즈차(Δ Hz)가 2포인트 이하인 경우, 유리와 동등 이상의 내찰상성을 가진다고 판단하는 것이 일반적이다.
- [0250] 본 발명의 피복 물품은 양호한 내열성이 특징 중 하나이다. 내열성 시험의 일례로서는 110℃의 오븐에 100~1000시간 보존하고, 100시간마다 시험편의 외관을 관찰하는 방법에 의해 평가하는 방법을 들 수 있다. 본 발명의 피복 물품은 200시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 바람직하고, 500시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 더욱 바람직하고, 1000시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0251] 본 발명의 피복 물품은 양호한 내후성이 특징 중 하나이다. 그 지표로서 피막의 내후성 시험에서의 피막 외관 변화로 정할 수 있다. 내후성 시험의 일례로서는, 이와사키덴키(주)제 아이수퍼 UV 테스터 W-151을 사용하여, 4시간 자외선 조사(조사 강도 90mW/cm², 블랙 패널 온도 63℃, 습도 70%), 4시간 암흑(블랙 패널 온도 63℃, 습도 90%), 4시간 결로(블랙 패널 온도 30℃, 습도 95%)의 12시간을 1사이클로 하여, 10사이클 120시간마다 시험편의 상태를 관찰함으로써 평가하는 방법을 들 수 있다. 관찰 방법으로는 육안 또는 현미경을 사용하여 평가할 수 있다. 이러한 목적에 사용할 수 있는 현미경은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 레이저 현미경(키엔스(주)제, 장치명 「VK-8710」)을 들 수 있다.

- [0252] 상기 내후성 시험에 있어서, 360시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 바람직하고, 480시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 보다 바람직하고, 600시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0253] 또한, 상기 내후성 시험에 있어서, 시험 시간의 1/3이 광 조사 시험이며, 그 강도는 $900\text{W}/\text{m}^2$ 이다. $900\text{W}/\text{m}^2$ 강도의 자외광을 1시간 조사한 경우의 적산 에너지는 $0.9\text{kWh}/\text{m}^2$ 가 되지만, 조립 단위의 변환 규칙에 따르면, 이것은 3.24MJ (메가줄)과 같다. 따라서, 상기의 SUV 시험 600시간 후의 적산 조사량은 $600(\text{시험 시간}) \times 1/3(\text{광 조사 시험의 비율}) \times 3.24(\text{MJ}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) \approx 648(\text{MJ}/\text{m}^2)$ 이 된다.
- [0254] 본 발명에 있어서의 내후성 시험의 시험 조건 환경은 임의로 설정할 수 있는 것이지만, 시험 조건과 옥외 폭로와의 상관관계는 용이하게 개산할 수 있다. 예를 들면, 자외선 조도계(아이 자외선 조도계 UVP365-1, 이와사키덴키(주)제)를 사용하여 옥외의 자외선량을 측정하면, $1 \times 101\text{W}/\text{m}^2$ 인 것을 알 수 있다(군마현 안나카시 마츠이다마치에서 춘분날 맑을 때 정오에 측정된 경우). 일본의 연간 일조시간의 평균값은 약 2000시간이기 때문에, 일본에서의 1년간의 적산 조사량은 $2000(\text{h}/\text{년}) \times 1(\text{년}) \times 10(\text{W}/\text{m}^2) = 20(\text{kWh}/\text{m}^2) \approx 72(\text{MJ}/\text{m}^2)$ 으로 개산할 수 있다. 따라서, 상기 SUV 시험 600시간 후의 적산 조사량은 하기 식으로부터 일본에서 약 9년 옥외에서 사용했을 때 샘플이 받는 적산 조사량에 상당한다. $648(\text{MJ}/\text{m}^2, 600\text{시간 시험 후의 적산 조사량}) / 72(\text{MJ}/\text{m}^2 \cdot \text{년}, \text{일본의 연간 광 조사량}) \approx 9(\text{년})$. 옥외의 환경은 위도나 기후에 따라 변화되기 때문에, 시험 조건은 경화 피막의 사용 환경에 따라 적당하게 변경하면 된다.
- [0255] **실시예**
- [0256] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에서, %는 질량%, 부는 질량부, Me는 메틸기를 나타낸다. 또, 중량평균 분자량은 표준 폴리스티렌을 기준으로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다.
- [0257] [1] 비닐계 공중합체(A-1)의 합성
- [0258] [합성예 1]
- [0259] <자외선 흡수성 기 및 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체(A-1-1)의 합성>
- [0260] 교반기, 콘텐서 및 온도계를 갖춘 2리터 플라스크에, 용제로서 아세트산 이소부틸 126g과 이소프로필알코올 126g을 장입하고, 질소 기류하에서 80°C 로 가열했다. 여기에 미리 조제해 둔 단량체 혼합 용액(γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 90g, 메틸메타크릴레이트를 270g, 글리시딜메타크릴레이트를 22.5g, 자외선 흡수성 기로서 RUVA-1(2-[2'-히드록시-5'-(2-메타크릴록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸(RUVA-93, 오츠카카가쿠(주)제) 67.5g, 중합개시제로서의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 1g을 혼합한 것)를 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 에서 1.5시간 걸쳐 적하하고, 또한 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 에서 5시간 교반했다. 그 후 방냉하여, 디아세톤알코올 367g을 투입하고, 반응을 정지했다.
- [0261] 얻어진 자외선 흡수성 기 및 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체(A-1-1) 중의 자외선 흡수성 기의 비율은 10.2질량%, 트리메톡시실릴기의 비율은 10.2질량%이며, 중량평균 분자량은 87,800이었다.
- [0262] [합성예 2]
- [0263] <알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체(A-1-2)의 합성>
- [0264] 표 1에 나타난 조성으로 변경한 이외는 합성예 1과 동일한 조작을 행하여, 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체(A-1-2)를 얻었다. 얻어진 공중합체 중의 트리메톡시실릴기의 비율은 9.4질량%이며, 중량평균 분자량은 60,800이었다.

표 1

합성예		1	2
알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체		A-1-1	A-1-2
배합량(질량부)	MPTMS	90	50
	RUVA-1	67.5	0
	MMA	270	190
	GMA	22.5	18

[0265]

[0266] (주)

[0267] MPTMS: γ-메타크릴록시프로필트리메톡시실란

[0268] RUVA-1: 2-[2'-히드록시-5'-(2-메타크릴록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸(RUVA-93, 오즈카카가쿠(주)제)

[0269] MMA: 메틸메타크릴레이트

[0270] GMA: 글리시딜메타크릴레이트

[0271] [2] 자외선 흡수제의 합성

[0272] [합성예 3]

[0273] <반응성 자외선 흡수제(c-1)의 합성>

[0274] 반응기 속에서 4-알릴옥시-2-히드록시벤조페논(알드리치사제) 25.4g(0.1몰)을 70mL의 톨루엔 중에 현탁했다. 이것에 백금 촉매 PL50-T(신에츠카가쿠코교(주)제) 0.05g을 가하고, 온도를 65°C로 올려 트리메톡시실란 29.3g(0.24몰)을 가했다. 80°C에서 2시간 교반한 후 반응 혼합물을 냉각하고, 와코겔 C-100을 5g 가하고, 백금 촉매를 흡착시킨 후, 여과하고, 용제를 감압 농축에 의해 제거하여, 적색의 오일상 물질 34.8g(0.092몰)을 얻었다.

[0275] 주성분의 ¹H-NMR 스펙트럼은 2-히드록시-4-트리메톡시실릴프로폭시벤조페논의 구조와 일치했다. 얻어진 화합물을 반응성 자외선 흡수제(c-1)로 약기한다.

[0276] [3] 실리콘 조성물의 조제

[0277] [합성예 4]

[0278] <실리콘 조성물(HC-1)의 조제>

[0279] 교반기, 콘덴서 및 온도계를 갖춘 500밀리리터 플라스크에 메틸트리메톡시실란 48g, 합성예 3에서 얻어진 반응성 자외선 흡수제(c-1) 1.2g을 가하고, 교반하면서 20°C로 유지하고, 여기에 수분산 콜로이드실리카(스노텍스 0, 닛산카가쿠(주)제, 평균 입자직경 15~20nm, SiO₂: 20% 함유품) 29.4g과 아세트산 8.2g, 물 30g을 첨가하여 교반했다.

[0280] 또한, 60°C에서 3시간 교반 후, n-부탄올 45g을 첨가한 뒤, 상압에서 부생한 메탄올과 일부의 물의 합계 72g을 증류 제거했다. 이어서, 고형분 농도가 30질량%가 되도록 이소프로판올에 의해 희석한 용액을 얻었다.

[0281] 이어서, 상기 용액 30g에 대하여, 레벨링제로서 폴리에테르 변성 실리콘 KP-341(신에츠카가쿠코교(주)제) 0.02g을 첨가하고, 경화 촉매로서 10질량% 테트라부틸암모늄히드록시드 수용액 0.1g을 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하고, 여과지에 의해 여과함으로써 침전물을 제거하여, 실리콘 조성물(HC-1)을 얻었다.

[0282] [비교 합성예 1]

[0283] <자외선 흡수제를 포함하지 않는 실리콘 조성물(HC-2)의 조제>

[0284] 반응성 자외선 흡수제(c-1)를 첨가하지 않은 이외는 합성예 4와 동일한 조작을 행하여, 자외선 흡수제를 포함하지 않는 실리콘 조성물(HC-2)을 얻었다.

- [0285] [4] 프라이머 조성물의 조제
- [0286] [조제예 1~8, 비교 조제예 1~6]
- [0287] 표 2 및 표 3에 나타낸 조성(고형분 환산, 질량부)으로 상법에 따라 배합한 조성물에, 탈수제인 오르토포름산 에틸(F-1)이 조성물 중에 5질량%, 레벨링제인 LE-604(G-1)가 조성물 중에 500질량ppm, 전체 고형분 농도가 20질량%가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르(E-1)를 가하여 농도 조정하고, 프라이머 조성물을 얻었다.
- [0288] 또한, 조제예, 실시예 및 비교예에 사용한 약호 중, 합성예에서 설명하지 않은 약호는 이하와 같다.
- [0289] <(A-2) 성분>
- [0290] A-2-1: 폴리메틸메타크릴레이트 수지(다이아나르 BR-88, 미즈비시레이온(주)제, Mw: 576,900, Tg: 105℃)
- [0291] A-2-2: 폴리메틸메타크릴레이트 수지(다이아나르 BR-85, 미즈비시레이온(주)제, Mw: 263,800, Tg: 105℃)
- [0292] <(B) 무기 입자>
- [0293] B-1: 실리카의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 분산액(PMA-ST, 고형분 농도 30%, 1차 입자 직경 10~15nm, 닛산 카가쿠(주)제)
- [0294] B-2: 산화아연의 알코올 분산액(ZNTANB 15WT%-E34, 고형분 농도 15%, 1차 입자 직경 10~15nm, CIK 나노테크(주)제)
- [0295] <(C) 자외선 흡수제>
- [0296] C-1: 2-[2-히드록시-4-(1-옥틸옥시카르보닐에톡시)페닐]-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진(TINUVIN479, BASF재팬(주)제)
- [0297] C-2: 2,4-디히드록시벤조페논(시소브 106, 시프로카세이(주)제)
- [0298] <(D) 힌더드 아민계 광안정제>
- [0299] D-1: 중성형 힌더드 아민계 광안정화제(TINUVIN249, BASF재팬(주)제)
- [0300] <(E) 용매>
- [0301] E-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0302] <(F) 탈수제>
- [0303] F-1: 오르토포름산 에틸
- [0304] <(G) 레벨링제>
- [0305] G-1: LE-604(쿄에시샤카가쿠(주)제)
- [0306] [5] 피복 물품의 제조
- [0307] [실시예 1~8, 비교예 1~4]
- [0308] 상기 조제예 및 비교 조제예에서 얻어진 각 프라이머 조성물은 표면을 청정화한 폴리카보네이트 수지판(두께 5mm, 제품명: 타키론PC클리어-1600형, 타키론시아이(주)제)에 경화 피막으로서 5~10 μ m가 되도록 딥 코팅법으로 도포하고, 130℃에서 90분 가열 경화시킴으로써 프라이머층을 형성했다.
- [0309] 얻어진 시험편을 실온까지 방냉한 후, 또한, 이 프라이머층 위에 표 2 및 표 3에 기재된 실리콘 조성물(합성예 4 또는 비교 합성예 1에서 제작한 HC-1 또는 HC-2)을 경화 피막으로서 5 μ m 이상 10 μ m 미만이 되도록 딥 코팅법으로 도포하고, 120℃에서 60분 경화시킴으로써 실록산계 하드코트층을 형성했다.
- [0310] 이어서, 파장 172nm의 Xe₂형 엑시머 램프를 사용하여, N₂ 분위기하에서, 실록산계 하드코트층 표면에, 광 조사량이 2J/cm²가 되도록 광 조사를 행하여, 막 두께 0.1~0.4 μ m의 광 개질층을 제작했다.
- [0311] [비교예 5]
- [0312] 프라이머층의 막 두께가 22 μ m, 하드코트층의 막 두께가 16 μ m가 되도록 딥 코팅법으로 도포한 이외는 상기 실시

예 1~8, 비교예 1~4와 동일하게 하여 비교예 5의 시험편을 얻었다.

- [0313] [비교예 6]
- [0314] 광 개질층을 형성하지 않는 이외는 상기 실시예 1~8, 비교예 1~4와 동일하게 하여 비교예 6의 시험편을 얻었다.
- [0315] [6] 피복 물품의 물성 평가
- [0316] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 피복 물품을 시험편으로 하여 각종 물성을 평가했다. 결과를 표 2 및 표 3에 나타냈다.
- [0317] (1) 피막의 표면 경도:
- [0318] 본 발명에 있어서의 피막의 경도는 나노인텐터(ENT-NEXUS, (주)엘리오닉스제)를 사용한 나노인텐테이션법에 의해 구했다.
- [0319] 구체적으로는, 상기 실시예 및 비교예에서 제작한 실록산계 하드코트층을 최표면에 갖는 수지 기재를 15mm×15mm로 자르고, 전용의 샘플 고정용 기재(10mm×10mm, 두께 1mm)에 순간접착제(아론알과 속효다용도, 토아고세이(주)제)를 도포하고, 상기 샘플의 기재측을 상기 고정용 기재에 접착함으로써, 측정 샘플을 얻었다.
- [0320] 얻어진 측정 샘플을, 실록산계 하드코트층측이 압자와 접하도록 하고, 전용의 샘플 고정대에 고정하고, 실온 23℃ 환경하에서 베르코비치형 압자를 피막 표면에, 압입, 하중 0.5mN이 될 때까지 압입했을 때 얻어지는 데이터를 전용 소프트웨어로 해석함으로써 피막의 표면 경도를 구했다.
- [0321] 각 샘플에서 상이한 3점에 대하여 동일한 조작을 행함으로써 표면 경도를 구하고, 그 평균값을 산출했다.
- [0322] (2) 초기 피막 외관:
- [0323] 시험편에 대해 피막 외관을 육안으로 관찰했다.
- [0324] (3) 투명성:
- [0325] 피막의 헤이즈를 헤이즈미터(NDH2000, 니혼덴쇼쿠고교(주)제)로 측정했다.
- [0326] (4) 1차 밀착성:
- [0327] JIS K5400에 준거하여, 시험편에 면도기의 칼날로 2mm 간격의 가로세로 6개씩 칼자국을 내어 25개의 바둑판눈을 만들고, 시판의 셀로판 점착테이프를 잘 밀착시킨 후, 90도 앞쪽 방향으로 급격하게 벗겼을 때, 피막이 박리되지 않고 잔존한 바둑판눈의 수(X)를 X/25로 표시했다.
- [0328] (5) 내수성 및 내수밀착성:
- [0329] 시험편을 끓는 물속에 2시간 침지한 후, 상기 (4)와 동일하게 하여 밀착성 시험을 행했다.
- [0330] (6) 내찰상성:
- [0331] ASTM 1044에 준거하여, 테이머 마모 시험기로 마모륜 CS-10F를 장착하고, 하중 500gf하에서 1000회전 후의 헤이즈를 측정했다. 내찰상성 ΔHz(%포인트)는 (시험 후의 헤이즈(%))-(시험 전의 헤이즈(%))로 나타냈다.
- [0332] (7) 내열성:
- [0333] 시험편을 110℃의 오븐에 넣고, 1000시간 경과 후의 피막 외관을 관찰하고, 하기의 기준으로 평가했다.
- [0334] ○: 이상 없음
- [0335] ×: 피막에 크랙 있음
- [0336] (8) 내후성: SUV 측진 내후성 시험:
- [0337] 국제공개 제2020/066993호에 기재된 조건과 같은 조건으로 내후성을 평가했다. 즉, 이와사키덴키(주)제의 측진 내후성 시험기 슈퍼 UV 테스터(SUV)를 사용하여, 4시간 조사(조사 강도 90mW/cm², 블랙 패널 온도 63℃, 습도 70%), 4시간 암흑(블랙 패널 온도 63℃, 습도 90%), 4시간 결로(블랙 패널 온도 30℃, 습도 95%)의 12시간을 1사이클로 하여, 600시간(50사이클) 시험 후의 피막 크랙 및 피막 박리의 유무를 확인하고, 하기 기준에 따라 평가했다.

- [0338] [내후피막 크랙]
- [0339] 내후성 시험 후의 피막 외관을 하기의 기준으로 평가했다.
- [0340] ○: 이상 없음
- [0341] ×: 크랙 있음
- [0342] [내후피막 박리]
- [0343] 내후성 시험 후의 피막의 상태를 하기의 기준으로 평가했다.
- [0344] ○: 이상 없음
- [0345] ×: 박리

표 2

실시예		1	2	3	4	5	6	7	8
조제예 (프라이머 조성물)		1	2	3	4	5	6	7	8
배합량 (질량부, 고형분 환산)	A-1-1	200	200	100	-	-	-	-	-
	A-1-2	-	-	-	100	100	66	134	100
	A-2-1	-	-	100	100	100	134	66	34
	A-2-2	-	-	-	-	-	-	-	66
	B-1	21	34	21	21	-	-	-	-
	B-2	-	-	-	-	21	21	21	21
	C-1	-	-	-	7	7	7	7	7
	C-2	-	-	-	34	34	34	34	34
	D-1	-	-	7	7	7	7	7	7
(A)성분 전체의 Mw		87,800	87,800	475,000	483,300	475,000	475,000	547,000	345,800
(A)성분 중 Si(OMe) ₃ 기의 양 (질량%)		10.2	10.2	4.7	5.1	4.7	4.7	3.1	6.3
적층한 실리콘 조성물		HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1
광개질처리		○	○	○	○	○	○	○	○
[평가 결과]									
표면 경도 (Gpa)		0.29	0.31	0.29	0.27	0.29	0.29	0.28	0.28
초기 피막 외관		이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
투명성 Haze (%)		0.8	0.9	0.8	0.3	0.6	0.6	0.8	0.6
1 차 밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
내수밀착성		25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
내칼상성 ΔHz		1.6	1.5	1.5	1.8	1.5	1.8	1.6	1.6
내열성		○	○	○	○	○	○	○	○
내후성 (600 시간)	피막 크랙	○	○	○	○	○	○	○	○
	피막 박리	○	○	○	○	○	○	○	○

[0346]

표 3

비교예	1	2	3	4	5	6	
비교 조제예 (프라이머 조성물)	1	2	3	4	5	6	
배합량 (질량부, 고정분 환산)	A-1-1	-	-	200	200	200	200
	A-1-2	-	-	-	-	-	-
	A-2-1	200	200	-	-	-	-
	A-2-2	-	-	-	-	-	-
	B-1	21	21	21	50	21	21
	B-2	-	-	-	-	-	-
	C-1	7	7	-	-	-	-
	C-2	34	34	-	-	-	-
D-1	7	7	-	-	-	-	
(A)성분의 Mw	576,900	576,900	87,800	87,800	87,800	87,800	
(A)성분 중 Si(OMe) ₃ 기의 양 (질량%)	0	0	10.2	10.2	10.2	10.2	
적응한 실리콘 조성물	HC-1	HC-2	HC-2	HC-1	HC-1	HC-1	
광개질처리	○	○	○	○	○	×	
[평가 결과]							
표면 경도 (Gpa)	0.28	0.33	0.35	0.33	0.28	0.30	
초기 피막 외관	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	
투명성 Haze (%)	0.4	0.6	0.5	1.2	0.8	0.6	
1차 밀착성	25/25	0/25	0/25	20/25	25/25	25/25	
내수밀착성	0/25	0/25	0/25	25/25	25/25	25/25	
내찰상성 ΔHz	1.8	13.3	12.8	1.6	1.9	12.8	
내열성	×	×	○	○	×	○	
내후성 (600 시간)	피막 크랙	- *	- *	- *	×	×	○
	피막 박리	×	×	×	○	○	○

* 피막 벗겨짐으로 인해 확인 불능

[0347]

[0348]

표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 요건을 충족시키는 실시예 1~8의 피복 물품에서는, 피막의 투명성과 폴리 카보네이트 수지 기재와의 밀착성이 양호하며, 내찰상성 ΔHz가 2포인트 이하로, 우수한 내찰상성을 나타냈다. 아울러, 내열 시험 후나 SUV 내후성 시험 후에도, 피막 크랙 및 박리가 없고, 우수한 내열성과 내후성을 겸비하는 것이 밝혀졌다.

[0349]

한편으로, 표 3에 나타난 바와 같이, 비교예 1이나 비교예 2와 같이 알콕시실릴기를 갖지 않는 비닐계 공중합체를 사용한 경우에는, 내열 시험 후에 크랙이 발생하고, SUV 내후성 시험 후에는 피막의 박리가 발생했다. 이로부터, 상기 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체는 광 개질층을 포함하는 피복 물품의 내열성과 내후성을 향상시키는 효과가 있는 것이 시사되었다.

[0350]

또, 비교예 3과 같이 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체를 사용한 경우에도, 하드코트층 중에 자외선 흡수제를 포함하지 않을 경우에는, 내열성은 양호하게 되지만, 내찰상성이 악화되어, SUV 내후성 시험 후에는, 피막의 박리가 발생했다. 이것은 하드코트층 중에 자외선 흡수제를 포함하지 않기 때문에, 광 개질 시의 조사 광이 프라이머층까지 도달하여, 프라이머층을 열화시킴으로써 피막의 밀착성이 악화되었기 때문으로 생각된다.

[0351]

비교예 4와 같이, 무기 입자가 많이 도입된 경우나, 비교예 5와 같이, 막 두께가 지나치게 두꺼운 경우에는, 프라이머층의 열팽창성이나 응력 완화성의 밸런스가 무너져, 밀착성의 악화와, 내열 시험이나 내후성 시험에서 조

기에 크랙이 발생했다.

[0352] 또, 비교예 6과 같이, 프라이머 성분에 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체를 사용하고, 자외선 흡수제를 함유한 실록산계 하드코트층을 적층한 경우에는, 내열성과 SUV 내후성은 양호하게 되지만, 광 개질층을 갖지 않기 때문에 내찰상성이 양호하게는 되지 않는다.

[0353] 상기 결과로부터, 본 발명의 요건을 충족시키는 실시예 1~8의 피복 물품은 우수한 피막의 투명성, 내찰상성, 내열성, 내후성을 겸비하는 것이 밝혀졌다.