



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0044319
(43) 공개일자 2025년03월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/00 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01) C09D 133/06 (2006.01)
C09D 133/12 (2006.01) C09D 143/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) C09D 7/48 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01) C09D 7/62 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 5/002 (2013.01)
C08L 33/068 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7005725
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월20일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2025년02월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026544
- (87) 국제공개번호 WO 2024/024615
국제공개일자 2024년02월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-118662 2022년07월26일 일본(JP)

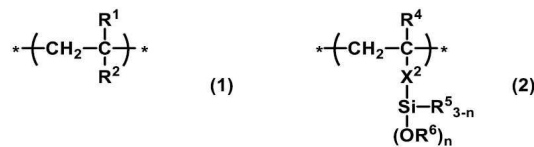
- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코
- (72) 발명자
요시이 료스케
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기슈즈 켄큐쇼 내
히구치 코이치
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기슈즈 켄큐쇼 내
- (74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 프라이머 조성물 및 피복 물품

(57) 요약

(A) (A-1) 하기 식으로 표시되는 구성단위를 포함하며, 소정의 자외선 흡수성 기를 포함하지 않는 공중합체,



(R¹은 수소 원자 등, R²는 1가 탄화수소기 등, R⁴는 수소 원자 등, R⁵ 및 R⁶은 알킬기 등, X²는 알킬렌옥시카르보닐기 등, n은 1~3의 정수, *는 인접한 구성단위로의 결합을 나타낸다.)

(A-2) 알콕시실릴기를 포함하지 않고, 또한 소정의 자외선 흡수성 기를 포함하지 않는, 80℃ 이상의 유리전이점을 갖는 비닐계 (공)중합체

- (B) 자외선 흡수제
- (C) 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물
- (D) 메디안 직경이 100nm 이하의 무기 입자
- (E) 용제

를 함유하고,

질량비 (A-1):(A-2)가 3:1~1:3인 프라이머 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08L 43/04 (2013.01)
C09D 133/068 (2013.01)
C09D 133/12 (2013.01)
C09D 143/04 (2013.01)
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 7/48 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/62 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)

명세서

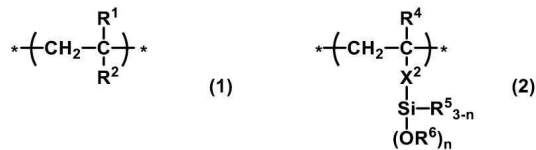
청구범위

청구항 1

하기 (A)~(E) 성분을 함유하고, 하기 (A-1) 성분과 하기 (A-2) 성분의 질량비 (A-1):(A-2)가 3:1~1:3인 프라이머 조성물.

(A) 하기 (A-1) 및 (A-2) 성분

(A-1) 하기 식 (1)로 표시되는 구성단위 (a)와, 하기 식 (2)로 표시되는 구성단위 (b)를 포함하고, 히드록시페닐트리아진 구조, 벤조페논 구조 및 벤조트리아졸 구조의 어느 것도 포함하지 않는 공중합체



[식 (1) 중, R¹은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 수산기, 아미노기 혹은 에폭시기로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기, 시아노기, 아미드기 또는 -X¹-R³(X¹은 산소 원자, 카르보닐기, 옥시카르보닐기 또는 카르보닐옥시기이며, R³은 수소 원자, 또는 수산기, 아미노기 혹은 에폭시기로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기이다.)으로 표시되는 기이며,

식 (2) 중, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타내고, X²는 단결합, 탄소수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소수 2~12의 알킬렌옥시카르보닐기를 나타내고, n은 1~3의 정수를 나타내고,

별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.]

(A-2) 알콕시실릴기를 포함하지 않고, 또한 히드록시페닐트리아진 구조, 벤조페논 구조 및 벤조트리아졸 구조의 어느 것도 포함하지 않는, 80℃ 이상의 유리전이점을 갖는 비닐계 (공)중합체

: (A-1) 및 (A-2) 성분의 합계 100질량부

(B) (B-1) 히드록시페닐트리아진계 화합물, (B-2) 벤조페논계 화합물 및 (B-3) 벤조트리아졸계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 자외선 흡수제: 1~30질량부

(C) 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물: 0.5~7질량부

(D) 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 100nm 이하의 무기 입자: 3~20질량부

(E) 용제: 조성물 중의 고형분 농도가 1~50질량%가 되는 양

청구항 2

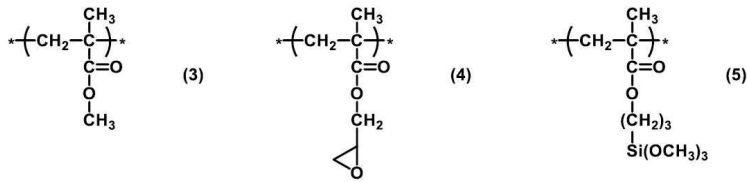
제1항에 있어서, 상기 (A-1) 성분 중의 구성단위 (b)가, 상기 (A-1) 성분 및 상기 (A-2) 성분의 합계 질량에 대하여, 0.2~0.6mmol/g의 비율인 프라이머 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (A-1) 성분의 유리전이점이 30℃ 이하인 프라이머 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A-1) 성분 중의 상기 구성단위 (a)가 하기 식 (3)으로 표시되는 구성단위 및 하기 식 (4)로 표시되는 구성단위를 포함하고, 상기 구성단위 (b)가 하기 식 (5)로 표시되는 구성단위를 포함하는 프라이머 조성물.



(식 중, 별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 성분이 상기 (B-1) 성분을 포함하고, 그 배합량이 상기 (A-1) 성분 및 상기 (A-2) 성분의 합계 100질량부에 대하여 1~5질량부인 프라이머 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (D) 성분이 산화아연 입자를 포함하는 프라이머 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (D) 성분이 실리카 입자를 포함하는 프라이머 조성물.

청구항 8

기재와, 이 기재의 적어도 한쪽 면에, 직접 또는 1종 이상의 다른 층을 사이에 두고 형성된 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 프라이머 조성물의 경화 피막으로 이루어지는 프라이머층을 가지며, 이 프라이머층의 탄성률이 1.5GPa 이상인 피복 물품.

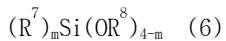
청구항 9

제8항에 있어서, 상기 프라이머층 위에 실리콘 하드코트층을 갖는 피복 물품.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 실리콘 하드코트층이

(i) 하기 일반식 (6):



(식 중, R⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 1가 탄화수소기이며, 복수의 R⁷끼리 서로 결합하여 연결기를 형성하고 있어도 되고, R⁸은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m은 0, 1 또는 2 이다.)

으로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 레진,

(ii) 콜로이드 실리카,

(iii) 경화 촉매,

(iv) 용제

를 포함하는 실리콘 하드코팅 조성물의 경화 피막인 피복 물품.

청구항 11

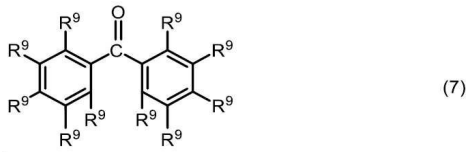
제10항에 있어서, 상기 실리콘 하드코팅 조성물이, 또한, (v) 유기계 자외선 흡수제를 함유하는 피복 물품.

청구항 12

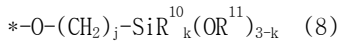
제11항에 있어서, 상기 (v) 성분이 알콕시실릴기를 갖는 유기계 자외선 흡수제인 피복 물품.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 (v) 성분이 하기 일반식 (7)로 표시되는 유기계 자외선 흡수제인 피복 물품.



[식 중, R⁹는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 하기 일반식 (8)로 표시되는 기이지만, R⁹ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (8)로 표시되는 기이다.



(식 중, R¹⁰ 및 R¹¹은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. j는 1~8의 정수, k는 0~2의 정수를 나타낸다. 별표 *는 인접한 원자와의 결합을 나타낸다.)]

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 실리콘 하드코팅 조성물이, 또한, (vi) 무기계 자외선 흡수제를 함유하는 피복 물품.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 (vi) 성분이 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 고용체 입자를 핵으로 하고, 이 핵의 외층에 산화규소의 껍질을 갖는 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체로서, 동적 광산란법으로 측정된 이 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체의 메디안 직경이 50nm 이하이고, 상기 주석의 고용량이, 티타늄과의 몰비(Ti/Sn)로, 10~1,000이며, 상기 망간의 고용량이, 티타늄과의 몰비(Ti/Mn)로, 10~1,000인 피복 물품.

청구항 16

제8항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재가 유기 수지 기재인 피복 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프라이머 조성물 및 피복 물품에 관한 것이다. 더욱 상세하게 설명하면, 플라스틱 등의 유기 수지 기재의 표면에 코팅하고, 그 위에 실리콘 하드코트층 등을 형성함으로써, 가시광 투과성, 자외선 차폐성, 내찰상성, 및 장기 내후성이 우수한 피막을 형성할 수 있는 프라이머 조성물 및 피복 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 투명 관유리의 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 우수하므로, 유리를 대신할 구조 부재로서 건물이나 차량 등의 창용, 계기 커버 등, 다양한 용도로 현재 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 유리에 비해 내찰상성, 내후성 등의 표면 특성이 뒤떨어지므로, 폴리카보네이트 수지 성형품의 표면 특성을 개량하는 것이 간절히 요망되고 있으며, 최근에는, 차량의 창, 도로용 차음벽 등에 옥외 노출 10년 이상에서도 견딜 수 있는 것이 요망되고 있다.

[0004] 폴리카보네이트 수지 성형품의 내후성을 개량하는 수단으로서는 폴리카보네이트 수지 기재의 표면에 내후성이 우수한 아크릴계 수지 필름 등을 라미네이트하는 방법이나, 공압출 등에 의해 수지 표면에 자외선 흡수제를 함유한 수지층을 형성하는 방법이 제안되어 있다.

[0005] 또, 폴리카보네이트 수지 성형품의 내찰상성을 개량하는 방법으로는 폴리 오가노실록산계, 멜라민계 등의 열경화성 수지를 코팅하는 방법이나 다작용성 아크릴계의 광경화성 수지를 코팅하는 방법이 제안되었다.

- [0006] 한편, 내후성 및 내찰상성을 모두 갖는 투명체를 제조하는 방법으로서, 다량의 자외선 흡수제를 첨가한 언더코트층을 사이에 두고 콜로이드 실리카를 함유하는 실리콘 하드코트층을 형성함으로써 자외선 흡수 투명 기판을 제조하는 방법이 알려져 있다.
- [0007] 그러나, 언더코트층에 대한 다량의 자외선 흡수제의 첨가는 기재나 언더코트층의 상면에 형성되는 실리콘 하드코트층과의 밀착성을 나쁘게 하거나, 옥외에서 장기간에 걸쳐 사용한 경우, 크랙이 생기거나, 백화 혹은 황변과 같은 악영향이 있었다. 또한, 그 상면의 실리콘 하드코트층에는, 내찰상성의 면에서 자외선 흡수제를 다량으로 첨가할 수 없다고 하는 문제도 있었다.
- [0008] 또, 특허문헌 1~4에는, 벤조트리아졸계 자외선 흡수성 비닐계 단량체 또는 벤조페논계 자외선 흡수성 비닐계 단량체와, 알콕시실릴기 함유 비닐계 단량체와, 이들 단량체에 공중합 가능한 비닐계 단량체와의 공중합체를 도료 성분으로 함으로써, 수지 기재에 대한 밀착성을 유지하면서 내후성을 부여한 다층 적층 수지 물품이 얻어지는 것이 보고되어 있다.
- [0009] 이들 특허문헌에서는, 공중합체 함유 도료를 언더코트제로 하고, 그 피막 위에 실리콘 하드코트층을 형성함으로써 내찰상성 및 내후성을 부여한 피복 물품을 얻었다. 이들 피복 물품에 대해서는, 실리콘 하드코트층과의 밀착성 및 내후성은 상당히 개선되지만, 보다 장시간의 내후성 시험에서는 도포막의 벗겨짐이나 크랙이 발생하여, 장기의 내후성은 여전히 불충분했다.
- [0010] 또, 당해 분야에서는, 측쇄에 자외선 흡수제가 화학 결합한 비닐 공중합체를 사용하는 것이 일반적이며, 예를 들면, 특허문헌 5의 비교예에 개시되어 있는 바와 같이, 비닐계 공중합체에 화학 결합하지 않은 자외선 흡수제를 많이 첨가하면, 막 사이의 밀착성 저하, 내마모성의 저하, 도포막의 백화, 내후성의 악화 등을 일으키는 것이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 특개 2001-114841호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특개 2008-120986호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특개 2012-077267호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특개 2016-014132호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특개 2007-231060호 공보

발명의 내용

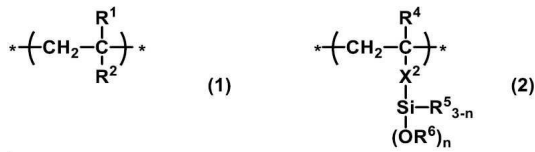
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 실리콘계 하드코트층 등과의 조합에 의해, 유기 수지 등의 기재에, 가시광 투과성을 유지하면서 내찰상성, 밀착성 및 장기의 옥외 사용에 견딜 수 있는 내후성을 부여 가능한 프라이머층을 형성할 수 있는 프라이머 조성물, 및 피복 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 하기 프라이머 조성물이 유기 수지 등의 기재에 도포되고, 실리콘계 하드코트층 등을 적층함으로써, 내찰상성, 가시광 투과성, 밀착성 및 내후성이 우수한 피복 물품을 실현할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성했다.
- [0014] 즉, 본 발명은,
- [0015] 1. 하기 (A)~(E) 성분을 함유하고, 하기 (A-1) 성분과 하기 (A-2) 성분의 질량비 (A-1):(A-2)가 3:1~1:3인 프라이머 조성물,
- [0016] (A) 하기 (A-1) 및 (A-2) 성분

[0017] (A-1) 하기 식 (1)로 표시되는 구성단위 (a)와, 하기 식 (2)로 표시되는 구성단위 (b)를 포함하고, 히드록시페닐트리아진 구조, 벤조페논 구조 및 벤조트리아졸 구조의 어느 것도 포함하지 않는 공중합체



[0018]

[0019] [식 (1) 중, R¹은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 수산기, 아미노기 혹은 에폭시기로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기, 시아노기, 아미드기 또는 -X¹-R³(X¹은 산소 원자, 카르보닐기, 옥시카르보닐기 또는 카르보닐옥시기이며, R³은 수소 원자, 또는 수산기, 아미노기 혹은 에폭시기로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기이다.)으로 표시되는 기이며,

[0020] 식 (2) 중, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타내고, X²는 단결합, 탄소수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소수 2~12의 알킬렌옥시카르보닐기를 나타내고, n은 1~3의 정수를 나타내고,

[0021] 별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.]

[0022] (A-2) 알콕시실릴기를 포함하지 않고, 또한 히드록시페닐트리아진 구조, 벤조페논 구조 및 벤조트리아졸 구조의 어느 것도 포함하지 않는, 80℃ 이상의 유리전이점을 갖는 비닐계 (공)중합체

[0023] : (A-1) 및 (A-2) 성분의 합계 100질량부

[0024] (B) (B-1) 히드록시페닐트리아진계 화합물, (B-2) 벤조페논계 화합물 및 (B-3) 벤조트리아졸계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 자외선 흡수제: 1~30질량부

[0025] (C) 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물: 0.5~7질량부

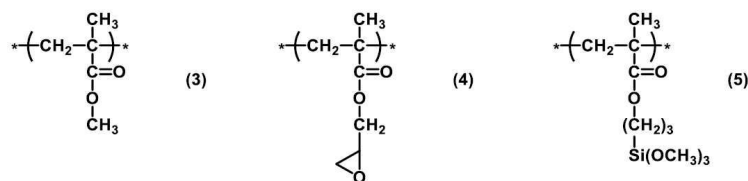
[0026] (D) 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 100nm 이하의 무기 입자: 3~20질량부

[0027] (E) 용제: 조성물 중의 고형분 농도가 1~50질량%가 되는 양

[0028] 2. 상기 (A-1) 성분 중의 구성단위 (b)가, 상기 (A-1) 성분 및 상기 (A-2) 성분의 합계 질량에 대하여, 0.2~0.6mmol/g의 비율인 1 기재의 프라이머 조성물,

[0029] 3. 상기 (A-1) 성분의 유리전이점이 30℃ 이하인 1 또는 2 기재의 프라이머 조성물,

[0030] 4. 상기 (A-1) 성분 중의 상기 구성단위 (a)가 하기 식 (3)으로 표시되는 구성단위 및 하기 식 (4)로 표시되는 구성단위를 포함하고, 상기 구성단위 (b)가 하기 식 (5)로 표시되는 구성단위를 포함하는 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 프라이머 조성물,



[0031]

[0032] (식 중, 별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.)

[0033] 5. 상기 (B) 성분이 상기 (B-1) 성분을 포함하고, 그 배합량이, 상기 (A-1) 성분 및 상기 (A-2) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 1~5질량부인 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 프라이머 조성물,

[0034] 6. 상기 (D) 성분이 산화아연 입자를 포함하는 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 프라이머 조성물,

[0035] 7. 상기 (D) 성분이 실리카 입자를 포함하는 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 프라이머 조성물,

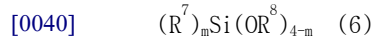
[0036] 8. 기재와, 이 기재의 적어도 한쪽 면에, 직접 또는 1종 이상의 다른 층을 사이에 두고 형성된 1 내지 7 중 어

는 하나에 기재된 프라이머 조성물의 경화 피막으로 이루어지는 프라이머층을 가지며, 이 프라이머층의 탄성률이 1.5GPa 이상인 피복 물품,

[0037] 9. 상기 프라이머층 위에 실리콘 하드코트층을 갖는 8 기재의 피복 물품,

[0038] 10. 상기 실리콘 하드코트층이

[0039] (i) 하기 일반식 (6):



[0041] (식 중, R^7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 1가 탄화수소기이고, 복수의 R^7 끼리 서로 결합하여 연결기를 형성하고 있어도 되고, R^8 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m은 0, 1 또는 2 이다.)

[0042] 으로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 레진,

[0043] (ii) 콜로이달 실리카,

[0044] (iii) 경화 촉매,

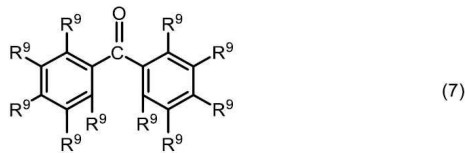
[0045] (iv) 용제

[0046] 를 포함하는 실리콘 하드코팅 조성물의 경화 피막인 9 기재의 피복 물품,

[0047] 11. 상기 실리콘 하드코팅 조성물이, 또한, (v) 유기계 자외선 흡수제를 함유하는 10 기재의 피복 물품,

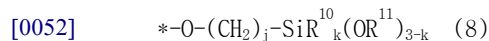
[0048] 12. 상기 (v) 성분이 알콕시실릴기를 갖는 유기계 자외선 흡수제인 11 기재의 피복 물품,

[0049] 13. 상기 (v) 성분이 하기 일반식 (7)로 표시되는 유기계 자외선 흡수제인 12 기재의 피복 물품,



[0050]

[0051] [식 중, R^9 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 하기 일반식 (8)로 표시되는 기이지만, R^9 중 적어도 1개는 하기 일반식 (8)로 표시되는 기이다.



[0053] (식 중, R^10 및 R^11 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. j는 1~8의 정수, k는 0~2의 정수를 나타낸다. 별표 *는 인접한 원자와의 결합을 나타낸다.)]

[0054] 14. 상기 실리콘 하드코팅 조성물이, 또한, (vi) 무기계 자외선 흡수제를 함유하는 10 기재의 피복 물품,

[0055] 15. 상기 (vi) 성분이 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 고용체 입자를 핵으로 하고, 이 핵의 외층에 산화규소의 껍질을 갖는 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체로서, 동적 광산란법으로 측정된 이 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체의 메디안 직경이 50nm 이하이고, 상기 주석의 고용량이, 티타늄과의 몰비(Ti/Sn)로, 10~1,000이며, 상기 망간의 고용량이, 티타늄과의 몰비(Ti/Mn)로, 10~1,000인 14 기재의 피복 물품,

[0056] 16. 상기 기재가 유기 수지 기재인 8 내지 15 중 어느 하나에 기재된 피복 물품

[0057] 을 제공한다.

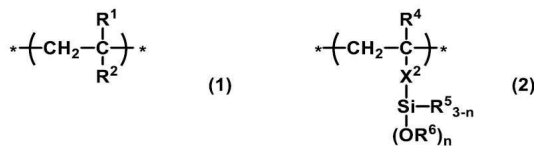
발명의 효과

[0058] 본 발명에 의하면, 실리콘계 하드코트층 등과의 조합에 의해, 유기 수지 등의 기재에, 가시광 투과성을 유지하면서, 내찰상성, 밀착성 및 장기의 옥외 사용을 견딜 수 있는 내후성을 부여하는 것이 가능하기 때문에, 차량의

창, 건물이나 도로용 차음벽 등에 사용되는 수지 부재의 코팅 용도에 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0060] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.
- [0061] <프라이머 조성물>
- [0062] 본 발명에 따른 프라이머 조성물은 하기 (A)~(E) 성분을 함유한다.
- [0063] (A) 하기 (A-1) 및 (A-2) 성분
- [0064] (A-1) 하기 식 (1)로 표시되는 구성단위 (a)와, 하기 식 (2)로 표시되는 구성단위 (b)를 포함하며, 소정의 자외선 흡수 기를 포함하지 않는 공중합체
- [0065] (A-2) 알콕시실틸기를 포함하지 않으며, 또한 소정의 자외선 흡수 기를 포함하지 않는, 80℃ 이상의 유리전이점을 갖는 비닐계 (공)중합체
- [0066] (B) (B-1) 히드록시페닐트리아진계 화합물, (B-2) 벤조페논계 화합물 및 (B-3) 벤조트리아졸계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 자외선 흡수제
- [0067] (C) 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물
- [0068] (D) 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 100nm 이하의 무기 입자
- [0069] (E) 용제
- [0070] [(A) 성분]
- [0071] [1] (A-1) 성분
- [0072] (A-1) 성분은 하기 식 (1)로 표시되는 구성단위 (a)와, 하기 식 (2)로 표시되는 구성단위 (b)를 포함하고, 소정의 자외선 흡수 기를 포함하지 않는 공중합체이다.

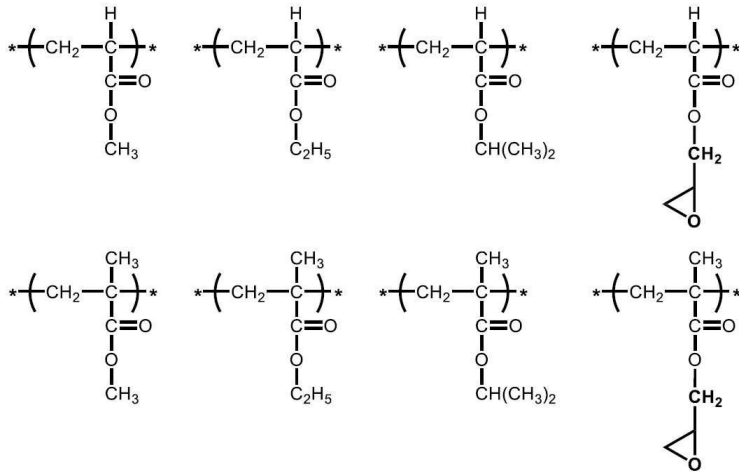


- [0073]
- [0074] (식 중, 별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.)
- [0075] (1) 구성단위 (a)
- [0076] 식 (1) 중, R¹은 수소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자 또는 메틸기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.
- [0077] R²는 수산기, 아미노기 혹은 에폭시기로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기, 시아노기, 아미드기 또는 -X¹-R³(X¹은 산소 원자, 카르보닐기, 옥시카르보닐기 또는 카르보닐옥시기이며, R³은 수소 원자, 또는 수산기, 아미노기 혹은 에폭시기로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기이다.)으로 표시되는 기이다.
- [0078] R²의 1가 탄화수소기로서는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~8의 알킬기; 탄소수 3~20, 바람직하게는 탄소수 3~10, 보다 바람직하게는 탄소수 3~8의 지환식 탄화수소기; 탄소수 6~20, 바람직하게는 탄소수 6~10의 아릴기; 탄소수 7~20, 바람직하게는 탄소수 7~10의 아랄킬기 등을 들 수 있다.
- [0079] R²의 1가 탄화수소기의 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 이소헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 2-에틸헥실, n-옥틸, 이소옥틸, n-노닐, 이소노닐, n-

데실, 이소데실, n-운데실, n-도데실, 라우릴, 팔미틸, 스테아릴기 등의 알킬기;

- [0080] 시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 4-t-부틸시클로헥실, 이소보르닐, 디시클로펜타닐, 디시클로펜테닐옥시에틸기 등의 치환식 탄화수소기;
- [0081] 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸 등의 아릴기;
- [0082] 벤질, 페네틸기 등의 아랄킬기;
- [0083] 등을 들 수 있다.
- [0084] 또, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 수산기, 아미노기, 에폭시기 등으로 치환되어 있어도 되고, 또, 에테르 결합을 가지고 있어도 된다. 그 구체예로서는 2-메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 3-메톡시프로필, 2-메톡시부틸, 3-메톡시부틸, 4-메톡시부틸, 메톡시폴리에틸렌글리콜기(에틸렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20이 바람직하다.), 메톡시폴리프로필렌글리콜기(프로필렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20이 바람직하다.) 등의 (폴리)에테르기;
- [0085] 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 3-히드록시프로필, 2-히드록시부틸, 3-히드록시부틸, 4-히드록시부틸기 등의 히드록시알킬기;
- [0086] 폴리에틸렌글리콜기(에틸렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20이 바람직하다.), 폴리프로필렌글리콜기(프로필렌글리콜 단위 수는, 예를 들면, 2~20이 바람직하다.) 등의 히드록시폴리에테르기;
- [0087] 2-아미노에틸, 2-(N-메틸아미노)에틸, 2-(N,N-디메틸아미노)에틸, 2-(N-에틸아미노)에틸, 2-(N,N-디에틸아미노)에틸, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필, 4-(N,N-디메틸아미노)부틸기 등의 아미노알킬기;
- [0088] 글리시딜기 등의 에폭시알킬기
- [0089] 등을 들 수 있다.
- [0090] R²의 아미드기는 알킬렌기를 가지고 있어도 되고, 또, 질소 원자상에 알킬기, 히드록시알킬기, 디알킬아미노알킬기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 구체예로서는 N-메틸아미드, N,N-디메틸아미드, N-에틸아미드, N,N-디에틸아미드, N-메톡시아미드, N,N-디메톡시아미드, N-에톡시아미드, N,N-디에톡시아미드, 디아세톤아미드, N-메틸롤아미드, N-(2-히드록시에틸)아미드, N,N-디메틸아미노메틸아미드, N-(2-디메틸아미노)에틸아미드 등을 들 수 있다.
- [0091] -X¹-R³으로 표시되는 기에 있어서, R³의 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기로서는, R²에서 예시한 기와 동일한 것을 들 수 있고, 그 구체예로서도 R²에서 예시한 기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0092] -X¹-R³으로 표시되는 기는 X¹과 R³을 임의로 조합한 기이지만, 그 중에서도, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 이소프로폭시카르보닐, n-부톡시카르보닐, 이소부톡시카르보닐, n-헥실옥시카르보닐, 2-에틸헥실옥시카르보닐, 이소노닐옥시카르보닐, 라우릴옥시카르보닐, 시클로헥실옥시카르보닐, 4-메틸시클로헥실옥시카르보닐, 4-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐, 이소보르닐옥시카르보닐, 디시클로펜타닐옥시카르보닐, 디시클로펜테닐옥시에틸옥시카르보닐, 글리시딜옥시카르보닐기가 바람직하다.

[0093] 상기 식 (1)로 표시되는 구성단위 (a)로서는, 예를 들면, 하기 식으로 표시되는 것을 들 수 있다.



[0094]

[0095] (식 중, 별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.)

[0096] (2) 구성단위 (b)

[0097] 식 (2) 중, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0098] R^5 및 R^6 은, 각각 독립하여, 수소 원자, 탄소수 1~10, 바람직하게는 탄소수 1~8의 알킬기 또는 탄소수 6~10, 바람직하게는 탄소수 6~8의 아릴기를 나타낸다.

[0099] R^5 및 R^6 으로 표시되는 탄소수 1~10의 알킬기의 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 이소헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 2-에틸헥실, n-옥틸, 이소옥틸, n-노닐, 이소노닐, n-데실기 등을 들 수 있으며, 메틸, 에틸기가 바람직하다.

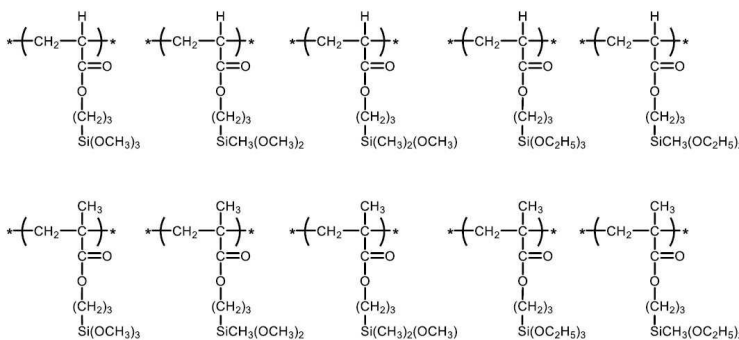
[0100] R^5 및 R^6 의 탄소수 6~10의 아릴기로서는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸기 등을 들 수 있으며, 페닐기가 바람직하다.

[0101] X^2 는 단결합, 탄소수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소수 2~12, 바람직하게는 2~10의 알킬렌옥시카르보닐기를 나타낸다.

[0102] X^2 의 알킬렌옥시카르보닐기로서는 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-$ (i는 1~11, 바람직하게는 1~9, 보다 바람직하게는 1~3의 정수이며, 별표 *는 인접한 규소 원자와의 결합을 나타낸다.)로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0103] n은 1~3의 정수를 나타내며, 바람직하게는 3이다.

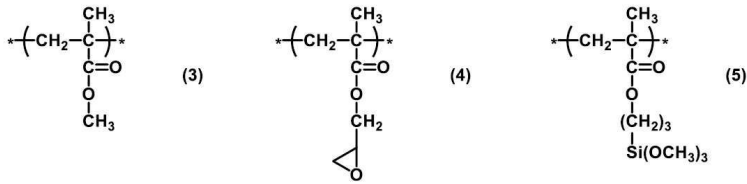
[0104] 상기 식 (2)로 표시되는 구성단위 (b)로서는, 예를 들면, 하기 식으로 표시되는 것을 들 수 있다.



[0105]

[0106] (식 중, 별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.)

[0107] (A-1) 성분으로서는 상기 구성단위 (a)가 하기 식 (3)으로 표시되는 구성단위 및 하기 식 (4)로 표시되는 구성단위를 포함하고, 상기 구성단위 (b)가 하기 식 (5)로 표시되는 구성단위를 포함하는 것이 특히 바람직하다.



[0108]

[0109]

(식 중, 별표 *는 인접한 구성단위와의 결합을 나타낸다.)

[0110]

(A-1) 성분 중의 구성단위 (b)의 함유량은, (A-1) 성분 및 후술하는 (A-2) 성분의 합계에 대하여, 0.2~0.6mmol/g이 바람직하다. 이러한 범위이면, 알콕시실릴기 등의 존재에 의해 (A-1) 성분끼리 및 후술하는 (D) 성분과의 가교가 형성되어, 피막의 강도가 보다 양호한 것으로 되고, 또, 프라이머층 위에 형성되는 실리콘 하드코트층 중의 실록산과의 반응에 의해 층 사이의 밀착성과 내후성이 더욱 향상된다.

[0111]

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

[0112]

(A-1) 성분의 유리전이점은 30℃ 이하가 바람직하고, 20℃ 이하가 보다 바람직하다. 유리전이점이 30℃ 이하인 경우에는, 도공성과 기관과의 밀착성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.

[0113]

또한, 본 발명에 있어서, 유리전이점은, 예를 들면, JIS-K7121: 2012에 기초하여 측정할 수 있는데, 일반적으로는, 고분자의 상전이는 액체→고무 상태→유리상태의 순이므로, 고무 상태→유리 상태로의 전이 온도인 유리전이 온도는 액체→고무 상태의 전이 온도인 용점보다 저온이 된다. 따라서, 공중합체가 30℃ 이하의 온도에서 액상인(용점이 30℃ 이하인) 경우에는, 유리전이점도 필연적으로 30℃ 이하라고 판단할 수 있다.

[0114]

(A-1) 성분의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량은, 취급성, 외관 및 접착성의 점에서, 5,000~1,000,000이 바람직하고, 30,000~500,000이 보다 바람직하다.

[0115]

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

[0116]

(A-1) 성분은 중합하여 상기 구성단위 (a)를 구성하는 단량체 및 상기 구성단위 (b)를 구성하는 단량체를 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

[0117]

반응온도, 시간, 중합개시제 등의 중합 조건은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 조건에서 행하면 되며, 예를 들면, 디큐밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드류, 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.

[0118]

중합하여 상기 구성단위 (a)를 구성하는 단량체로서는 (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르, 스티렌, 이것들의 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서 (메타)아크릴이란 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.

[0119]

(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 디시클로펜텐일옥시에틸, (메타)아크릴산 벤질 등의 1가 알코올의 (메타)아크릴산 에스테르류;

[0120]

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;

[0121]

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 다가 알코올의 모노(메타)아크릴산 에스테르류;

[0122] (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;

[0123] (메타)아크릴산 글리시딜 등의 에폭시기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류

[0124] 등을 들 수 있다.

[0125] (메타)아크릴로니트릴의 유도체의 구체예로서는 α -클로로아크릴로니트릴, α -클로로메틸아크릴로니트릴, α -트리플루오로메틸아크릴로니트릴, α -메톡시아크릴로니트릴, α -에톡시아크릴로니트릴, 시안화비닐리덴 등을 들 수 있다.

[0126] (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 등을 들 수 있다.

[0127] 알킬비닐에테르의 구체예로서는 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0128] 알킬비닐에스테르의 구체예로서는 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 아크릴산 비닐, 부티르산 비닐, 카프론산 비닐, 스테아르산 비닐 등을 들 수 있다.

[0129] 스티렌 및 그 유도체의 구체예로서는 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 등을 들 수 있다.

[0130] 이들 단량체 중, (메타)아크릴산 에스테르류가 바람직하고, 특히, (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 바람직하다.

[0131] 이러한 단량체는, 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0132] 중합하여 상기 구성단위 (b)를 구성하는 단량체로서는, 예를 들면

[0133] 메타크릴록시메틸트리메톡시실란,

[0134] 메타크릴록시프로필트리메톡시실란,

[0135] 메타크릴록시운데실트리메톡시실란,

[0136] 메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란,

[0137] 메타크릴록시프로필디메틸메톡시실란,

[0138] 메타크릴록시프로필트리에톡시실란,

[0139] 아크릴록시프로필트리메톡시실란,

[0140] 아크릴록시프로필메틸디메톡시실란,

[0141] 아크릴록시프로필디메틸메톡시실란,

[0142] 아크릴록시프로필트리에톡시실란,

- [0143] 아크릴록시메틸트리메톡시실란,
- [0144] 아크릴록시우데실트리메톡시실란,
- [0145] 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란,
- [0146] 비닐메틸디메톡시실란, 알릴트리메톡시실란,
- [0147] 스티릴트리메톡시실란, 스티릴메틸디메톡시실란,
- [0148] 스티릴트리에톡시실란
- [0149] 등을 들 수 있다.
- [0150] 이것들 중에서도, 입수 용이성, 취급성, 가교 밀도, 반응성 등의 점에서,
- [0151] 메타크릴록시프로필트리메톡시실란,
- [0152] 메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란,
- [0153] 메타크릴록시프로필디메틸메톡시실란,
- [0154] 아크릴록시프로필트리메톡시실란,
- [0155] 아크릴록시프로필메틸디메톡시실란
- [0156] 이 바람직하다.
- [0157] [2] (A-2) 성분
- [0158] (A-2) 성분은 알콕시실릴기를 포함하지 않고, 또한 소정의 자외선 흡수 기를 포함하지 않는, 80℃ 이상의 유리전이점을 갖는 비닐계 (공)중합체이다.
- [0159] (A-2) 성분의 유리전이점은 90℃ 이상이 바람직하고, 100℃ 이상이 보다 바람직하다. 유리전이점이 80℃ 미만인 경우에는, 피막의 백화 등의 외관 불량을 일으키거나, 충분한 접착성, 내구성, 내후성이 얻어지지 않는다. 또한, 상기 유리전이점은 JIS-K7121: 2012에 기초하여 측정할 수 있다.
- [0160] 높은 유리전이점을 갖는 비닐계 (공)중합체를 포함함으로써, 피막의 탄성률이 향상된다. 피막의 탄성률은 피막 중에 포함되는 분자의 운동성과 상관이 있어, 탄성률이 높을수록 분자의 운동성이 작아지고, 시간 경과에 따른 피막 내에서의 자외선 흡수제 등의 저분자 성분의 이동이 억제되어, 상기 성분의 응집이나 피막 표면으로의 이행이 일어나기 어려워지는 경향이 된다. 그 결과, 외관의 백화 현상이나 밀착성의 저하가 억제된다.
- [0161] (A-2) 성분은 알케닐기, 알케닐옥시기, (메타)아크릴옥시기, (α -메틸)스티릴기 등의 비닐 중합성 작용기를 갖는 비닐계 단량체의 1종 이상을 (공)중합함으로써 얻을 수 있다.
- [0162] 반응온도, 시간, 중합개시제 등의 중합 조건은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 조건에서 행하면 되며, 예를 들면, 디큐밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드류 또는 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물로부터 선택되는 라디칼 중합용 개시제를 사용하여, 50~150℃, 특히 70~120℃에서 1~10시간, 특히 3~8시간 반응시킴으로써 용이하게 얻어진다.
- [0163] (A-2) 성분의 원료가 되는 비닐계 단량체로서는, 상기 (A-1) 성분에 있어서, 상기 구성단위 (a)의 원료가 되는 단량체로서 기재한, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르, 스티렌, 이것들의 유도체 등을 들 수 있으며, 이것들의 구체예도, 각각 (A-1) 성분의 구성단위 (a)의 원료가 되는 단량체에 대해 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또, 이것들과 더불어, 예를 들면,
- [0164] 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;

- [0165] 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 히드록시알킬과의 (폴리)에스테르류;
- [0166] N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메타)아크릴아미드 등의 비스(메타)아크릴아미드
- [0167] 등도 들 수 있다.
- [0168] 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 등이 보다 바람직하고, (메타)아크릴산 메틸이 더욱 바람직하다.
- [0169] (A-2) 성분의 원료가 되는 비닐계 단량체는 이들 단량체를 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0170] (A-2) 성분으로서는, 시판품을 사용해도 되고, 그 구체예로서는, 미즈비시레이온(주)제 다이아날(등록상표) BR-85, BR-88, LR-1065 등의 (메타)아크릴산 에스테르 수지 등을 들 수 있다.
- [0171] (A-2) 성분은 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0172] (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.
- [0173] (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.
- [0174] (A-1) 성분과 (A-2) 성분의 질량 혼합비는 (A-1):(A-2)=3:1~1:3이며, (A-1):(A-2)=2:1~1:2이 바람직하고, (A-1):(A-2)=3:2~2:3이 보다 바람직하다. (A-1)의 배합량이 지나치게 많으면, 피막의 백화 등의 외관 불량을 일으키거나 하여, 충분한 접착성, 내구성, 내후성이 얻어지지 않는다. (A-2)의 배합량이 지나치게 많으면, 점도가 지나치게 높아져 취급하기 어려워지고, 또, 피막의 접착성, 내구성 및 내후성이 불충분한 것으로 된다.
- [0175] 또, (A-1) 성분 및 (A-2) 성분 중에는, 히드록시페닐트리아진 구조, 벤조트리아졸 구조, 벤조페논 구조 등의 유기계 자외선 흡수성기가 결합한 구성단위를 포함하지 않는다. (공)중합체에 결합한 이러한 유기계 자외선 흡수성기가 분해된 경우, 결합하고 있는 비닐(공)중합체의 유리전이점 등의 물성이 크게 변화됨으로써, 크랙이나 박리가 발생한다.
- [0176] [(B) 성분]
- [0177] (B) 성분은 기재의 황변, 표면 열화를 막기 위한 자외선 흡수제이며, (B-1) 히드록시페닐트리아진계 화합물, (B-2) 벤조페논계 화합물 및 (B-3) 벤조트리아졸계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다.
- [0178] (1) (B-1) 성분
- [0179] (B-1) 히드록시페닐트리아진계 화합물의 구체예로서는 2-[2-히드록시-4-(1-옥틸옥시카르보닐에톡시)페닐]-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진(TINUVIN 479, BASF 재팬(주)제), 2,4-비스(2-히드록시-4-부톡시페닐)-6-(2,4-비스부톡시페닐)-1,3,5-트리아진(TINUVIN 460, BASF 재팬(주)제), 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-[3-(도데실옥시)-2-히드록시프로폭시]페놀(TINUVIN 400, BASF 재팬(주)제), 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실옥시)페놀, Tinuvin 405(BASF사제), Tinuvin 477(BASF사제) 등을 들 수 있다.
- [0180] (2) (B-2) 성분
- [0181] (B-2) 벤조페논계 화합물의 구체예로서는 2,4-디히드록시벤조페논(시소브 106, 시프로카세이(주)제),

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'-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 등을 들 수 있다.

[0182] (3) (B-3) 성분

[0183] (B-3) 벤조트리아졸계 화합물의 구체예로서는 2-(2-히드록시-5-t-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸(Tinuvin-PS, BASF(주)제), 2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

[0184] 이것들 중에서도, (B) 성분으로서 (B-1) 2-[2-히드록시-4-(1-옥틸옥시카르보닐에톡시)페닐]-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진(TINUVIN 479, BASF 재팬(주)제), (B-1) 2,4-비스(2-히드록시-4-부톡시페닐)-6-(2,4-비스부톡시페닐)-1,3,5-트리아진(TINUVIN 460, BASF 재팬(주)제); (B-2) 2,4-디히드록시벤조페논(시소브 106, 시프로카세이(주)제); (B-3) 2-(2-히드록시-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸(Tinuvin-PS, BASF(주)제)이 바람직하다.

[0185] (B) 성분의 배합량은, (A-1) 성분 및 (A-2) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 1~30질량부이며, 10~25질량부가 바람직하다. 1질량부 미만에서는 피막의 내후성이 부족하고, 또, 30질량부를 초과하면 피막의 밀착성 저하나 크랙의 발생, 백화 등의 피막 외관 불량이 일어난다.

[0186] 특히, (B-1)의 히드록시페닐트리아진계 화합물이 상기 (A-1) 및 (A-2)의 합계 100질량부에 대하여 1~5질량부 포함되는 것이 바람직하고, (B-1) 히드록시페닐트리아진계 화합물과, (B-2) 벤조페논계 화합물 또는 (B-3) 벤조트리아졸계 화합물을 병용하는 것이 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.

[0187] [(C) 성분]

[0188] (C) 성분은 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물이며, 자외선에 의해 발생한 경화막 중의 라디칼을 보충하는 광안정제로서 작용한다.

[0189] 환상 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물의 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-피페리딜), 세박산 비스(1,2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리딜), 테트라키스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리딜) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2',6,6'-펜타메틸-4-피페리딜) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, Tinuvin 123(BASF 재팬(주)제), Tinuvin 249(BASF 재팬(주)제), Tinuvin 622-SF(BASF 재팬(주)제), Tinuvin 765(BASF 재팬(주)제), 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 2,2',6,6'-테트라메틸-피페리디놀과 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-피페리디놀과 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-피페리디놀과 β,β,β',β'-테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸)디에탄올과의 축합물, 또, 광안정제를 고정화시킬 목적으로, 일본 특공 소 61-56187호 공보에 있는 것과 같은 실릴화 변성의 환상 힌더드 아민 화합물, 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노-4-프로필트리메톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필메틸디메톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필트리메톡시실란, 2,2',6,6'-테트라메틸피페리디노-4-프로필메틸디에톡시실란, 또한, 이것들의 (부분)가수분해물 등을 들 수 있다. 이들 광안정제는 1종 단독으로 사용해도 2종 이상 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 중성형 힌더드 아민계 광안정화제(TINUVIN 249, BASF 재팬(주)제)가 바람직하다.

[0190] (C) 성분의 배합량은, 상기 (A-1) 성분 및 상기 (A-2) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.5~7질량부이며, 1~5질량부가 바람직하다. 0.5질량부 미만에서는 내후성이 부족하고, 또, 7질량부를 초과하는 경우에는 피막의 백탁 등의 외관 불량이 일어난다.

[0191] [(D) 성분]

[0192] (D) 성분은 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 100nm 이하의 무기 입자이다.

[0193] 상기의 무기 입자 표면이, 상기 비닐계 공중합체 (A-1)에 함유되는 알콕시실릴기 및/또는 그 가수분해에서 생성

된 SiOH기와 반응함으로써, 피막의 강도를 향상시킨다. 그 결과, 장기에 걸쳐 피막의 백화 현상이나 밀착성의 저하, 크랙의 발생을 억제할 수 있다.

- [0194] 무기 입자로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화아연, 산화티타늄 등의 금속 산화물 등의 입자를 들 수 있으며, 이것들은 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 실리카, 산화아연, 산화티타늄의 입자 및 이것들의 복합 입자로부터 선택되는 1종 이상이 피막 외관이나 내후성이 양호하게 되기 때문에 바람직하고, 실리카 및 산화아연의 입자로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하다.
- [0195] (D) 성분의 메디안 직경은, 피막의 투명성의 점에서, 1~100nm가 바람직하고, 3~50nm가 보다 바람직하고, 5~40nm가 더욱 바람직하다.
- [0196] 또한, 본 발명에 있어서, (D) 성분의 메디안 직경은, 예를 들면, 나노트랙 UPA-EX150(니키소(주)제) 등의 장치를 사용하여, 레이저광을 사용한 동적 광산란법으로 측정할 수 있다.
- [0197] (D) 성분의 배합량은, 상기 (A-1) 성분 및 상기 (A-2) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 3~20질량부이며, 5~15질량부가 보다 바람직하다. 3질량부 미만에서는 내후성이 부족하고, 또, 20질량부를 초과하는 경우에는 피막의 백탁 등의 외관 불량에 일어난다.
- [0198] [(E) 성분]
- [0199] (E) 성분은 용제이며, 상기 (A-1), (A-2), (B), (C) 및 (D) 성분을 용해하거나 또는 분산하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 극성이 높은 유기 용제가 주 용제인 것이 바람직하다.
- [0200] 유기 용제의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 시클로헥산올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산올, 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 있으며, 이것들의 1종 또는 2종 이상의 혼합 용제를 사용할 수 있다. 이것들 중에서도 에테르류가 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 보다 바람직하다.
- [0201] (E) 성분의 배합량은, 본 발명의 프라이머 조성물의 고형분 농도를 1~50질량%로 하는 양이며, 바람직하게는 5~30질량%로 하는 양이다. 상기 범위 미만의 농도에서는 피막에 흘러내림, 주름, 얼룩이 발생하기 쉬워지고, 또 상기 범위를 초과하는 농도에서는, 피막의 블러싱, 백화, 크랙이 생기기 쉬워진다.
- [0202] [(F) 성분]
- [0203] 본 발명의 프라이머 조성물은 보존 중 혹은 사용 중에 흡수하여, 상기 (A-1) 성분 중의 알콕시실릴기가 가수분해·축합함으로써 보존 안정성이 저하되는 경우가 있다. 이것을 막기 위해, (F) 탈수제를 첨가해도 된다.
- [0204] 탈수제로서는 오르토포름산 메틸, 오르토포름산 에틸, 오르토포름산 에틸 등의 오르토포름산 에스테르; 디시클로헥실카르보디이미드 등의 디알킬카르보디이미드; 실리카겔, 몰레클라 시브 등의 고체 흡착제 등을 사용할 수 있다.
- [0205] [그 밖의 성분]
- [0206] 본 발명의 프라이머 조성물에는, 필요에 따라, 상기 (D) 성분의 분산제를 본 발명의 효과에 악영향을 주지 않는 범위 내에서 첨가할 수 있다.
- [0207] 분산제로서는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제; 실란 커플링제 등의 입자 표면과 반응성을 갖는 각종 실록산 화합물 등을 들 수 있다.
- [0208] 또, 본 발명의 프라이머 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, pH 조정제, 레벨링제, 증점제, 안료, 염료, 금속 분말, 산화방지제, 열선 반사·흡수성 부여제, 가요성 부여제, 대전방지제, 방오성 부여제, 발수성 부여제 등을 첨가할 수 있다.
- [0209] 본 발명의 프라이머 조성물은 상기 각 성분의 소정량을 상법에 준하여 혼합함으로써 얻을 수 있다.
- [0210] <피복 물품>

- [0211] 본 발명의 피복 물품은 기재와, 이 기재의 적어도 한쪽 면에, 직접 또는 1층 이상의 다른 층을 통하여 형성된 프라이머 조성물의 경화 피막으로 이루어지는 프라이머층을 갖는다.
- [0212] [기재]
- [0213] 기재로서는 특별히 한정되지는 않지만, 각종 플라스틱 재료(유기 수지 기재), 플라스틱 성형체, 목재계 제품, 세라믹스, 유리, 금속, 또는 그것들의 복합물 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 각종 플라스틱 재료(유기 수지 기재)가 적합하게 사용되며, 특히, 폴리카보네이트 수지, 폴리스티렌 수지, 아크릴 수지, 변성 아크릴 수지, 우레탄 수지, 티오우레탄 수지, 할로겐화비스페놀A와 에틸렌글리콜의 중축합물, 아크릴우레탄 수지, 할로겐화아릴기 함유 아크릴 수지, 함유황 수지 등이 바람직하다.
- [0214] 또한, 이들 수지 기재의 표면이 처리된 것, 구체적으로는, 화성 처리, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 산이나 알칼리액으로의 처리가 행해진 것을 들 수 있다. 또, 표층이 기재 본체와 다른 종류의 수지로 형성되어 있는 적층체를 사용할 수도 있다.
- [0215] 적층체의 구체예로서는 공압출법이나 라미네이션법에 의해 제조되는 폴리카보네이트 수지 기재의 표층에 아크릴 수지층 또는 우레탄 수지층이 존재하는 적층체, 폴리에스테르 수지 기재의 표층에 아크릴 수지층이 존재하는 적층체 등을 들 수 있다.
- [0216] 기재의 표면에 다른 층을 사이에 두고 프라이머층이 형성되는 경우, 다른 층으로서의 자외선 흡수층, 인쇄층, 기록층, 열선 차폐층, 점착층, 무기 증착막층 등을 들 수 있다.
- [0217] [프라이머층]
- [0218] 프라이머층은 상기한 바와 같이 하여 얻어진 프라이머 조성물을, 기재의 적어도 한쪽 면에, 직접 또는 적어도 1종의 다른 층을 사이에 두고 도포, 경화함으로써 얻을 수 있다.
- [0219] 프라이머 조성물의 도포 방법으로서, 예를 들면, 브러시 코팅, 스프레이, 침지, 플로우 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 스핀 코팅, 나이프 코팅 등의 각종 도포 방법을 들 수 있다.
- [0220] 본 발명의 프라이머 조성물을 도포한 후의 경화 방법으로서, 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.
- [0221] 프라이머층의 두께는 특별히 제한은 없지만, 0.1~50 μm 가 바람직하다. 0.1 μm 이상인 경우에는, 자외선 차폐 능력이 보다 양호하게 되어 피막의 벗겨짐 등을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 50 μm 이하인 경우에는, 피막의 내크랙성이 보다 양호하게 되기 때문에 바람직하다. 프라이머층의 두께는 1~20 μm 가 보다 바람직하고, 3~15 μm 가 더욱 바람직하고, 5~12 μm 가 가장 바람직하다.
- [0222] 프라이머층의 탄성률은 1.5GPa 이상이 바람직하고, 2.0GPa 이상이 보다 바람직하고, 4.0GPa 이상이 더욱 바람직하다. 탄성률이 1.5GPa 이상인 경우에는, 피막의 내수성, 내열성, 내구성, 기재 및 후술하는 실리콘 하드코트층과의 밀착성이 보다 양호하게 된다. 이러한 피막 탄성률을 측정하는 장치로서는 나노 인텐터(하이시트론 트라이보인텐터, 브루커 재팬(주)계) 등을 들 수 있다.
- [0223] [하드코트층]
- [0224] 본 발명의 피복 물품에 또한 내찰상성을 부여하는 경우, 본 발명의 프라이머 조성물의 경화 피막으로 이루어지는 프라이머층의 표면에, 실리콘 하드코팅 조성물의 경화 피막으로 이루어지는 실리콘 하드코트층 등의 하드코트층을 형성할 수 있다. 이러한 적층 시스템은 고도의 내찰상성과 동시에, 장기의 내후성도 부여하는 것이 가능하다.
- [0225] 실리콘 하드코트층으로서, 상기 효과가 얻어지는 한 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 실리콘 레진과 콜로이드 실리카를 포함하는 실리콘 하드코팅 조성물의 경화 피막이 바람직하다. 이러한 피막의 예로서는, 일본 특개소 51-2736호 공보, 일본 특개 평 9-71654호 공보 등에 개시되어 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0226] 구체적으로는, 실리콘 하드코팅 조성물로서는 하기 (i)~(iv) 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0227] (i) 하기 일반식 (6):
- [0228] $(R^7)_m Si(OR^8)_{4-m}$ (6)

- [0229] (식 중, R^7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 1가 탄화수소기이고, 치환기끼리 서로 결합하고 있어도 되고, R^8 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m 은 0, 1 또는 2이다.)
- [0230] 으로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 레진,
- [0231] (ii) 콜로이달 실리카,
- [0232] (iii) 경화 촉매,
- [0233] (iv) 용제
- [0234] (1) (i) 성분
- [0235] (i) 성분은 하기 일반식 (6)으로 표시되는 알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물로부터 선택되는 적어도 1종을 (공)가수분해·축합함으로써 얻어진 실리콘 레진이다.
- [0236] $(R^7)_mSi(OR^8)_{4-m}$ (6)
- [0237] 식 중, R^7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~12의 1가 탄화수소기이고, 복수의 R^7 끼리 서로 결합하여 연결기를 형성하고 있어도 되고, R^8 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기이며, m 은 0, 1 또는 2이다.
- [0238] R^7 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.
- [0239] R^7 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.
- [0240] 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.
- [0241] 이것들 중에서도, 내찰상성이나 내후성이 요구되는 용도에 사용하는 경우에는, 알킬기가 바람직하고, 인성이나 염색성이 요구되는 경우에는, 에폭시, (메타)아크릴록시, 이소시아누레이트 치환 탄화수소기가 바람직하다.
- [0242] R^8 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^8OH 의 증기압이 높아, 증류 제거의 용이성 등을 고려하면, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.
- [0243] 상기 식 (6)에 있어서 $m=0$ 인 경우, 일반식: $Si(OR^8)_4$ 로 표시되는 테트라알콕시실란 및 그 부분 가수분해 축합물 (i=0)의 구체예로서는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「M 실리케이트 51」, 타마카가쿠코교(주)제, 상품명 「MSI51」, 콜코트(주)제, 상품명 「MS51」, 「MS56」, 미즈비시카가쿠(주)제), 테트라에톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「실리케이트 35」, 「실리케이트 45」, 타마카가쿠코교(주)제, 상품명 「ESI40」, 「ESI48」, 콜코트(주)제), 테트라메톡시실란과 테트라에톡시실란의 공부분가수분해 축합물(상품명 「FR-3」, 타마카가쿠코교(주)제, 상품명 「EMSi48」, 콜코트(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0244] 상기 식 (6)에 있어서 $m=1$ 인 경우, 일반식: $R^7Si(OR^8)_3$ 으로 표시되는 트리알콕시실란 및 그 부분 가수분해 축합

물 (i-1)의 구체예로서는 하이드로젠트리메톡시실란, 하이드로젠트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리아소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리아소프로폭시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리아소프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 퍼플루오로옥틸에틸트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 이소시아네이트기끼리 결합한 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 메틸트리메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「KC-89S」, 「X-40-9220」, 신에츠카가쿠코교(주)제), 메틸트리메톡시실란과 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(상품명 「X-41-1056」, 신에츠카가쿠코교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0245] 상기 식 (6)에 있어서 $m=2$ 인 경우, 일반식: $R_2^7Si(OR^8)_2$ 로 표시되는 디알콕시실란 및 그 (부분)가수분해 축합물 (i-2)의 구체예로서는 메틸하이드로젠디메톡시실란, 메틸하이드로젠디메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 메틸프로필디메톡시실란, 메틸프로필디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란, γ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0246] (i) 성분의 실리콘 레진은 상기 (i-0), (i-1) 및 (i-2) 성분을 임의의 비율로 사용하여 조제하면 되지만, 또한, 보존 안정성, 내찰상성, 내크랙성을 향상시키기 위해서는, (i-0), (i-1) 및 (i-2)의 합계의 Si 원자 수에 대하여, (i-0) 유래의 규소 원자 수가 0~50%, (i-1) 유래의 규소 원자 수가 50~100%, (i-2) 유래의 규소 원자 수가 0~50%인 비율로 사용하는 것이 바람직하고, (i-0) 유래의 규소 원자 수가 0~30%, (i-1) 유래의 규소 원자 수가 70~100%, (i-2) 유래의 규소 원자 수가 0~30%인 비율로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이때, 주성분이 되는 (i-1)이 50% 이상이면, 경화성이 양호하고, 또, 경화막의 경도가 적당한 것으로 되기 때문에 바람직하다.

[0247] (i) 성분의 실리콘 레진의 제조 시에는, (i-0), (i-1), (i-2) 성분을 공지의 방법으로 (공)가수분해·축합시키면 된다. 예를 들면, (i-0), (i-1), (i-2) 성분의 알콕시실란 혹은 그 (부분)가수분해 축합물의 단독 또는 혼합물을 pH가 1~7.5, 바람직하게는 2~7인 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 촉진하는 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 양이온교환 수지 등의 고체산 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.

[0248] 가수분해 공정에서, 물의 사용량은 (i-0), (i-1) 및 (i-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, 보존 안정성, 내찰상성, 내크랙성을 향상시키기 위해서는, 50질량부 이상 150질량부 미만이 바람직하다.

[0249] 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.

[0250] 축합 공정은, 가수분해 공정에 이어서 연속적으로 행하면 되며, 통상, 액 온도가 상온 또는 100℃ 이하의 가열 하에서 행해진다. 100℃보다 높은 온도에서는, 겔화하는 경우가 있다. 또한 80℃ 이상이며, 상압 또는 감압하에서, 가수분해에서 생성된 알코올을 증류 제거함으로써, 축합을 촉진시킬 수 있다. 또한, 축합을 촉진시킬 목

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

- [0251] 축합 공정 전 또는 한창일 때, 축합의 진행도 및 농도를 조정할 목적으로 유기 용제를 첨가해도 되며, 또, 실리카졸 등의 금속 산화물 미립자를 물 또는 유기 용제 중에 분산시킨 것을 첨가해도 된다. 일반적으로, 실리콘 레진은 축합이 진행함과 아울러, 고분자량화하여, 물이나 생성 알코올에 대한 용해성이 저하되어 가기 때문에, 첨가하는 유기 용제로서는 실리콘 레진을 잘 용해하고, 비점이 80℃ 이상의 비교적 극성이 높은 유기 용제가 바람직하다.
- [0252] 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.
- [0253] 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 있으며, 분자량이 50,000 이하이면, 경도가 지나치게 낮아지거나, 피막 중의 수지가 상분리함으로 인한 피막 백화를 억제할 수 있다.
- [0254] (2) (ii) 성분
- [0255] (ii) 성분은 콜로이달 실리카이다. (ii) 성분의 콜로이달 실리카는 실리카가 물이나 유기 용제의 매체에 콜로이드 분산되어 있는 형태인 것이 바람직하고, 시판되고 있는 수분산, 유기 분산 타입이 사용 가능하다.
- [0256] 구체적으로는, 닛산카가쿠(주)제 스노텍스-0, OS, O40, OL, 메탄올실리카졸, IPA-ST, IBA-ST, PMA-ST, MEK-ST 등을 들 수 있다.
- [0257] 실리카로서는 동적 광산란법으로 측정된 메디안 직경이 5~50nm인 것이 얻어지는 하드코트층의 투명성 및 경도의 점에서 바람직하다.
- [0258] 콜로이달 실리카의 배합량은, (i) 성분을 100질량부로 했을 때, 고휘분 환산으로, 바람직하게는 3~100질량부, 보다 바람직하게는 6~50질량부, 더욱 바람직하게는 10~30질량부이다.
- [0259] (3) (iii) 성분
- [0260] (iii) 성분은 실리콘 레진 (i) 중에 포함되는, 실란올기, 알콕시기 등의 축합 가능 기가 축합하는 반응을 촉진하는 경화 촉매이다.
- [0261] (iii) 성분의 구체예로서는, 예를 들면, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메틸레이트, 프로피온산 나트륨, 프로피온산 칼륨, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 포름산 나트륨, 포름산 칼륨, 트리메틸벤질암모늄 히드록사이드, 테트라메틸암모늄히드록사이드, 테트라에틸암모늄히드록사이드, 테트라프로필암모늄히드록사이드, 테트라부틸암모늄히드록사이드, 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 함유 금속 화합물류; p-톨루엔술폰산, 트리클로로아세트산 등의 산성 화합물류 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 특히, 프로피온산 나트륨, 아세트산 나트륨, 포름산 나트륨, 트리메틸벤질암모늄히드록사이드, 테트라메틸암모늄히드록사이드, 테트라에틸암모늄히드록사이드, 테트라프로필암모늄히드록사이드, 테트라부틸암모늄히드록사이드, 트리스(아세틸아세토네이트)알루미늄, 디이소프로폭시(에틸아세토아세테이트)알루미늄이 바람직하다.
- [0262] (iii) 성분의 배합량은 (i) 성분의 실리콘 레진을 경화시키는데 유효한 양이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는, 실리콘 레진의 고휘분에 대하여, 0.0001~1질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.0005~0.1질량%이다. 0.0001질량% 미만이면 경화가 불충분하게 되어, 경도가 저하되는 경우가 있으며, 1질량%보다 많으면 피막에 크랙이 발생하기 쉬워지는 경우나, 내수성이 저하하는 경우가 있다.
- [0263] (4) (iv) 성분

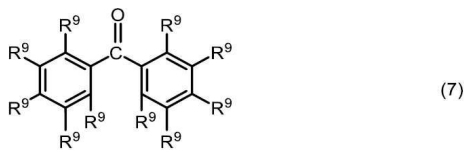
[0264] (iv) 성분은 용제이다. (iv) 성분의 용제로서는 상기 프라이머 조성물에 있어서, (E) 성분으로서 사용되는 것과 동일한 것을 들 수 있다. 용제의 배합량은 실리콘 조성물의 고형분 농도를 바람직하게는 5~40질량%, 보다 바람직하게는 10~35질량%로 하는 양이다.

[0265] (5) (v) 성분

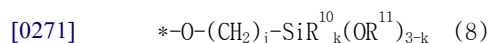
[0266] 상기 실리콘 하드코팅 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 유기계 자외선 흡수제를 첨가해도 된다. 유기계 자외선 흡수제로서는 벤조페논 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 시아노아크릴레이트 유도체, 트리아진 유도체 등을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 2,4-디히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논-5-술폰산, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-도데실록시벤조페논, 2-히드록시-4-n-벤질록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 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-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, Tinuvin-PS(BASF사제), 2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸; (2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실옥시)페놀, Tinuvin 400(BASF사제), Tinuvin 405(BASF사제), Tinuvin 460(BASF사제), Tinuvin 477(BASF사제), Tinuvin 479(BASF사제), Tinuvin 1577ED(BASF사제), Tinuvin 1600(BASF사제) 등을 들 수 있으며, 아울러, 상기 자외선 흡수제의 일부가 알콕시실릴기로 치환된 실란 커플링제형의 반응성 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.

[0267] 이것들 중에서도, 상기 화합물의 일부가 알콕시실릴기로 치환된 실란 커플링제형의 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.

[0268] 상기 반응성 자외선 흡수제는, 하기 일반식 (7)로 표시되는, 알콕시실릴기를 하나 이상 갖는 벤조페논 유도체인 것이 바람직하다.



[0269] 식 중, R⁹는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 하기 일반식 (8)로 표시되는 기이지만, R⁹ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (8)로 표시되는 기이다.



[0272] (식 중, R¹⁰ 및 R¹¹은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. j는 1~8의 정수, k는 0~2의 정수를 나타낸다. 별표 *는 인접한 원자와의 결합을 나타낸다.)

[0273] 상기 식 (7) 중, R⁹의 알킬기는 탄소수 1~5, 바람직하게는 탄소수 1~3이고, 직쇄상, 분기상의 어느 것이어도 되며, 그 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸기 등을 들 수 있다.

[0274] 또한, R⁹ 중 적어도 1개는 상기 일반식 (8)로 표시되는 기이다. 상기 일반식 (8)로 표시되는 기를 가짐으로써 자외선 흡수제가 하드코트층 내에 고정화되어, 시간 경과에 따른 블리드 아웃이 억제됨으로써, 하드코트층의 백화나 크랙의 억제에 효과적이다.

[0275] 또, R⁹ 중 적어도 1개는 히드록시기인 것이 보다 자외선 흡수성이 양호하게 되기 때문에 바람직하며, R⁹ 중 상기 일반식 (8)로 표시되는 기 및 히드록시기 이외는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0276] 상기 식 (8) 중, R¹⁰ 및 R¹¹의 탄소수 1~5의 알킬기는 바람직하게는 탄소수 1~3이며, 그 구체예로서는 각각 R⁹에서 예시한 기와 동일한 것을 들 수 있다. 이것들 중에서도, R¹⁰은 메틸기, 에틸기가 바람직하다. 또, R¹¹은

가수분해·축합의 반응성이 높은 것, 및 생성되는 알코올 R¹¹OH의 증기압이 높고, 증류 제거가 쉬운 것 등을 고려하면, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

- [0277] j는 1~8의 정수이며, 원료의 입수 용이성의 관점에서, 1~3의 정수가 바람직하고, 3이 보다 바람직하다.
- [0278] k는 0~2의 정수이며, 특히, k=0이 가수분해·축합의 반응성이 높아져, 피막의 내찰상성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0279] 상기 일반식 (7)로 표시되는 벤조페논 유도체 중에서도, 2-히드록시-4-트리메톡시실릴프로폭시벤조페논이 바람직하다.
- [0280] 유기계 자외선 흡수제를 배합하는 경우, 그 배합량은, (i) 성분 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.2~5질량부가 보다 바람직하다.
- [0281] (6) (vi) 성분
- [0282] 또, 상기 실리콘 하드코팅 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 무기계 자외선 흡수제를 첨가해도 된다. 코팅 조성물과 상용성, 분산성이 양호하며, 또한 피막화했을 때, 피막이 백탁하지 않고 일정한 투명성을 유지할 수 있는 점에서, 무기계 자외선 흡수제가 바람직하다.
- [0283] 그 구체예로서는 산화티타늄, 산화세륨, 산화아연, 산화주석, 산화지르코늄, 산화안티몬, 산화텅스텐, 산화철 등의 단일 산화물 미립자, 상기 산화물을 구성하는 금속 원소의 복합 금속 산화물 미립자, 이것들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0284] 무기계 자외선 흡수제로서는, 내후성이나 피막의 투명성의 면에서, 산화티타늄이 바람직하고, 이중 금속이 도핑된 산화티타늄이 보다 바람직하다.
- [0285] 산화티타늄과 복합하는 것이 가능한 금속 산화물을 구성하는 원소로서는 13족 원소, 14족 원소(탄소를 제외함), 제1계열 천이원소, 제2계열 천이원소, 제3계열 천이원소, 란타노이드 등을 들 수 있다. 상기 이중 금속은 산화티타늄 구조 중에 산재해 있어도 되고, 또 편재해 있어도 된다. 상기 이중 금속이 구조 중에 산재해 있는 것은 복수종의 금속 알콕시드의 공가수분해물에서 볼 수 있는 구조이다. 상기 금속이 구조 중에 편재해 있는 것은 코어셸 입자(금속 산화물 미립자를 핵으로 하고, 이 핵의 외층에 다른 금속 산화물의 껍질을 갖는 입자)에서 볼 수 있는 구조이다.
- [0286] 여기에서, 산화티타늄에는, 통상, 루타일형, 아나타제형, 브루카이트형의 3가지가 있지만, 본 발명에서는, 광촉매 활성이 낮고, 자외선 흡수 능력이 우수한 정방정계 루타일형의 산화티타늄을 주석 및 망간의 고용매로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0287] 고용질로서의 망간 성분은 망간염으로부터 유도되는 것이면 되고, 산화망간, 황화망간 등의 망간 칼코게나이드를 들 수 있으며, 산화망간이 바람직하다. 망간염으로서는 불화망간, 염화망간, 브롬화망간, 요오드화망간 등의 망간 할로겐화물; 시안화망간, 이소티오시안화 망간 등의 망간 유사 할로겐화물; 질산 망간, 황산 망간, 인산 망간 등의 망간 광물산염 등을 들 수 있지만, 안정성과 입수 용이성에서, 염화망간이 바람직하다. 또, 망간 염에 있어서의 망간은 2가 내지 7가 원자의 것으로부터 선택할 수 있지만, 2가의 망간이 바람직하다.
- [0288] 주석 및 망간을 정방정계 산화티타늄에 고용시키는 경우, 주석 성분의 고용량이, 티타늄과의 몰비(Ti/Sn)로, 바람직하게는 10~1,000, 보다 바람직하게는 20~200이며, 망간 성분의 고용량이, 티타늄과의 몰비(Ti/Mn)로, 바람직하게는 10~1,000, 보다 바람직하게는 20~200이다. 주석 성분, 망간 성분의 고용량이, 티타늄과의 몰비(Ti/Sn), (Ti/Mn)로 10보다도 적을 때, 주석 및 망간에 유래하는 가시 영역의 광 흡수가 현저하게 되고, 한편, 1,000을 초과하면, 광촉매 활성이 충분하게 실행하지 않고, 결정제도 가시흡수능이 작은 아나타제형이 되는 경우가 있다.
- [0289] 주석 성분 및 망간 성분의 고용 양식은 치환형이어도 침입형이어도 된다. 여기에서 말하는, 치환형이란 산화티타늄의 티타늄(IV) 이온의 사이트에 주석 및 망간이 치환되어 형성되는 고용 양식이며, 침입형이란 산화티타늄의 결정 격자 사이에 주석 및 망간이 존재함으로써 형성되는 고용 양식이다. 침입형에서는, 착색의 원인이 되는 F 중심이 형성되기 쉽고, 또, 금속 이온 주위의 대칭성이 나쁘기 때문에, 금속 이온에 있어서의 진동전자천이의 프랭크-콘돈 인자도 증대하여, 가시광선을 흡수하기 쉬워진다. 그 때문에 치환형이 바람직하다.
- [0290] (vi) 성분으로서 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자를 핵으로 하고, 이 핵의 외층에 산화규소의 껍질을 갖는 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체가 바람직하다. 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화

티타늄 미립자의 핵의 외층에 형성되는 산화규소의 껍질은 산화규소를 주성분으로 하고, 주석이나 알루미늄 등의 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 되며, 어떠한 수법으로 형성시킨 것이어도 된다. 예를 들면 이 산화규소의 껍질은 테트라알콕시실란의 가수분해·축합에 의해 형성할 수 있다. 테트라알콕시실란으로는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라(n-프로폭시)실란, 테트라(이소프로폭시)실란, 테트라(n-부톡시)실란 등의 통상 입수 가능한 것을 사용하면 되지만, 반응성과 안전성의 관점에서, 테트라에톡시실란이 바람직하다. 이러한 것으로서, 예를 들면, 시판의 「KBE-04」(신에즈카가쿠교(주)제)를 사용할 수 있다. 또, 테트라알콕시실란의 가수분해·축합은 수중에서 행하면 되고, 암모니아, 알루미늄염, 유기 알루미늄, 주석염, 유기 주석 등의 축합 촉매를 적당하게 사용하면 되지만, 암모니아는 이 핵 미립자의 분산제로서의 작용도 겸비하고 있기 때문에, 특히 바람직하다.

[0291] 이러한 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자를 핵으로 하고, 이 핵의 외층에 산화규소의 껍질을 갖는 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체 전체에 대한 껍질의 산화규소의 비율은 바람직하게는 20~50질량%, 보다 바람직하게는 25~45질량%, 더욱 바람직하게는 30~40질량%이다. 20질량%보다 적으면, 껍질의 형성이 불충분하게 되는 경우가 있고, 한편, 50질량%를 초과하면, 이 입자의 응집을 촉진하여, 분산액이 불투명하게 되는 경우가 있다.

[0292] 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체에 있어서, 레이저광을 사용한 동적 광산란법으로 측정된 핵이 되는 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 미립자의 체적 기준의 메디안 직경은 바람직하게는 30nm 이하, 보다 바람직하게는 20nm 이하이며, 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체의 체적 기준의 메디안 직경은 바람직하게는 50nm 이하, 보다 바람직하게는 30nm 이하이다. 상기 핵 미립자 및 코어셸형 고용체의 메디안 직경이 상기 상한 값을 초과하면, 분산액이 불투명하게 되는 경우가 있다. 또, 상기 핵 미립자의 메디안 직경의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 5nm 이상이 바람직하고, 코어셸형 고용체의 메디안 직경의 하한값도, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 6nm 이상이 바람직하다.

[0293] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 체적기준의 메디안 직경을 측정하는 장치로서는, 예를 들면, 나노트랙 UPA-EX150(니키소(주)제) 등을 들 수 있다.

[0294] 상기 무기계 자외선 흡수제를 배합하는 경우, 그 배합량은, (i) 성분과 (ii) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.1~30질량부가 바람직하고, 0.3~20질량부가 보다 바람직하다.

[0295] (7) 그 밖의 성분

[0296] 상기 실리콘 하드코팅 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, pH 조정제, 레벨링제, 증점제, 안료, 염료, 금속 산화물 미립자, 금속분, 산화방지제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제, 열선 반사·흡수성 부여제, 가요성 부여제, 대전방지제, 방오성 부여제, 발수성 부여제 등을 첨가할 수 있다.

[0297] 본 발명에서 사용되는 실리콘 하드코팅 조성물은 상기 각 성분의 소정량을 상법에 준하여 혼합함으로써 얻을 수 있다.

[0298] 또, 얻어진 실리콘 조성물을 수지 기재 위에 도포하고, 경화함으로써 하드코트층을 형성할 수 있다.

[0299] 실리콘 하드코팅 조성물의 도포 방법으로는 프라이머 조성물과 동일한 방법을 들 수 있다.

[0300] 상기 실리콘 하드코팅 조성물을 도포한 후의 경화는 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.

[0301] 얻어지는 실리콘 하드코트층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 0.1~50 μ m가 바람직하며, 피막의 경도, 내찰상성, 장기적으로 안정한 밀착성, 및 크랙이 발생하지 않는 것을 만족시키기 위해서는, 1~20 μ m가 보다 바람직하고, 3~15 μ m가 더욱 바람직하고, 5~12 μ m가 가장 바람직하다. 막 두께가 0.1 μ m 이상인 경우에는, 자외선 차폐 능력이 양호하게 되어, 피막의 벗겨짐 등을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 막 두께가 50 μ m 이하인 경우에는, 피막의 내크랙성이 양호하게 되어, 피막의 크랙 발생을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0302] 본 발명의 프라이머 조성물을 기재 위에 도공하여 얻어진 프라이머층 위에, 상기 실리콘 하드코팅 조성물을 경화하여 이루어지는 하드코트층을 적층함으로써, 투명성, 내후성, 내찰상성이 우수한 피복 물품을 얻을 수 있다.

[0303] 또한, 프라이머층 위에 실리콘 하드코트층을 갖는 본 발명의 피복 물품은, 상기 실리콘 하드코트층 위에, 또한, 자외선 흡수층, 인쇄층, 기록층, 열선 차폐층, 점착층, 무기 증착막층 등을 가지고 있어도 된다.

- [0304] [피막의 물성]
- [0305] 본 발명의 프라이머층 위에 실리콘 하드코트층을 갖는 피복 물품은 피막의 가시광 투과성이 우수하다. 그 지표로서 피막의 흐림도(헤이즈(Haze))의 값에 의해 평가할 수 있다. 헤이즈는 막 두께가 클수록 커지기 때문에, 여기에서는 막 두께 20 μ m 이하에서의 헤이즈가 2.0 이하인 것이 바람직하고, 1.5 이하가 보다 바람직하고, 1.0 이하가 더욱 바람직하다. 피막의 헤이즈는, 예를 들면, 탁도계 NDH2000(니혼덴쇼쿠고교(주)제)으로 측정할 수 있다.
- [0306] 본 발명의 프라이머층 위에 실리콘 하드코트층을 갖는 피복 물품은 피막과 기재의 밀착성이 우수하다. 그 지표로서, JIS K5400에 준한 바둑판눈 박리 시험에 의해 평가할 수 있다. 면도날을 사용하여, 피막에 2mm 간격으로 세로, 가로 6개씩 칼집을 내어 25개의 바둑판눈을 제작하고, 셀로테이프(등록상표, 니치반(주)제)를 잘 부착시킨 후, 90° 몸쪽 방향으로 급격하게 벗겼을 때, 피막이 박리하지 않고 잔존하는 사각조각 수(X)를 X/25로 표시했을 때의 사각조각 수(X)의 값이 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.
- [0307] 본 발명의 프라이머층 위에 실리콘 하드코트층을 갖는 피복 물품은 내찰상성이 우수하다. 그 지표로서 테이버 마모 시험에 있어서의 시험 전후의 헤이즈 차(Δ Hz)에 의해 평가할 수 있다. ASTM1044에 준거하여, 테이버 마모 시험기에 마모롤 CS-10F를 장착하고, 하중 500gf하에서 500회전 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 8포인트 이하, 더욱 바람직하게는 6포인트 이하이다.
- [0308] 본 발명의 프라이머층 위에 실리콘 하드코트층을 갖는 피복 물품은 양호한 내후성을 갖는다. 내후성 시험의 일례로서는, 이와사키텐키(주)제 아이소바 UV 테스터 W-151을 사용하고, 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 1 사이클로 하여, 10 사이클 120시간마다 시험편의 상태를 관찰함으로써 평가할 수 있다. 관찰 방법으로서, 육안 또는 현미경을 사용하여 평가할 수 있다. 이러한 목적으로 사용할 수 있는 현미경은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 레이저 현미경(키엔스(주)제, 장치명 「VK-8710」)을 들 수 있다.
- [0309] 상기 내후성 시험에 있어서, 600시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 바람직하며, 840시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 보다 바람직하고, 1080시간 시험 후에도 피막에 크랙이나 벗겨짐이 생기지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0310] 또한, 상기 내후성 시험에 있어서, 시험 시간의 1/3이 광 조사 시험이며, 그 강도는 900W/m²이다. 900W/m² 강도의 자외광을 1시간 조사한 경우의 적산 에너지는 0.9kWh/m²가 되지만, 조립 단위의 변환 규칙에 따르면, 이것은 3.24MJ(메가줄)과 같다. 따라서, 상기의 SUV 시험 1080시간 후의 적산 조사량은 1080(시험 시간)×1/3(광 조사 시험의 비율)×3.24(MJ/m²·h)≒1166(MJ/m²)이 된다.
- [0311] 본 발명에 있어서의 내후성 시험의 시험 조건 환경은 임의로 설정할 수 있는 것이지만, 시험 조건과 옥외 폭로와의 상관관계는 용이하게 어렵잡을 수 있다. 예를 들면, 자외선 조도계(아이 자외선 조도계 UVP365-1, 이와사키텐키(주)제)를 사용하여 옥외의 자외선량을 측정하면, 1×10¹W/m²인 것을 알 수 있다(군마현 안나카시 마츠이다마치에서 맑은 때 춘분날의 정오에 측정된 경우). 일본의 연간 일조 시간의 평균값은 약 2000시간이기 때문에, 일본에 있어서의 1년간의 적산 조사량은 2000(h/년)×1(년)×10(W/m²)=20(kWh/m²)≒72(MJ/m²)로 개산할 수 있다. 따라서, 상기 내후성 시험 1080시간 후의 적산 조사량은, 하기 식으로부터, 일본에서, 약 16년 옥외에서 사용했을 때 샘플이 받는 적산 조사량에 상당한다.
- [0312] 1166(MJ/m², 1080시간 시험 후의 적산 조사량)/72(MJ/m²·년, 일본의 연간 광 조사량)≒ 16.2(년)
- [0313] 옥외의 환경은 위도나 기후에 따라 변화되기 때문에, 시험 조건은 경화 피막의 사용 환경에 따라 적당하게 변경하면 된다.
- [0314] **실시예**
- [0315] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에 있어서, %는 질량%, 부는 질량부, Me는 메틸기를 나타낸다. 또, 중량

평균 분자량은 표준 폴리스티렌을 기준으로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다.

- [0316] [1] 공중합체의 합성
- [0317] [합성에 1]
- [0318] <알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체 (A-1-1)의 합성>
- [0319] 교반기, 콘덴서 및 온도계를 갖춘 2리터 플라스크에, 용제로서 아세트산 이소부틸 126g과 이소프로필알코올 126g을 장입하고, 질소 기류하에서 80℃로 가열했다. 여기에 미리 조제해 둔 단량체 혼합 용액(γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 50g, 메틸메타크릴레이트 190g, 글리시딜메타크릴레이트 18g, 중합개시제로서의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 1g을 혼합한 것)을 80~90℃에서 1.5시간 걸쳐 적하하고, 또한 80~90℃에서 7시간 교반했다. 그 후 방냉하고, 최후에 디아세톤알코올 367g을 투입하고, 반응을 정지했다.
- [0320] 얻어진 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체 (A-1-1) 중의 트리메톡시실릴기의 비율은 9.4질량%이며, 중량평균 분자량은 60,800이었다.
- [0321] 또, 얻어진 용액 5g을 알루미늄 샤알레에 채취하고, 105℃의 건조기에서 1시간 가열함으로써 용매를 제거하고 25℃까지 냉각한 것은 고점성의 액 상태이었으므로, 비닐계 공중합체 (A-1-1)의 유리전이점은 25℃ 이하라고 판단했다.
- [0322] [비교 합성에 1]
- [0323] <자외선 흡수성 기 및 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체 (A'-1-2)의 합성>
- [0324] 교반기, 콘덴서 및 온도계를 갖춘 2리터 플라스크에, 용제로서 아세트산 이소부틸 126g과 이소프로필알코올 126g을 장입하고, 질소 기류하에서 80℃로 가열했다. 여기에 미리 조제해 둔 단량체 혼합 용액(γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 90g, 메틸메타크릴레이트 270g, 글리시딜메타크릴레이트 22.5g, 자외선 흡수성 기로서 RUVA-1(2-[2'-히드록시-5'-(2-메타크릴록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸(RUVA-93, 오츠카가카쿠(주)제) 67.5g, 중합개시제로서의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 1g을 혼합한 것)을 80~90℃에서 1.5시간 걸쳐 적하하고, 또한 80~90℃에서 5시간 교반했다. 그 후 방냉하고, 디아세톤알코올 367g을 투입하고, 반응을 정지했다.
- [0325] 얻어진 자외선 흡수성 기 및 알콕시실릴기를 갖는 비닐계 공중합체 (A'-1-2) 중의 자외선 흡수성 기의 비율은 10.2질량%, 트리메톡시실릴기의 비율은 10.2질량%이며, 중량평균 분자량은 87,800이었다.
- [0326] 또, 얻어진 용액 5g을 알루미늄 샤알레에 채취하고, 105℃의 건조기에서 1시간 가열함으로써 용매를 제거하고 25℃까지 냉각한 것은 고점성의 액 상태이었으므로, 비닐계 공중합체 (A'-1-2)의 유리전이점은 25℃ 이하라고 판단했다.
- [0327] [2] 자외선 흡수제의 합성
- [0328] [합성에 2]
- [0329] <유기계 자외선 흡수제 (X-1)의 합성>
- [0330] 4-알릴옥시-2-히드록시벤조페논(25.4g, 0.1몰)을 70mL의 톨루엔 중에 현탁했다. 이것에 백금 촉매 PL50-T(신에츠카가쿠코교(주)제) 0.05g을 가하고, 온도를 65℃로 올리고, 트리메톡시실란(29.3g, 0.24몰)을 가했다. 80℃에서 2시간 교반한 후, 반응 혼합물을 냉각하고, 와코겔 C-100(후지필름와코준야쿠(주)제) 5g을 가하여, 백금 촉매를 흡착시킨 후, 여과했다. 이어서, 용제를 감압 농축에 의해 제거하고, 적색 오일 형태의 유기계 자외선 흡수제 (X-1) 34.8g(0.092몰)을 얻었다.
- [0331] 생성물의 ¹H-NMR 스펙트럼은 2-히드록시-4-트리메톡시실릴프로폭시벤조페논의 것과 일치했다.
- [0332] [합성에 3]
- [0333] <무기계 자외선 흡수제 (X-2)의 합성>
- [0334] 무기계 자외선 흡수제 (X-2)로서 일본 특허 제6269429호 공보의 [합성에 1]의 공정 (A)에 기재된 방법에 따라, 주석 및 망간을 고용한 정방정계 산화티타늄 고용체 미립자를 핵으로 하고, 핵의 외층에 산화규소의 껍질을 갖는 코어셸형 정방정계 산화티타늄 고용체의 10질량% 수분산액(고형분 농도 10질량%)을 얻었다.
- [0335] [3] 실리콘 하드코팅 조성물의 조제

- [0336] [합성에 4]
- [0337] <유기계 자외선 흡수제 함유 실리콘 하드코팅 조성물 (HC-1)의 조제>
- [0338] 교반기, 콘텐서 및 온도계를 갖춘 500밀리리터 플라스크에 메틸트리메톡시실란 48g, 합성에 2에서 얻어진 유기계 자외선 흡수제 (X-1) 1.2g을 넣고, 교반하면서 20℃로 유지하고, 여기에 스노텍스 0(닛산카가쿠(주)제, 20질량% 콜로이드 실리카 수분산액, 평균 입자 직경 15~20nm) 29.4g과 아세트산 8.2g, 물 30g을 첨가하고 교반했다. 60℃에서 3시간 더 교반 후, n-부탄올 45g을 첨가하고, 상압에서 부생한 메탄올과 일부의 물의 합계 72g을 증류 제거했다. 이어서, 고형분 농도가 30질량%가 되도록 이소프로판올을 첨가하여 용액 (Y-1)을 얻었다.
- [0339] 이어서, 상기 용액 (Y-1) 30g에 대하여, 레벨링제로서 폴리에테르 변성 실리콘 KP-341(신에츠카가쿠코교(주)제) 0.02g을 첨가하고, 경화 촉매로서 10질량% 테트라부틸암모늄히드록시드 수용액 0.2g을 첨가하고, 25℃에서 1시간 교반했다. 얻어진 용액을 여과지로 여과함으로써 침전물을 제거하고, 유기계 자외선 흡수제 함유 실리콘 하드코팅 조성물 (HC-1)을 얻었다.
- [0340] [합성에 5]
- [0341] <무기계 자외선 흡수제 함유 실리콘 하드코팅 조성물 (HC-2)의 조제>
- [0342] 교반기, 콘텐서 및 온도계를 갖춘 500밀리리터 플라스크에 메틸트리메톡시실란 25g, 합성에 3에서 얻어진 무기계 자외선 흡수제 (X-2) 7.8g을 넣고, 25℃에서 교반하고 있는 중에 스노텍스 0(닛산카가쿠(주)제, 20질량% 콜로이드 실리카 수분산액, 평균 입자 직경 15~20nm) 21g 및 아세트산(와코순야쿠카부시키가이샤제) 0.14g을 첨가하고, 60℃에서 3시간 교반했다. 여기에 시클로헥산 28g을 첨가한 후, 상압에서 부생한 메탄올과 일부의 물의 합계 23g을 증류 제거했다. 증류 제거 시에, 플라스크 내부 온도는 91℃에 달했다. 얻어진 현탁물을 실온까지 냉각하고, 아세트산 4.0g을 첨가했다. 또한, 고형분 농도가 30질량%가 되도록 이소프로판올을 첨가하여 용액 (Y-2)를 얻었다.
- [0343] 이어서, 상기 용액 (Y-2) 30g에 대하여, 레벨링제로서 폴리에테르 변성 실리콘 KP-341(신에츠카가쿠코교(주)제) 0.02g을 첨가하고, 경화 촉매로서 10질량% 테트라부틸암모늄히드록시드 수용액 0.2g을 첨가하고, 25℃에서 1시간 교반했다. 얻어진 용액을 여과지로 여과함으로써 침전물을 제거하여, 무기계 자외선 흡수제 함유 실리콘 하드코팅 조성물 (HC-2)를 얻었다.
- [0344] [4] 프라이머 조성물의 제조
- [0345] [실시에 1-1~1-14, 비교예 1-1~1-13]
- [0346] 표 1-1 및 표 2-1에 나타내는 조성(고형분 환산, 질량부)으로 상법에 따라 배합한 조성물에, 탈수제인 오르토포름산 에틸 (F-1)이 조성물 중에 5질량%, 레벨링제인 LE-604 (G-1)이 조성물 중에 500질량ppm, 전체 고형분 농도가 20질량%가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (E-1)을 가하여 농도 조정하고, 프라이머 조성물을 얻었다.
- [0347] 또한, 실시에 및 비교예에 사용한 약호 중, 합성예에서 설명하지 않은 약호는 이하와 같다.
- [0348] <(A-2) 성분>
- [0349] A-2-1: 폴리메틸메타크릴레이트 수지(다이아날(등록상표) BR-88, 미즈비시레이온(주)제, Mw: 576,900, Tg: 105℃)
- [0350] A-2-2: 폴리메틸메타크릴레이트 수지(다이아날(등록상표) BR-85, 미즈비시레이온(주)제, Mw: 263,800, Tg: 105℃)
- [0351] A-2-3: 폴리메틸메타크릴레이트 수지(다이아날(등록상표) LR-1065, 미즈비시 케미컬(주)제의 45% 메틸에틸케톤 용액, Mw: 75,900, Tg: 105℃)
- [0352] A'-2-4: 폴리메틸메타크릴레이트 수지(다이아날(등록상표) BR-90, 미즈비시레이온(주)제, Mw: 258,300, Tg: 65℃)
- [0353] <(B) 자외선 흡수제>
- [0354] B-1-1: 2-[2-히드록시-4-(1-옥틸옥시카르보닐에톡시)페닐]-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진(TINUVIN 479, BASF 재팬(주)제)

- [0355] B-1-2: 2,4-비스(2-히드록시-4-부톡시페닐)-6-(2,4-비스부톡시페닐)-1,3,5-트리아진(TINUVIN 460, BASF 재팬(주)제)
- [0356] B-2-1: 2,4-디히드록시벤조페논(시소브 106, 시프로카세이(주)제)
- [0357] B-3-1: 2-(2-히드록시-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸(Tinuvin-PS, BASF(주)제)
- [0358] <(C) 힌더드 아민계 광안정제>
- [0359] C-1: 중성형 힌더드 아민계 광안정화제(TINUVIN 249, BASF 재팬(주)제)
- [0360] <(D) 무기 입자>
- [0361] D-1: 산화아연의 알코올 분산액(ZNTANB 15WT%-E34, 고흥분 농도 15%, 일차입자 직경 10~15nm, CIK 나노테크(주)제)
- [0362] D-2: 실리카의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 분산액(PMA-ST, 고흥분 농도 30%, 일차입자 직경 10~15nm, 닛산카가쿠(주)제)
- [0363] <(E) 용제>
- [0364] E-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0365] <(F) 탈수제>
- [0366] F-1: 오르토포름산 에틸
- [0367] <(G) 레벨링제>
- [0368] G-1: LE-604(쿄에시샤카가쿠(주)제)
- [0369] [5] 피복 물품의 제조 및 물성 평가 1
- [0370] [실시에 2-1~2-14, 비교예 2-1~2-13]
- [0371] 실시예 1-1~1-14, 비교예 1-1~1-13에서 얻어진 각 프라이머 조성물을, 표면을 청정화한 폴리카보네이트 수지판(두께 1mm, 제품명 유필론, 미즈비시쥬시(주)제)에 경화 피막으로서 약 5~10 μ m가 되도록 플로우 코팅법으로 도포하고, 130 $^{\circ}$ C에서 90분 가열 경화시킴으로써 프라이머층을 형성했다.
- [0372] (1) 프라이머층의 탄성률:
- [0373] 프라이머층의 탄성률은 나노 인텐터(하이시트론 트라이보인텐터, 브루커 재팬(주)제)를 사용한 나노 인텐테이션 법에 의해 구했다.
- [0374] 구체적으로는, 얻어진 시험편을 15mm \times 15mm로 자르고, 전용의 샘플 고정용 기관(10mm \times 10mm, 두께 1mm)에 순간 접착제(아론알파 속효다용도, 토아고세이(주)제)를 도포하고, 상기 샘플의 기재측을 상기 고정용 기관에 접촉함으로써, 측정 샘플을 얻었다.
- [0375] 얻어진 측정 샘플을 프라이머층측이 압자와 접하도록 하여, 전용의 샘플 고정대에 고정하고, 실온 23 $^{\circ}$ C 환경하에서 버코비치형 압자를 프라이머층의 표면에, 최대 압입 깊이 100nm로 압입했을 때 얻어지는 데이터를 전용 소프트웨어로 해석함으로써 프라이머층의 탄성률을 구했다.
- [0376] 각 샘플에서 다른 3점에 대하여 동일한 조작을 행함으로써 탄성률을 구하고, 그 평균값을 산출했다. 결과를 표 1-2 및 표 2-2에 기재했다.
- [0377] [6] 피복 물품의 제조 및 물성 평가 2
- [0378] [실시에 3-1~3-14, 비교예 3-1~3-13]
- [0379] 실시예 1-1~1-14 및 비교예 1-1~1-13에서 얻어진 각 프라이머 조성물을, 표면을 청정화한 폴리카보네이트 수지판(두께 5mm, 제품명: 타키론 PC 클리어-1600형, 타키론시아이(주)제)에 경화 피막으로서 약 5~10 μ m가 되도록 딥 코팅법으로 도포하고, 130 $^{\circ}$ C에서 90분 가열 경화시킴으로써 프라이머층을 형성했다.
- [0380] 얻어진 시험편을 실온까지 방냉한 후, 또한 이 프라이머층 위에 표 1-3 및 표 2-3에 기재된 실리콘 조성물(합성예 4에서 얻어진 HC-1 또는 합성예 5에서 얻어진 HC-2)을 경화 피막으로서 5~10 μ m가 되도록 딥 코팅법으로 도

포하고, 120℃에서 60분 경화시킴으로써 실리콘 하드코트층을 형성했다.

- [0381] 그렇게 하여 얻어진 피복 물품을 시험편으로 하여, 이하의 방법으로 하기 (2)~(7)에 나타내는 각종 물성을 평가했다. 결과를 표 1-3 및 표 2-3에 나타냈다.
- [0382] (2) 초기 피막 외관:
- [0383] 시험편의 외관을 육안으로 관찰했다.
- [0384] (3) 투명성:
- [0385] 시험편의 헤이즈(%)를 헤이즈 미터(NDH2000, 니혼덴쇼쿠고교(주))로 측정했다.
- [0386] (4) 1차 밀착성:
- [0387] JIS K5400에 준거하여, 시험편에 면도기의 칼날로 2mm 간격의 중횡 6개씩 칼집을 내고 25개의 바둑판눈을 만들고, 시판의 셀로판 점착테이프를 잘 밀착시킨 후, 90℃ 몸쪽 방향으로 급격하게 벗겼을 때, 피막이 박리하지 않고 잔존한 사각조각 수(X)를 X/25로 표시했다.
- [0388] (5) 내수성 및 내수밀착성:
- [0389] 시험편을 끓는 물속에 2시간 침지한 후, 상기 (4)와 동일하게 하여 밀착성 시험을 행했다.
- [0390] (6) 내찰상성:
- [0391] ASTM1044에 준거하여, 테이버 마모 시험기에 마모륜 CS-10F를 장착하고, 하중 500gf하에서 500회전 후의 헤이즈를 측정했다. 내찰상성 $\Delta\text{Hz}(\%\text{포인트})$ 를 (시험 후의 헤이즈(%))-(시험 전의 헤이즈(%))로 평가했다.
- [0392] (7) 내후성: SUV 측진 내후성 시험:
- [0393] 국제공개 제2020/066993호에 기재된 조건과 동일한 조건으로 내후성을 평가했다. 즉, 이와사키덴키(주)제의 측진 내후성 시험기 슈퍼 UV 테스트(SUV)를 사용하고, 4시간 조사(조사 강도 $90\text{mW}/\text{cm}^2$, 블랙 패널 온도 63°C , 습도 70%), 4시간 암흑(블랙 패널 온도 63°C , 습도 90%), 4시간 결로(블랙 패널 온도 30°C , 습도 95%)의 12시간을 1 사이클로 하여, 1080시간(90 사이클), 1320시간(110 사이클) 시험 후의 피막 크랙 및 피막 박리의 유무를 확인하고, 하기 기준에 따라 평가했다.
- [0394] [피막 크랙]
- [0395] 내후성 시험 후의 피막 외관을 하기의 기준으로 평가했다.
- [0396] ◎: 1320시간 경과 후 이상 없음
- [0397] ○: 1080시간 경과 후 이상 없음, 1320시간 경과 후 피막 전체에 크랙 있음
- [0398] ×: 1080시간 경과 후 피막 전체에 크랙 있음
- [0399] [피막 박리]
- [0400] 내후성 시험 후의 피막의 상태를 하기의 기준으로 평가했다.
- [0401] ◎: 1320시간 경과 후 이상 없음
- [0402] ○: 1080시간 경과 후 이상 없으며, 1320시간 경과 후 피막 전체에 박리 있음
- [0403] ×: 1080시간 경과 후 피막 전체에 박리 있음

[0404] [표 1-1]

		실시예													
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14
배합량 (질량부, 고형분 환산)	(A-1-1)	50	33	67	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	(A-2-1)	50	67	33	17	17			50	50	50	50	50	17	
	(A-2-2)				33	33								33	
	(A-2-3)						50	50							
	(B-1-1)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		3.5	3.5	3.5
	(B-1-2)											3.5			
	(B-2-1)	17	17	17	17	17	17	17		20		17	17	17	17
	(B-3-1)										17				
	(C-1)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2	3.5	3.5
	(D-1)	10.5	10.5	10.5	10.5	3	3		3	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	(D-2)					10.5	10.5	10.5	10.5						
(A)성분 중의 Si(OMe) ₃ 양 (mmol/g)	0.38	0.25	0.52	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	

[0405]

[0406] [표 1-2]

		실시예													
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14
프라이머 조성물		실시예													
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14
평가 결과	프라이머층의 탄성률 [GPa]	4.99	5.26	5.87	5.11	5.46	6.11	5.62	5.16	4.72	4.88	4.92	5.11	4.99	5.11

[0407]

[0408] [표 1-3]

		실시예													
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14
프라이머층		실시예													
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14
적층한 실리콘 하드코팅 조성물		HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-2	HC-2
평가 결과	초기 피막 외관	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음
	투명성: 헤이즈(%)	0.6	0.7	0.8	0.6	0.8	0.8	0.3	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8
	1차 밀착성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
	내수 밀착성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
	내칼상성 ΔHz	4.8	4.9	5.0	5.1	4.7	4.6	4.5	4.3	5.5	4.8	5.1	4.8	4.2	4.5
내구성	피막 크랙	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	피막 박리	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0409]

[0410] [표 2-1]

		비교예												
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
배합량 (질량부, 고형분 환산)	(A-1-1)		100	85	50	50	50	50	50	50	50			
	(A'-1-2)											100	100	50
	(A-2-1)	100		15	50	50	50	50	50	50				50
	(A'-2-4)										50			
	(B-1-1)	3.5	3.5	3.5		9	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		3.5	3.5
	(B-2-1)	17	17	17		42.5	17	17	17	17	17		17	17
	(C-1)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		11	3.5	3.5	3.5		3.5	3.5
	(D-1)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5		32.5	10.5	10.5	10.5	10.5
(A) 성분 중의 Si(OMe) ₃ 양 (mmol/g)		0	0.77	0.65	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.83	0.83	0.42

[0411]

[0412] [표 2-2]

		비교예												
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13
프라이머 조성물		비교예												
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
평가 결과	프라이머층의 탄성률 [GPa]	5.40	0.20	1.03	5.22	4.03	4.27	4.11	4.27	5.12	2.13	5.02	4.81	5.22

[0413]

[0414] [표 2-3]

		비교예												
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13
프라이머층		비교예												
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13
적응한 실리콘 하트코팅 조성물		HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1
평가 결과	초기 피막 외관	이상 없음	백탁	백탁	이상 없음	백탁	이상 없음	백탁	이상 없음	백탁	백탁	이상 없음	이상 없음	이상 없음
	투명성: 헤이즈(%)	0.6	5.6	4.3	0.6	3.6	0.5	4.5	0.3	5.1	3.1	0.6	0.8	0.8
	1차 밀착성	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
	내수 밀착성	25/25	0/25	0/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	0/25	25/25	25/25	25/25
	내칼상성 ΔHz	4.9	-*1	-*1	4.8	-*1	4.9	-*1	5.2	-*1	-*1	4.6	4.8	5.3
평가 결과	피막 크랙	-*2	-*2	-*2	-*2	×	-*2	×	×	-*2	-*2	×	-*2	-*2
	피막리	×	×	×	×	○	×	○	○	×	×	○	×	×

* 1) 피막 백탁에 의해 확인 불능
* 2) 피막 벗겨짐에 의해 확인 불능

[0415]

[0416] 표 1-3에 나타내어지는 바와 같이, 실시예 3-1~3-14의 피복 물품에서는, 피막의 투명성과 폴리카보네이트 기재와의 밀착성이 양호하며, 아울러, 우수한 내후성을 겸비하는 것이 밝혀졌다.

[0417] 한편, 표 2-3에 나타내어지는 바와 같이, 프라이머 조성물이 (A-1) 성분을 포함하지 않는 비교예 3-1, (B) 성분을 포함하지 않는 비교예 3-4 및 (C) 성분을 포함하지 않는 비교예 3-6에서는, 내후성 시험에서 피막 박리가 발생했다.

[0418] 프라이머 조성물이 (A-2) 성분을 포함하지 않는 비교예 3-2, (A-2) 성분의 함유량이 부족한 비교예 3-3, 및 (A-2) 성분 대신에 유리전이점이 낮은 비닐계 공중합체를 사용한 비교예 3-10에서는, 피막이 백탁한 것 이외에, 프

라이머층의 탄성률이 작아지는 것에 기인하여, 내수밀착성이 악화되어, 내후성 시험에서 피막 박리가 발생했다.

[0419] 프라이머 조성물에 포함되는 (B) 성분의 양이 과잉인 비교예 3-5 및 (C) 성분의 양이 과잉인 비교예 3-7에서는, 피막이 백탁한 것 이외에, 내후성 시험에서 피막 크랙이 발생했다.

[0420] 프라이머 조성물이 (D) 성분을 포함하지 않는 비교예 3-8에서는, 내후성 시험에서 피막 크랙이 발생하고, (D) 성분의 배합량이 과잉인 비교예 3-9에서는, 피막이 백탁한 것 이외에, 내후성 시험에서 피막 박리가 발생했다.

[0421] 또, 자외선 흡수제가 화학결합을 통하여 결합한 비닐계 공중합체를 사용한 비교예 3-11~3-13에서는, 내후성 시험에서 피막 크랙이나 피막 박리가 발생하여, 내후성이 뒤떨어지는 결과가 되었다.