



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0135243
(43) 공개일자 2015년12월02일

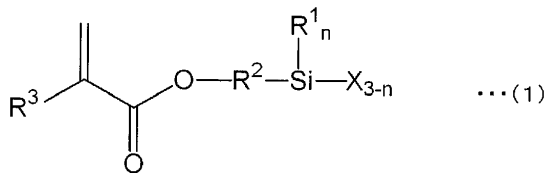
- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/10 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08F 299/08 (2006.01) C08G 77/442 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09D 183/10 (2013.01)
C08F 290/068 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7023145</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년03월24일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년08월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/058050</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/157070
국제공개일자 2014년10월02일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2013-063132 2013년03월26일 일본(JP)
JP-P-2013-077486 2013년04월03일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도아고세이가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1고</p> <p>(72) 발명자
오구라, 키누코
일본 4550026 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와초 8만지 도아고세이 가부시킴가이샤 내
기타무라, 아키노리
일본 4550026 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와초 8만지 도아고세이 가부시킴가이샤 내
후루타, 나오마사
일본 4550026 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와초 8만지 도아고세이 가부시킴가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 이석재</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **활성 에너지선 경화형 도료 조성물**

(57) 요약

본원발명의 활성 에너지선 경화형 도료 조성물은 하기 (A)-(C) 성분을 특정한 비율로 함유한다. (A): 일반식 (1)로 표현되는 (메트)아크릴로일기 함유 규소 화합물 (a1) 1몰에 대해, SiY₄(Y는 실록산 결합 생성기)로 표현되는 규소 화합물 (a2) 0.3~1.8몰의 비율로 가수분해 공중축합시켜 얻어지는 유기 규소 화합물, (B): 각각 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되며, (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖고, 수산기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트와 폴리소시아네이트의 부가 반응으로 얻어지는 우레탄 어덕트 화합물 (b1), 및 (메트)아크릴로일기를 3개 이상 갖고, 수산기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 (b2)로 구성되는 (메트)아크릴레이트 혼합물, (C): 분자 내에 질소 원자를 갖는 라디칼 중합성 불포화 화합물.



(52) CPC특허분류

C08F 299/08 (2013.01)

C08G 77/442 (2013.01)

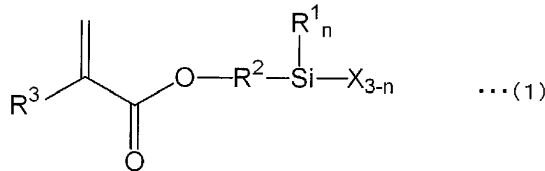
C09D 4/00 (2013.01)

명세서

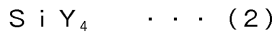
청구범위

청구항 1

(A) 하기 일반식 (1)로 표현되는 (메트)아크릴로일기 함유 규소 화합물 (a1)과 하기 일반식 (2)로 표현되는 규소 화합물 (a2)를, 상기 규소 화합물 (a1) 1몰에 대해 상기 규소 화합물 (a2) 0.3~1.8몰의 비율로 가수분해 공중축합시켜 얻어지는 유기 규소 화합물,



(일반식 (1)에 있어서, R¹은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 7 내지 10의 아르알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 갖는 유기기이고, R²는 탄소수 1 내지 6의 2가의 포화 탄화수소기이고, R³은 수소 원자 또는 메틸기이고, X는 가수분해성기이고, 복수의 X는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, n은 0 또는 1임)



(일반식 (2)에 있어서, Y는 실록산 결합 생성기이고, 복수의 Y는 서로 동일해도 되고, 상이해도 됨)

(B) 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트로서, (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖고, 수산기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트와, 폴리이소시아네이트의 부가 반응으로 얻어지는 우레탄 어덕트 화합물 (b1), 및 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트로서, (메트)아크릴로일기를 3개 이상 갖고, 수산기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 (b2)로 구성되는 (메트)아크릴레이트 혼합물, 및

(C) 분자 내에 질소 원자를 갖는 라디칼 중합성 불포화 화합물이며, 상기 성분 (A) 및 상기 성분 (B) 이외의 화합물을 함유하고,

상기 성분 (A), 상기 성분 (B) 및 상기 성분 (C)의 함유량은, 이들의 합계를 100중량부로 했을 때에, 상기 성분 (A)가 5 내지 50중량부, 상기 성분 (B)가 30 내지 90중량부, 상기 성분 (C)가 5 내지 35중량부인 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물 (a1)이 일반식 (1)에 있어서의 X가 알콕시기이고 또한 n이 0인 화합물이고,

상기 화합물 (a2)가 일반식 (2)에 있어서의 Y가 알콕시기인 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (C)가 모르폴리닐기 함유 단량체, 아미드기 함유 단량체 및 락탐 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 (C1)을 포함하는 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화합물 (C1)이 아크릴로일모르폴린, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 및 N-비닐-ε-카프로락탐으로부터 선택되는 적어도 1종인 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 (C)가 이소시아누르환을 갖는 화합물 (C2)를 포함하고, 해당 화합물 (C2)의 함유량이 5 내지 30중량부인 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화합물 (C2)가 알킬렌옥시드 또는 카프로락톤에 의해 변성된 라디칼 중합성 불포화 화합물인 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 (C)의 함유량이 상기 성분 (A), 상기 성분 (B) 및 상기 성분 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 10 내지 35중량부이고,

상기 성분 (C)가 모르폴리닐기 함유 단량체, 아미드기 함유 단량체 및 락탐 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 (C1)과, 이소시아누르환을 갖는 화합물 (C2)를 포함하고, 양자의 합계를 10 내지 35중량부로 한 경우에, 상기 화합물 (C1)의 함유 비율이 5 내지 30중량부이고, 상기 화합물 (C2)의 함유 비율이 5 내지 30중량부인 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 활성 에너지선 경화형 도료 조성물에 관한 것으로, 활성 에너지선 경화형 조성물 및 도료의 기술 분야에 속한다.

배경 기술

[0002] 최근, 급속히 보급이 진행되고 있는 터치 패널이나 스마트폰 등의 디스플레이에는 유리가 사용되고 있지만, 경량화나 파손 시의 유리 비산 방지 등을 목적으로 플라스틱으로 대체하는 검토가 행해지고 있다.

[0003] 일반적으로, 플라스틱 기재는 경량이고, 내충격성 및 이성형성 등이 우수하지만, 표면이 흠집나기 쉽고 경도가 낮기 때문에, 그대로 사용하면 외관을 현저하게 손상시킨다는 결점이 있다. 이로 인해, 플라스틱 기재의 표면을 도료 조성물로 도장하고, 소위 하드 코팅 처리하여, 내마모성 및 내찰상성 등을 부여하는 경우가 많다.

[0004] 종래의 도료 조성물은 수지를 용제에 용해시킨 도료 조성물을 사용하여, 기재에 도장한 후 건조하여 수지 피막을 형성시키는 것이었지만, 생산성을 개선하는 등의 목적으로, 광경화형 조성물이나 열경화형 조성물에 대해서도 검토되도록 되고 있다.

[0005] 여기서, 플라스틱 기재로의 하드 코팅제로서는, 자외선 경화형의 아크릴계 하드 코팅제, 열경화형의 실리콘계 하드 코팅제 등이 제안되어 있다.

[0006] 열경화형의 실리콘계 하드 코팅제는 내마모성 및 내찰상성이 우수하지만, 경화 시간이 길어 생산성이 떨어지는 것, 및 경화 시에 고온을 필요로 하기 때문에 기재의 변형이 발생하는 경우가 있는 등의 문제가 있다. 이에 비해, 자외선 경화형의 아크릴계 하드 코팅제는, 일반적으로 내마모성 및 내찰상성이 떨어지지만 경화 시간이 짧아 생산성이 우수하다.

[0007] 자외선 경화형 아크릴계 하드 코팅제는, 상기와 같이, 열경화형 조성물에 대해 생산성 및 에너지 절약의 관점에서 우수하고, 이 특징을 살리기 위해, 불충분한 성능이었던 경화막의 내마모성 및 내찰상성을 향상시키는 검토가 행해지고 있다.

[0008] 예를 들어, 조성물에, 콜로이드 실리카를 배합하거나, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 실란 화합물을 배합하는 방법이 알려져 있다.

[0009] 구체적으로는, 콜로이드 실리카, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 알콕시실란 및 아크릴레이트를 포함하는 자외선 경화형 도료 조성물(특허문헌 1), 이소시아네이트 함유 알콕시실란과 분자 내에 수산기와 3개 이상의 아크릴로일기를 갖는 다관능 아크릴레이트의 반응물, 3개 이상의 아크릴로일기를 갖는 다관능 아크릴레이트 및 콜로이드 실리카를 포함하는 자외선 경화형 도료 조성물(특허문헌 2)이 알려져 있다.

[0010] 그러나, 이들 도료 조성물은 종래의 자외선 경화형 도료 조성물과 비교하여 경화막의 내마모성 및 내찰상성이 우수하지만, 내마모성 및 내찰상성의 양쪽을 동시에 만족시킬 수 없거나, 실용상 만족스러운 성능을 갖고 있지 않았던 것이었다. 또한, 사용하는 기재에 따라서는 밀착성이 불충분해지는 경우가 있었다.

[0011] 이에 대해 출원인은, 내마모성, 내찰상성 및 기재로의 밀착성 등이 우수한 하드 코팅제로서, 특정한 유기 규소 화합물을 포함하는 광경화형 도료 조성물을 제안하고 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 소57-500984호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공고 평5-287215호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 제2011-88996호 공보

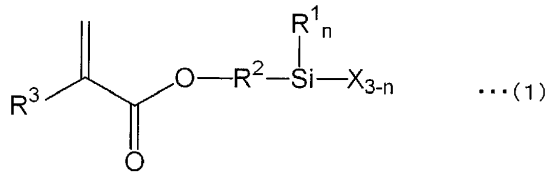
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 그러나, 특허문헌 3에 기재되어 있는 광경화형 도료 조성물은 조성물의 점도를 조정하고, 도공 적성을 부여하기 위해 유기 용제를 필수로 하는 것이었다. 이로 인해, 예를 들어 후막 도공을 한 경우 등은 용제 증류 제거에 시간을 필요로 하는 경우도 있고, 개선의 여지가 있었다.
- [0014] 일반적으로, 유기 용제 대신에, 반응성 단량체 등을 배합하여 조성물의 점도를 조정된 경우에는, 경화물의 경도나 내찰상성이 저하되기 때문에, 얻어지는 경화막은, 하드 코트로서는 충분히 만족시키는 것은 아니었다. 이로 인해, 무용제계이며, 경도나 내찰상성을 만족시키고, 전자선, 자외선 등의 활성 에너지선에 의해 경화가 가능한 도료 조성물이 요구되고 있었다.
- [0015] 또한, 일반적으로, 분자 내에 장쇄 세그먼트를 갖는 불포화 화합물을 경화성 조성물에 배합함으로써, 경화물의 Tg가 저감되고, 내충격성이 향상된다. 그러나, 이와 같은 경화막은 가고 밀도가 저하되기 때문에, 경도 및 내찰상성이 저하되어 버리는 경향이 있다. 이로 인해, 경도나 내찰상성을 만족시키고, 또한 내충격성에도 우수한 경화막이 얻어지는 경화성 조성물이 요구되고 있었다.
- [0016] 본 발명은 유기 용제를 포함하지 않는 활성 에너지선 경화형 도료 조성물이며, 도공 가능한 정도로 점도가 충분히 저감되어 있고, 플라스틱 등의 기재에 적용한 경우에, 그의 경화막이 충분한 경도 및 내찰상성을 나타내는 활성 에너지선 경화형 도료 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 도공 가능한 정도로 점도가 충분히 저감되어 있고, 플라스틱 등의 기재에 적용한 경우에, 그의 경화막이 충분한 경도 및 내찰상성을 나타내고, 또한 내충격성에도 우수한 활성 에너지선 경화형 도료 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 질소 원자와 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물을 사용함으로써, 유기 용제를 사용하지 않아도 조성물을 충분히 도공 가능한 점도로 조정할 수 있고, 경도 및 내찰상성이 우수한 경화막이 얻어지는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 이소시아누르환과, 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물을 사용함으로써, 경도가 높고, 내찰상성 및 내충격성도 우수한 경화막이 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.
- [0019] 본 발명은 이하와 같다.
- [0020] [1] (A) 하기 일반식 (1)로 표현되는 (메트)아크릴로일기 함유 규소 화합물 (a1)과 하기 일반식 (2)로 표현되는 규소 화합물 (a2)를, 상기 규소 화합물 (a1) 1몰에 대해 상기 규소 화합물 (a2) 0.3~1.8몰의 비율로 가수분해 공중축합시켜 얻어지는 유기 규소 화합물,



[0021]

[0022]

(일반식 (1)에 있어서, R¹은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 7 내지 10의 아르알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 갖는 유기기이고, R²는 탄소수 1 내지 6의 2가의 포화 탄화수소기이고, R³은 수소 원자 또는 메틸기이고, X는 가수분해성기이고, 복수의 X는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, n은 0 또는 1임)

[0023]



[0024]

(일반식 (2)에 있어서, Y는 실록산 결합 생성기이고, 복수의 Y는 서로 동일해도 되고, 상이해도 됨)

[0025]

(B) 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트이며, (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖고, 수산기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트와, 폴리이소시아네이트의 부가 반응으로 얻어지는 우레탄 어덕트 화합물 (b1) 및 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트이며, (메트)아크릴로일기를 3개 이상 갖고, 수산기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 (b2)로 구성되는 (메트)아크릴레이트 혼합물, 및

[0026]

(C) 분자 내에 질소 원자를 갖는 라디칼 중합성 불포화 화합물이며, 상기 성분 (A) 및 상기 성분 (B) 이외의 화합물을 함유하고,

[0027]

상기 성분 (A), 상기 성분 (B) 및 상기 성분 (C)의 함유량은 이들의 합계를 100중량부로 했을 때에, 상기 성분 (A)가 5 내지 50중량부, 상기 성분 (B)가 30 내지 90중량부, 상기 성분 (C)가 5 내지 35중량부인 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

[0028]

[2] 상기 화합물 (a1)은 일반식 (1)에 있어서의 X가 알콕시기이고 또한 n이 0인 화합물이고,

[0029]

상기 화합물 (a2)는 일반식 (2)에 있어서의 Y가 알콕시기인 상기 [1]에 기재된 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

[0030]

[3] 상기 성분 (C)가, 모르폴리닐기 함유 단량체, 아미드기 함유 단량체 및 락탐 화합물로부터 선택된 적어도 1종의 화합물 (C1)을 포함하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

[0031]

[4] 상기 화합물 (C1)이, 아크릴로일모르폴린, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 및 N-비닐-ε-카프로락탐으로부터 선택된 적어도 1종인 상기 [3]에 기재된 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

[0032]

[5] 상기 성분 (C)가, 이소시아누르환을 갖는 화합물 (C2)를 포함하고, 해당 화합물 (C2)의 함유량이 5 내지 30중량부인 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

[0033]

[6] 상기 화합물 (C2)가, 알킬렌옥시드 또는 카프로락톤에 의해 변성된 라디칼 중합성 불포화 화합물인 상기 [5]에 기재된 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

[0034]

[7] 상기 성분 (C)의 함유량이, 상기 성분 (A), 상기 성분 (B) 및 상기 성분 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 10 내지 35중량부이고, 상기 성분 (C)가, 모르폴리닐기 함유 단량체, 아미드기 함유 단량체 및 락탐 화합물로부터 선택된 적어도 1종의 화합물 (C1)과, 이소시아누르환을 갖는 화합물 (C2)를 포함하고, 양자의 합계를 10 내지 35중량부로 한 경우에, 상기 화합물 (C1)의 함유 비율이 5 내지 30중량부이고, 상기 화합물 (C2)의 함유 비율이 5 내지 30중량부인 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 활성 에너지선 경화형 도료 조성물.

발명의 효과

[0035]

본 발명의 일 형태의 조성물은 유기 용제를 함유하지 않는 조성물로 할 수 있고, 플라스틱 등의 각종 기재에 대해 높은 경도를 갖고, 내찰상성에도 우수한 경화막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0036]

또한, 본 발명의 다른 형태의 조성물에 의하면, 플라스틱 등의 각종 기재에 대해 높은 경도를 갖고, 내찰상성 및 내충격성에도 우수한 경화막을 형성하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

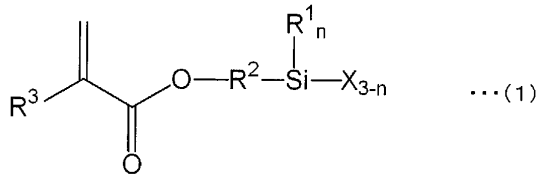
[0037] 본 발명의 활성 에너지선 경화형 도료 조성물은 상기 성분 (A), (B) 및 (C)를 이들의 합계 100중량부에 대해,
 [0038] (A) 성분을 5 내지 50중량부,
 [0039] (B) 성분을 30 내지 90중량부 및
 [0040] (C) 성분을 5 내지 35중량부 함유한다.

[0041] 이하, 각각의 성분 및 조성물의 상세에 대해 설명한다.

[0042] 또한, 본 명세서에 있어서는, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 「(메트)아크릴로일기」로 나타내고, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 「(메트)아크릴레이트」로 나타낸다.

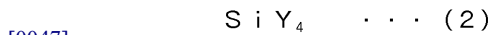
[0043] 1. 성분 (A)

[0044] 본 발명에 따른 성분 (A)는 하기 일반식 (1)로 표현되는 (메트)아크릴로일기 함유 규소 화합물 (a1)(이하, 「화합물 (a1)」이라고 함)과 하기 일반식 (2)로 표현되는 규소 화합물 (a2)(이하, 「화합물 (a2)」라고 함)를, 화합물 (a1) 1몰에 대해 화합물 (a2) 0.3~1.8몰의 비율로 가수분해 공중축합시켜 얻어지는 유기 규소 화합물이다.



[0045]

[0046] (일반식 (1)에 있어서, R¹은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 7 내지 10의 아르알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 갖는 유기기이고, R²는 탄소수 1 내지 6의 2가의 포화 탄화수소기이고, R³은 수소 원자 또는 메틸기이고, X는 가수분해성기이고, 복수의 X는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, n은 0 또는 1임)



[0048] (일반식 (2)에 있어서, Y는 실록산 결합 생성기이고, 복수의 Y는 서로 동일해도 되고, 상이해도 됨)

[0049] 화합물 (a1)을 나타내는 일반식 (1)에 있어서, R¹은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 7 내지 10의 아르알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 갖는 유기기이다.

[0050] 이들 중에서도, 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 바람직하고, 얻어지는 조성물의 경화막이 내마모성이 우수한 점에서, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0051] R²는 탄소수 1 내지 6의 2가의 포화 탄화수소기이고, 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기로서는, 얻어지는 조성물의 경화막이 내마모성이 우수한 것으로 되고, 원료 비용의 점에서, 트리메틸렌기가 보다 바람직하다. R³은 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0052] X는 가수분해성기이고, 복수의 X는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. 가수분해성기로서는, 가수분해성을 갖는 기라면 다양한 기가 가능하다. 구체적으로는, 수소 원자, 알콕시기, 시클로알콕시기, 아릴옥시기 및 아릴알콕시기를 들 수 있다. 이들 중에서도 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기가 보다 바람직하다. 알콕시기의 구체예로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기, 펜틸옥시기 및 헥실옥시기 등을 들 수 있다.

[0053] 또한, n은 0 또는 1이고, 얻어지는 조성물의 경화막이 내마모성이 우수한 점에서, 바람직하게는 0이다.

[0054] 일반식 (1)에 있어서, 바람직한 화합물인 n이 0이고 X가 알콕시기인 화합물의 구체예로서는, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 및 3-(메트)아크릴로일옥시프로필에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

- [0055] 화합물 (a2)를 나타내는 일반식 (2)에 있어서, Y는 실록산 결합 생성기이고, 1분자 중의 복수의 실록산 결합 생성기는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0056] 실록산 결합 생성기로서는, 알콕시기가 바람직하다. 알콕시기의 바람직한 예로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기 및 sec-부톡시기 등의 탄소수 1 내지 4의 알콕시기를 들 수 있다.
- [0057] 화합물 (a2)의 바람직한 구체예는, 테트라-n-프로폭시실란, 트리메톡시-n-프로폭시실란, 디메톡시디-n-프로폭시실란, 메톡시트리-n-프로폭시실란 등의 n-프로폭시기를 갖는 알콕시실란 화합물이다.
- [0058] n-프로폭시기 함유 알콕시실란 화합물은 1종의 화합물이어도 되고, n-프로폭시기를 갖고, 다른 알콕시기를 갖는 화합물의 혼합물이어도 된다.
- [0059] n-프로폭시기 함유 알콕시실란 화합물의 혼합물은 복수종의 성분을 혼합하여 사용할 수도 있지만, 알코올 교환에 의해 제조한 것을 그대로 사용할 수도 있다. 예를 들어, 상기 일반식 (2)로 표현되는 규소 화합물이고, 또한 n-프로폭시기를 갖지 않는 화합물(예를 들어, 테트라메톡시실란)을 1-프로판올 중에서 알코올 교환 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 이 반응에 의해 얻어진 반응 생성물을 그대로 사용할 수도 있다.
- [0060] 성분 (A)는, 화합물 (a1)과 화합물 (a2)를, 화합물 (a1) 1몰에 대해 화합물 (a2) 0.3~1.8몰의 비율로 가수분해 공중축합시켜(이하, 「제1 공정」이라고 함) 얻어지는 것이다. 또한, 가수분해 공중축합의 반응 조건은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 알칼리성 조건이고, 이하, 알칼리성 조건 하의 제1 공정에 대해 설명한다.
- [0061] 화합물 (a1)과 화합물 (a2)의 반응 비율은 화합물 (a1) 1몰에 대해 화합물 (a2) 0.3~1.8몰이고, 바람직하게는 화합물 (a2)가 0.8~1.6몰의 비율이고, 보다 바람직하게는 화합물 (a2)가 1~1.4몰이다. 이 비율로 반응시킴으로써, 반응 중 및 반응 후의 겔화를 발생시키지 않고, 성분 (A)를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0062] 상기 제1 공정을 알칼리성 조건 하에서 진행시킴으로써 반응 후의 겔화를 방지할 수 있고, 고수율로 성분 (A)를 제조할 수 있다.
- [0063] 알칼리성 조건은, 구체적으로는 반응계의 pH가 7을 초과하는 값이고, 바람직하게는 pH가 8 이상이고, 더욱 바람직하게는 pH가 9 이상이다. 또한, 상한은, 통상 pH 13이다. 반응계를 상기 pH로 함으로써, 보존 안정성이 우수한 성분 (A)를 높은 수율로 제조할 수 있다.
- [0064] 산성 조건 하(pH 7 미만)에서 가수분해 공중축합시켜 얻어지는 유기 규소 화합물은 보존 안정성이 떨어지는 경우가 있다.
- [0065] 또한, 중성 조건 하(pH 7 부근)에서는, 가수분해 공중축합 반응이 진행되기 어려운 경우가 있다.
- [0066] 상기 제1 공정에 있어서, 화합물 (a1) 및 화합물 (a2)의 축합률은 92% 이상으로 할 수 있고, 보다 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상이다. 실록산 결합 생성기(가수분해성기를 포함함)는 실질적으로 모두 축합되어 있는 것이 가장 바람직하지만, 제1 공정에 있어서의 축합률의 상한은, 통상 99.9%이다.
- [0067] 종래, 산성 조건으로 유기 규소 화합물을 제조하는 방법이 알려져 있지만, 원료 화합물인 화합물 (a1)과 화합물 (a2) 양자를 균일하게 반응시키는 것은 어렵고, 겔을 발생시키기 쉬운 것이었다. 이로 인해, 트리메틸알콕시실란이나 헥사메틸디실록산 등의, 실록산 결합 생성기를 1개만 갖는 유기 규소 화합물(이하, 「M 단량체」라고 함)을 말단 밀봉제로서 작용시킴으로써 겔화를 회피하는 방법이 알려져 있다.
- [0068] 그러나, 소정량 이상의 M 단량체를 병용함으로써, 겔화는 회피할 수 있어도, 얻어지는 유기 규소 화합물의 무기적 성질은 저하되는 경향이 있다.
- [0069] 한편, 알칼리성 조건에 의한 제조 방법에 의하면, 화합물 (a1)과 화합물 (a2)를 겔화시키지 않고 공중축합시킬 수 있고, 그 후, 얻어지는 겔화물의 무기적 성질을 저하시키는 일이 없다는 효과를 발휘한다.
- [0070] 성분 (A)는 상기 제1 공정을 필수로 하여 제조되는 것이지만, 성분 (A)의 제조 방법은 필요에 따라 이하의 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0071] (제2 공정) 제1 공정에서 얻어진 반응액을, 산에 의해 중화하는 공정.
- [0072] (제3 공정) 제2 공정에서 얻어진 중화액으로부터 휘발성 성분을 제거하는 공정.
- [0073] (제4 공정) 제3 공정에서 얻어진 농축물과, 세정용 유기 용제를 혼합 및 접촉시켜, 적어도 성분 (A)를 세정용 유기 용제에 용해하는 공정.

- [0074] (제5 공정) 제4 공정에서 얻어진 유기계액을 물에 의해 세정한 후, 성분 (A)를 포함하는 유기 용액을 얻는 공정.
- [0075] (제6 공정) 제5 공정에서 얻어진 유기 용액으로부터 휘발성 성분을 제거하는 공정.
- [0076] 성분 (A)의 제조 방법은 제1 공정, 제2 공정 및 제5 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0077] 성분 (A)의 제조에 있어서, 제1 공정의 반응계, 제1 공정 후의 성분 (A)를 포함하는 반응액, 제2 공정 후의 중화액, 제4 공정 후의 유기계액 및 제5 공정 후의 유기 용액 중 적어도 하나에 대해, (메트)아크릴로일기의 중합을 금지하는 중합 금지제를 첨가할 수도 있다.
- [0078] 본 발명의 조성물에 있어서의 성분 (A)의 함유 비율은 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 5 내지 50중량부이고, 바람직하게는 5 내지 40중량부이고, 보다 바람직하게는 10 내지 35중량부이다.
- [0079] 성분 (A)의 함유 비율을 5 내지 50중량부로 함으로써, 경도와 내찰상성이 우수한 경화막을 부여하는 조성물로 할 수 있다.
- [0080] 2. 성분 (B)
- [0081] 본 발명에 따른 성분 (B)는, 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트로서, (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖고, 수산기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트의 부가 반응으로 얻어지는 우레탄 어덕트 화합물 (b1)(이하, 「성분 (b1)」이라고 함), 및 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트로서, (메트)아크릴로일기를 3개 이상 갖고, 수산기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 (b2)(이하, 「성분 (b2)」라고 함)로 구성되는 (메트)아크릴레이트 혼합물이다.
- [0082] 성분 (b1)의 원료 화합물은 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트로서, (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖고, 수산기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트(이하, 수산기 함유 다관능 (메트)아크릴레이트」라고 함)이다.
- [0083] 수산기 함유 다관능 (메트)아크릴레이트의 원료 화합물인 3가 이상의 지방족 다가 알코올로서는, 다양한 화합물을 사용할 수 있고, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판 및 디펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.
- [0084] 수산기 함유 다관능 (메트)아크릴레이트로서는, 다양한 화합물을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨의 디 또는 트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판의 디 또는 트리(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨의 디, 트리, 테트라 또는 펜타(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0085] 이들 중에서도, 경화막이 경도와 내찰상성이 우수한 점에서, 3개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖고, 수산기를 1개 갖는 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0086] 성분 (b1)용의 다른 한쪽의 합성 원료인 폴리이소시아네이트로서는, 다양한 화합물이 사용 가능하다.
- [0087] 바람직한 폴리이소시아네이트의 예로서는, 이소포론다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 노르보르난다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트 및 이들의 누레이트형 3량체 등을 들 수 있다.
- [0088] 성분 (b1)은 수산기 함유 다관능 (메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트의 부가 반응에 의해 합성된다. 이 부가 반응은 무촉매로도 가능하지만, 반응을 효율적으로 진행시키기 위해, 디부틸주석디아우레이트 등의 주석계 화합물이나, 트리에틸아민 등의 아민계 화합물 등의 촉매의 존재 하에서, 반응을 행해도 된다.
- [0089] 성분 (b2)는 3가 이상의 지방족 다가 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트이다.
- [0090] 성분 (b2)의 원료 화합물인 3가 이상의 지방족 다가 알코올로서는, 상기에서 예로 든 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0091] 성분 (b2)의 구체예로서는, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0092] 이들 중에서도, 경화막이 내마모성과 내찰상성이 우수한 점에서, 4개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0093] 본 발명에 따른 성분 (B)는 성분 (b1) 및 (b2)의 혼합물이다.
- [0094] 성분 (b1) 및 (b2)의 비율은 목적에 따라 적절히 설정하면 된다. 상기 성분 (B)는, 바람직하게는 (b1):(b2)=10:90 내지 75:25의 중량비로 포함하는 혼합물이고, 보다 바람직하게는 (b1):(b2)=30:70 내지 70:30의 중량비로 포함하는 혼합물이다.
- [0095] 성분 (b1) 및 (b2)의 중량비를 이 범위로 함으로써, 경도와 내찰상성이 우수한 경화막을 부여하는 조성물을 얻을 수 있다.
- [0096] 본 발명의 조성물에 있어서의 성분 (B)의 함유 비율은, 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계 100중량부에 대해 30 내지 90중량부이고, 바람직하게는 40 내지 90중량부이고, 보다 바람직하게는 50 내지 85중량부이다.
- [0097] 성분 (B)의 함유 비율을 30 내지 90중량부로 함으로써, 경도와 내찰상성이 우수한 경화막을 부여하는 조성물로 할 수 있다.
- [0098] 3. 성분 (C)
- [0099] 본 발명에 따른 성분 (C)는 분자 내에 질소 원자를 갖는 라디칼 중합성 불포화 화합물(이하, 「불포화 화합물 (C)」라고도 함)이며, 상기 성분 (A) 및 상기 성분 (B) 이외의 화합물이다.
- [0100] 상기 불포화 화합물 (C)를 사용함으로써, 경도 및 내찰상성이 우수한 경화막을 부여하는 활성 에너지선 경화형도로 조성물로 하는 것이 가능해진다. 또한, 후술하는 특정한 화합물 (C1)을 함유하는 경우에는, 점도가 충분히 낮은 조성물로 할 수 있고, 후술하는 특정한 화합물 (C2)를 함유하는 경우에는, 경도 및 내찰상성을 저하시키지 않고, 경화막의 내충격성을 향상시킬 수 있다.
- [0101] 본 발명에서는 불포화 화합물 (C)가 갖는 라디칼 중합성 불포화기의 수는 특별히 제한되지 않지만, 조성물의 점도를 비교적 낮게 하는 경우에는, 라디칼 중합성 불포화기를 1개 갖는 화합물, 소위 단관능 불포화 화합물이 바람직하다.
- [0102] 이와 같은 단관능 불포화 화합물의 구체예로서는, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-메톡시메틸(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, 다이아세톤(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 단량체; 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 아미노기 함유 단량체; N-비닐피롤리돈; N-비닐-ε-카프로락탐 등의 락탐 화합물; (메트)아크릴로일모르폴린 등의 모르폴리닐기 함유 단량체; (메트)아크릴로니트릴, N-시클로헥실말레이미드, N-페닐말레이미드 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0103] 이들 중에서도, 단독 중합체의 Tg가 높고, 얻어지는 경화막의 경도 및 내찰상성이 양호한 점에서, 아미드기 함유 단량체, 락탐 화합물 및 모르폴리닐기 함유 단량체(이하, 이들을 합하여 「화합물 (C1)」이라고 함)가 바람직하다. 이 화합물 (C1)로서는, 디메틸(메트)아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, (메트)아크릴로일모르폴린이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 아미드기 함유 단량체인 N-비닐포름아미드 및 N-비닐아세트아미드는, 상기 경화물의 성능뿐만 아니라, 조성물의 점도를 저감시키는 효과가 높으므로 보다 바람직하다.
- [0104] 또한, 불포화 화합물 (C)는 분자 내에 이소시아누르환을 갖는 라디칼 중합성 불포화 화합물(이하, 「화합물 (C2)」라고도 함)도 단독으로, 또는 화합물 (C1)과의 조합에서 바람직한 성분이다. 그리고, 이 화합물 (C2)로서는, 이소시아누르산 EO 변성 디(메트)아크릴레이트 및 이소시아누르산 EO 변성 트리(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물(구체적인 상품명으로는, 예를 들어 도아 고세사제 「아로닉스 M-313」 및 「아로닉스 M-315」, 히타치 가세이사제 「팬크릴 FA-731A」, 신나카무라 가가쿠 고교사제 「NK 에스테르 A-9300」 등) 등의 알킬렌옥시드 변성 (메트)아크릴레이트류; ε-카프로락탐 변성 트리스[2-(메트)아크릴옥시에틸]이소시아누레이트(구체적인 상품명으로는, 예를 들어 도아 고세사제 「아로닉스 M-327」, 신나카무라 가가쿠 고교사제 「NK 에스테르 A-9300-1CL」 등) 등의 ε-카프로락톤 변성 (메트)아크릴레이트류; 헥사메틸렌디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트 등의 2관능 이소시아네이트의 3량체와 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 등의 반응물(구체적인 상품명으로는, 예를 들어 네가미 고교사제 「아트레진 UN-905」 등), 1,3-비스(2-카르복시에틸)이소시아누레

이트와 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트의 에스테르화물, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리(메트)아크릴산에스테르, 그 밖의 이소시아누르산 유도체(구체적인 상품명으로는, 시코쿠 가세사제 「MA-DGIC」, 「DA-MGIC」, 「MeDAIC」, 「AcDGIC」 등)를 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0105] 화합물 (C2)로서는, 얻어지는 경화막의 내충격성이 보다 양호한 점에서, 알킬렌옥시드 변성 (메트)아크릴레이트류 및 ε-카프로락톤 변성 (메트)아크릴레이트류가 보다 바람직하다.

[0106] 또한, 화합물 (C2)가 갖는 라디칼 중합성 불포화기의 수는 특별히 제한되지 않고, 1개여도 되고, 2개 이상이어도 된다. 본 발명에 있어서는, 경도가 높고, 내찰상성도 양호한 경화막이 얻어지기 쉬운 점에서, 라디칼 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.

[0107] 본 발명의 조성물에 있어서의 불포화 화합물 (C)의 함유 비율은, 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 5 내지 35중량부이고, 바람직하게는 5 내지 30중량부이고, 보다 바람직하게는 8 내지 25중량부이다.

[0108] 불포화 화합물 (C)를 5 내지 35중량부 함유함으로써, 경도 및 내찰상성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다.

[0109] 본 발명에 있어서, 불포화 화합물 (C)가 화합물 (C1)만을 포함하는 경우, 유기 용제를 함유하지 않아도 도공 가능한 정도로 조성물의 점도가 저감되므로, 그의 함유 비율은 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 바람직하게는 5 내지 35중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 30중량부, 더욱 바람직하게는 8 내지 25중량부이다.

[0110] 불포화 화합물 (C)가 화합물 (C2)만을 포함하는 경우, 보다 우수한 내충격성을 갖는 경화막이 얻어지므로, 그의 함유 비율은 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 바람직하게는 5 내지 30중량부, 보다 바람직하게는 8 내지 30중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 25중량부이다.

[0111] 또한, 불포화 화합물 (C)가 화합물 (C1) 및 (C2)를 포함하는 경우, 경도, 내찰상성 및 내충격성 모두가 우수한 경화막이 얻어지므로, 이들 화합물의 바람직한 함유 비율은 이하에 나타난다. 양자의 합계를 10 내지 35중량부로 한 경우에, 화합물 (C1)의 함유 비율은, 바람직하게는 5 내지 30중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 25중량부, 더욱 바람직하게는 8 내지 25중량부이고, 화합물 (C2)의 함유 비율은, 바람직하게는 5 내지 30중량부, 보다 바람직하게는 8 내지 30중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 25중량부이다. 화합물 (C1)의 함유 비율을 5 내지 30중량부로 함으로써, 유기 용제를 사용하지 않아도 도공 가능한 정도로 조성물의 점도가 저감되어, 경도, 내찰상성 및 내충격성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다.

[0112] 4. 활성 에너지선 경화형 도료 조성물

[0113] 본 발명의 활성 에너지선 경화형 도료 조성물은 유기 용제를 포함하는 조성물 및 유기 용제를 포함하지 않는 조성물 중 어떤 것이어도 되고, 성분 (C)의 종류에 따라, 유기 용제를 함유하는 조성물로 할 수도 있다. 예를 들어, 성분 (C)가 화합물 (C1)을 포함하는 경우에는, 유기 용제를 함유하지 않는 조성물로 할 수 있다. 또한, 성분 (C)가 화합물 (C2)를 포함하는 경우 또는 화합물 (C1) 및 (C2) 양쪽을 포함하는 경우에는, 유기 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 사용 가능한 유기 용제는 후술한다.

[0114] 본 발명의 조성물은 성분 (A), (B) 및 (C)를 필수로 하는 것이지만, 목적에 따라, 광중합 개시제, 안료, 염료, 표면 조정제, 자외선 흡수제, HALS 등의 광안정제, 성분 (A), (B) 및 (C) 이외의 다른 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물 및 유기 중합체 등의 다양한 성분을 더 배합할 수도 있다.

[0115] 광중합 개시제로서는 다양한 화합물을 사용할 수 있고, 그 구체예로서는, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실-페닐-케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 디에톡시아세트페논, 올리고{2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판온} 및 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)벤질]페닐]-2-메틸-프로판-1-온 등의 아세트페논계 화합물; 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논 및 4-벤조일-4'-메틸-디페닐술폰피드 등의 벤조페논계 화합물; 메틸벤조일포르메이트, 옥시페닐아세트산의 2-(2-옥소-2-페닐아세트시에톡시)에틸에스테르 및 옥시페닐아세트산의 2-(2-히드록시에톡시)에틸에스테르 등의 α-케토에스테르계 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥시드 등의 포스핀옥시드계 화합물; 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 및 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인계 화합물; 티타노센계 화합물; 1-[4-(4-벤조일페닐술폰과닐)페닐]-

2-메틸-2-(4-메틸페닐술피닐)프로판-1-온 등의 아세토페논/벤조페논하이브리드계 광개시제; 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)]-1,2-옥탄디온 등의 옥시메스테르계 광중합 개시제; 및 캄포퀴논 등을 들 수 있다.

[0116] 광중합 개시제의 바람직한 배합량은, 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 0.1 내지 10중량부이고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 7중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 5중량부이다.

[0117] 광중합 개시제의 배합량을 0.1 내지 10중량부로 함으로써, 조성물이 경화성이 우수한 것으로 되고, 경도와 내찰상성이 우수한 경화막을 부여하는 조성물로 할 수 있다.

[0118] 표면 조정제는 본 발명의 조성물을 도포했을 때의 레벨링성을 높이는 작용이나, 경화 도막의 방오성이나 미끄럼성을 높이는 작용 등을 갖는다. 표면 조정제로서는, 실리콘계 표면 조정제나, 불소계 표면 조정제가 적합하다. 구체예로서는, 실리콘쇄와 폴리알킬렌옥시드쇄를 갖는 실리콘계 중합체, 퍼플루오로알킬기와 폴리알킬렌옥시드쇄를 갖는 불소계 중합체, 및 퍼플루오로알킬에테르쇄와 폴리알킬렌옥시드쇄를 갖는 불소계 중합체를 들 수 있다.

[0119] 표면 조정제의 바람직한 배합량은, 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 0.01 내지 3중량부이고, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.5중량부이다. 배합량을 0.01중량부 이상으로 함으로써, 도막의 표면 평활성을 높이고, 도포 시의 기포의 발생을 억제할 수 있다.

[0120] 다른 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물은, 1분자 중에 적어도 하나의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다.

[0121] 1분자 중에 1개의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물의 구체예로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 스티렌, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 페놀의 알킬렌옥시드 부가물의 (메트)아크릴레이트, 알킬페놀의 알킬렌옥시드 부가물의 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0122] 또한, 1분자 중에 2개 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물(이하, 「다른 다관능 불포화 화합물」이라고 함)은 기재에 대한 밀착성이나 경도, 내찰상성을 개선시킬 수 있다.

[0123] 다른 다관능 불포화 화합물에 있어서의 라디칼 중합성 불포화기의 수는, 경도 및 내찰상성을 저하시키지 않는 관점에서, 1분자 중에 3 내지 20개인 것이 바람직하다.

[0124] 다른 다관능 불포화 화합물로서는, 1분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0125] 구체예로서는, 비스페놀 A의 알킬렌옥시드 부가물의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 F의 알킬렌옥시드 부가물의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 Z의 알킬렌옥시드 부가물의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 S의 알킬렌옥시드 부가물의 디(메트)아크릴레이트, 티오비스페놀의 알킬렌옥시드 부가물의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 F의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 Z의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 S의 디(메트)아크릴레이트, 티오비스페놀의 디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메틸올디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 글리세린의 알킬렌옥시드 부가물의 디(메트)아크릴레이트, 다이머산디올디(메트)아크릴레이트, 시클로헥산디메틸올디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 알킬렌옥시드 부가물의 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨의 트리 및 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨의 알킬렌옥시드 부가물의 트리 및 테트라아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사 및 펜타아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 말단에 (메트)아크릴로일기를 갖는 실리콘 수지 등을 들 수 있다.

[0126] 이들 중, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트로서는, 폴리에스테르폴리올과 (메트)아크릴산의 탈수 축합물을 들 수 있다. 폴리에스테르폴리올로서는, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 시클로헥산디메틸올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1,6-헥산디올 및 트리메틸올프로판 등의 저분자량 폴리올, 또는 이들의 알킬렌옥시드 부가물 등의 폴리올 성분과, 아디프산, 숙신산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 및 테레프탈산 등의 이염기산 또는 그의 무수물 등의 산 성분을 사용하여 얻어진 반응 생성물, 또한, 각종 텐드

리머형 폴리올과 (메트)아크릴산의 탈수 축합물 등을 들 수 있다.

- [0127] 에폭시(메트)아크릴레이트로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지의 (메트)아크릴산 부가물, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지의 (메트)아크릴산 부가물, 페놀 또는 크레졸 노볼락형 에폭시 수지의 (메트)아크릴산 부가물, 비페닐형 에폭시 수지의 (메트)아크릴산 부가물, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리에테르의 디글리시딜에테르(메트)아크릴산 부가물, 폴리부타디엔의 디글리시딜에테르의 (메트)아크릴산 부가물, 폴리부타디엔 내부 에폭시화물의 (메트)아크릴산 부가물, 에폭시기를 갖는 실리콘 수지의 (메트)아크릴산 부가물, 리모넨디옥시드의 (메트)아크릴산 부가물, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트의 (메트)아크릴산 부가물 등을 들 수 있다.
- [0128] 우레탄(메트)아크릴레이트로서는, 유기 폴리이소시아네이트와 히드록실기 함유 (메트)아크릴레이트를 부가 반응시킨 화합물이나, 유기 폴리이소시아네이트와 폴리올과 히드록실기 함유 (메트)아크릴레이트를 부가 반응시킨 화합물을 들 수 있다.
- [0129] 여기서, 폴리올로서는, 저분자량 폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올 등을 들 수 있다.
- [0130] 저분자량 폴리올로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 시클로헥산디메틸올, 3-메틸-1,5-펜탄디올 및 글리세린 등을 들 수 있다.
- [0131] 폴리에테르폴리올로서는, 폴리프로필렌글리콜이나 폴리테트라메틸렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0132] 폴리에스테르폴리올로서는, 이들 저분자량 폴리올 및/또는 폴리에테르폴리올과, 아디프산, 숙신산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 및 테레프탈산 등의 이염기산 또는 그의 무수물 등의 산 성분과의 반응물을 들 수 있다.
- [0133] 유기 폴리이소시아네이트로서는, 톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 및 이소포론다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0134] 히드록실기 함유 (메트)아크릴레이트로서는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 히드록실기 함유 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0135] 유기 중합체는 투명성을 유지하면서 경화 시의 휨을 저감시키는 작용을 갖는다. 적합한 유기 중합체는 (메트)아크릴계 중합체이고, 적합한 구성 단량체로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 글리시딜(메트)아크릴레이트, N-(2-(메트)아크릴옥시에틸)테트라히드로프탈이미드 등을 들 수 있다. (메트)아크릴산을 공중합한 중합체의 경우, 글리시딜(메트)아크릴레이트를 부가시켜 (메트)아크릴로일기를 중합체쇄에 도입해도 된다.
- [0136] 본 발명의 조성물은 유기 용제를 함유하지 않아도, 도공성 및 핸들링성이 우수한 경우가 있지만, 이들의 성능을 보다 향상시킬 목적, 또는 조성물의 점도를 조정할 목적으로, 유기 용제를 사용할 수 있다. 유기 용제로서는, 성분 (A), (B) 및 (C)를 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0137] 바람직한 유기 용제의 구체예로서는, 에탄올 및 이소프로판올 등의 알코올; 에틸렌글리콜모노메틸에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알킬렌 글리콜모노에테르; 다이아세톤알코올 등의 아세톤알코올; 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 화합물; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 디부틸에테르 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0138] 유기 용제의 바람직한 배합량은, 성분 (A), (B) 및 (C)의 합계를 100중량부로 했을 때에, 10 내지 1000중량부이고, 보다 바람직하게는 50 내지 500중량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 300중량부이다.
- [0139] 유기 용제의 배합량을 10 내지 1000중량부로 함으로써 경화성 조성물의 점도가 충분히 저감되므로, 공지의 도포 방법(바 코트, 롤 코트, 스펀 코트, 딥 코트, 그라비아 코트, 다이 코트, 플로우 코트, 스프레이 코트 등)에 대응한 도료 조성물을 제조하기 쉽다.
- [0140] 본 발명의 활성 에너지선 경화형 도료 조성물의 E형 점도계에 의해 측정되는 점도(25°C)는 도공성의 관점에서, 바람직하게는 20,000mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 15,000mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 10,000mPa·s 이하이다. 또한, 하한은 통상 100mPa·s이다.

- [0141] 본 발명의 활성 에너지선 경화형 도료 조성물의 제조 방법은 통상법에 따르면 되고, 성분 (A)와, 성분 (B)와, 성분 (C)와, 필요에 따라 사용되는 다른 성분을 교반·혼합하는 등의 공정을 구비하는 제조 방법으로 할 수 있다.
- [0142] 5. 도장 방법
- [0143] 본 발명의 활성 에너지선 경화형 도료 조성물은 기재에 대해 밀착성이 높은 도장 피막의 형성에 적합하다.
- [0144] 본 발명의 조성물은 다양한 재료를 포함하는 기재에 적용할 수 있다. 그리고, 바람직한 기재로서는, 목재, 금속, 무기 재료 및 플라스틱 등을 들 수 있다.
- [0145] 무기 재료로서는, 모르타르, 콘크리트 및 유리 등을 들 수 있다.
- [0146] 플라스틱의 구체예로서는, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 폴리염화비닐, 폴리카르보네이트 수지, 에폭시 수지 및 폴리우레탄 수지 등을 들 수 있다.
- [0147] 본 발명의 조성물을 기재에 도장하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 통상법에 따르면 된다. 예를 들어, 바 코트, 롤 코트, 스프인 코트, 딥 코트, 그라비아 코트, 플로우 코트, 스프레이 코트 등을 적용할 수 있다.
- [0148] 또한, 경화막을 형성하는 구체적인 방법으로서, 조성물을 기재에 도포한 후에, 도막에 활성 에너지를 조사하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라, 활성 에너지선의 조사 전에, 도막의 건조 공정 또는 예비 가열 공정을 거쳐도 된다.
- [0149] 도막 및 건조 후의 막 두께는 목적에 따라 적절히 설정하면 되지만, 일반적으로, 5 내지 300 μm 정도이다.
- [0150] 건조 온도 또는 예비 가열 온도는, 적용하는 기재가 변형 등의 문제를 일으키지 않는 온도 이하이면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 본 발명의 조성물을 포함하는 도막을 경화시키기 위한 활성 에너지선으로서, 전자선, 자외선, 가시광선 및 X선 등을 들 수 있지만, 저렴한 장치를 사용할 수 있으므로, 자외선이 바람직하다.
- [0152] 자외선 조사 장치로서는, 고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, UV 무전극 램프, LED 등을 들 수 있다.
- [0153] 조사 에너지는 활성 에너지선의 종류나 배합 조성에 따라 적절히 설정해야 하는 것이지만, 일례로서 고압 수은 램프를 사용하는 경우를 들면, UV-A 영역의 조사 에너지로 100 내지 5,000 mJ/cm^2 가 바람직하고, 200 내지 1,000 mJ/cm^2 가 보다 바람직하다.
- [0154] 전자선에 의해 경화시키는 경우에는, 사용할 수 있는 전자선(EB) 조사 장치로서는 다양한 장치를 사용할 수 있고, 예를 들어 코크로프트 월턴형, 밴더 그래프형 및 공진 변압기형의 장치 등을 들 수 있고, 전자선으로서 50 내지 1,000eV의 에너지를 부여하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 내지 300eV이다.
- [0155] 본 발명의 조성물을 사용하여 얻어지는 경화막은 경도 및 내찰상성이 우수하다. 예를 들어, JIS K 5600-5-4에 준하여 측정되는 연필 경도는, 통상 8H 이상이고, 금속 부재 등과의 접촉에 의한 흠집 발생도 억제된다. 상기 경화막을 갖는 재료는 이 특성을 살려서 다양한 용도로 사용할 수 있다.
- [0156] 예를 들어, 표시관용 전면판, 건축재 용도, 조명 기구, 휴대 전화 및 스마트폰 등의 디스플레이나 하우징, 가전 제품의 하우징, 안경 등의 각종 렌즈를 들 수 있다.
- [0157] 표시관용 전면판의 구체예로서는, 전광 게시판, 디스플레이, 간판, 광고 및 표지 등을 들 수 있다.
- [0158] 기재로서 목재를 사용한 예로서는, 계단, 바닥 및 가구 등의 목공 제품을 들 수 있다. 기재로서 금속을 사용한 예로서는, 부엌용 키친 패널 및 스테인리스 싱크 등의 금속 제품 등을 들 수 있다.
- [0159] **실시예**
- [0160] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0161] 또한, 이하에 있어서 「부」란, 중량부를 의미하고, 「%」란, 중량%를 의미한다.
- [0162] 1. 성분 (A)의 제조
- [0163] 제조예 1(MAC-TQ의 제조)

- [0164] 교반기 및 온도계를 구비한 반응기에, 알코올 교환 반응용의 1-프로판올 150g과 테트라메톡시실란(이하, 「TMOS」라고 함) 36.53g(0.24몰)을 투입한 후, 이들을 교반하면서, 25% 수산화테트라메틸암모늄메탄올 용액 4.37g(메탄올 0.1몰, 수산화테트라메틸암모늄 12밀리몰)을 서서히 가하고, 온도 25℃, pH 9에서 6시간 반응시켰다. 그 후, 내온을 60℃로 하여 교반하면서 1시간 더 반응시켰다. 여기서, 반응액을 가스 크로마토그래프 분석(TCD 검출기)한 바, TMOS에 포함되는 메톡시기 중 1 내지 4개가 n-프로폭시기로 치환된 1치환체, 2치환체, 3치환체 또는 4치환체의 각 화합물 및 미반응의 TMOS가 검출되었다. TMOS는 흔적량밖에 검출되지 않았다. 이들 중 n-프로폭시기 함유 화합물(n-프로폭시기 함유 알콕시실란)의 비율은 합계로 대략 100%였다. 가스 크로마토그램에 있어서의 생성물의 피크 면적에 기초하여, 1-프로판올의 치환수(n-프로폭시기 함유 화합물 1분자당 n-프로폭시기의 수 평균)를 구한 바, 2.7이었다.
- [0165] 다음에, 상기 반응액에, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 59.62g(0.24몰)을 가하고, 물 30.2g을 더 가하였다. 그리고, 25% 수산화테트라메틸암모늄메탄올 용액 7.88g(메탄올 0.18몰, 수산화테트라메틸암모늄 21.6밀리몰)을 가하고, 교반하면서, 온도 25℃, pH 9에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 10% 질산 수용액 22.2g(35.3밀리몰)을 가하여 중화하였다. 계속해서, 이 중화액을, 디소프로필에테르 120g 및 물 180g의 혼합액 중에 가하고 추출을 행하였다. 이 디소프로필에테르층을 수세함으로써 염류나 과잉의 산을 제거하고, 그 후, 중합 금지제로서 와코 준야쿠 고교사제 N-니트로소페닐히드록실아미시알루미늄염 「Q-1301」(상품명)을 11.5mg 가하였다. 얻어진 디소프로필에테르 용액으로부터, 감압 하에서 유기 용제를 증류 제거하여, 무색 투명한 고체의 유기 규소 화합물(이하, 「MAC-TQ」라고 함)을 얻었다. 그 수확량은 57.72g이었다.
- [0166] MAC-TQ를 ¹H-NMR 분석한 바, 화합물 (a1)로서 사용한 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란과, 화합물 (a2)로서 사용한 n-프로폭시기 함유 알콕시실란이 화학양론적으로 반응하여 얻어진 공중축합물인 것이 확인되었다.
- [0167] MAC-TQ의 ¹H-NMR 차트로부터 산출한 알콕시기(규소 원자에 결합한 n-프로폭시기)의 함유 비율은 투입 원료에 포함되어 있던 알콕시기 전체에 대해 2.5%에 상당하는 양이었다.
- [0168] 또한, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, MAC-TQ의 평균 분자량을 측정할 때, 표준 폴리스티렌 환산의 Mn은 9,600이었다.
- [0169] 2. 성분 (B)의 제조
- [0170] 제조예 2(HDI-M305의 제조)
- [0171] 교반 장치 및 공기의 흡입관을 구비한 0.5L 셰퍼러블 플라스크에, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(이하, 「PETri」라고 함)와 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(이하, 「PETet」라고 함)의 혼합물(PETri 0.3몰 및 PETet 0.2몰을 함유함)인, 도아 고세사제 「아로닉스 M-305」(상품명, 이하, 「M-305」라고 함) 159.2g, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(이하, 「BHT」라고 함) 0.092g 및 디부틸주석디라우레이트(이하, 「DBTL」이라고 함) 0.055g을 투입하고, 액온을 70 내지 75℃로 한 후, 이들을 교반하면서, 헥사메틸렌디소시아네이트(이하, 「HDI」라고 함) 25.2g(0.15몰)을 적하하여, 반응시켰다.
- [0172] HDI의 적하 종료 후, 내온을 80℃로 하여 반응을 더 계속하고, 3시간 교반하였다. 그리고, 반응 생성물의 IR(적외 흡수) 분석으로 이소시아네이트기가 소실된 것을 확인하고 반응을 종료하였다. 이하, 이 반응 생성물을 「HDI-M305」라고 칭한다.
- [0173] HDI-M305는 PETri와 HDI의 반응 생성물인 우레탄 어덕트 화합물 (b1) 및 HDI와 반응하지 않는 PETet(화합물 (b2)에 상당)를 포함하고, 중량비가 (b1):(b2)=6:4로 함유하는 혼합물이다.
- [0174] 3. 활성 에너지선 경화형 도료 조성물의 제조 및 평가
- [0175] 상기에서 얻어진 MAC-TQ 및 HDI-M305와, 표 1에 나타내는 성분을 사용하여, 활성 에너지선 경화형 도료 조성물을 제조하고, 각종 평가에 제공하였다.

표 1

성분(C)	
ACMO	아크릴로일모르폴린
NVF	N-비닐포름아미드
HDDA	1,6-헥산디아올디아크릴레이트
M-327	ϵ -카프로락톤 변성 트리스[2-(메트)아크릴옥시에틸]이소시아누레이트 (도아고세사제 「아로닉스 M-327」)
M-313	이소시아누르산에틸렌옥시드 변성 디 및 트리아크릴레이트 (도아고세사제 「아로닉스 M-313」)
광라디칼 중합 개시제	
Irg-184	1-히드록시시클로헥실-페닐-케톤 (BASF사제 「이르가큐어 184」)

[0176]

[0177]

실시에 1-1 내지 실시예 1-4 및 비교예 1-1 내지 1-4

[0178]

각 원료를, 표 2에 나타내는 비율로 사용하여, 통상의 방법에 따라, 상온에서 교반·혼합하여, 활성 에너지선 경화형 도료 조성물을 제조하였다.

[0179]

그 후, 얻어진 각 조성물의 25℃에 있어서의 점도를 E형 점도계에 의해 측정하여, 얻어진 값을 각 표에 병기하였다.

[0180]

그 후, 각 조성물을, 7cm×15cm×50 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 1면측의 표면에 흘리고, 그 위에 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하고, 또한 자외선을 투과하는 두께 50 μ m의 이형 필름을 씌웠다. 계속해서, 경화 후의 피막 두께가 약 50 μ m가 되도록 라미네이트 롤에 통과시켜, 도막의 두께를 조정하였다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 다른 한쪽 면에 대해서도 동일한 방법으로 도막을 형성하였다. 그 후, 이형 필름을 통해, 다음의 조건으로 자외선 조사를 행하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 양면에 경화막을 작성하였다.

[0181]

자외선 조사는 아이그래픽스사제 자외선 조사기(고압 수은 램프)를 사용하여, 램프 높이를 19cm, 컨베이어 속도 2.3m/분으로 편면 1패스씩 조사하였다. 1패스당 조사 에너지를 EIT사제의 광도계 「UV POWER PUCK」에 의해 측정된 바, UV-A 영역에서 900mJ/cm²였다. 또한, 피크 조도는 UV-A 영역에서 170mW/cm²였다.

[0182]

얻어진 경화막에 대해, 연필 경도, 내찰상성 및 밀착성을, 이하에 나타내는 방법으로 평가하였다. 그들의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0183]

(1) 연필 경도

[0184]

JIS K 5600-5-4에 준하여 연필 경도를 측정하였다.

[0185]

(2) 내찰상성

[0186]

경화막의 표면에, 닛폰 스틸 울사제 스틸 울 「본스타 #0000」을 배치한 상태에서, 1200g/4cm²의 하중을 가하면서, 400 왕복 문질렀을 때의 흠집의 수를 측정하였다. 이 흠집의 수를 사용하여, 하기 기준에 기초하여 내찰상성을 평가하였다. 여기서, 평가 「A」 또는 「B」를 내찰상성 양호로 하였다.

[0187]

A: 흠집이 전혀 없었다.

[0188]

B: 흠집이 1 내지 9개 있었다.

[0189]

C: 흠집이 10개 이상 있었다.

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	
조성물(부)	성분(A)	MAC-TQ	20	20	20	20	20	20	20	20	
	성분(B)	HDI-M305	70	60	70	60	50	80	70	77	
	성분(C)	ACMO	10	20						3	50
		NVF			10	20	30				
	다른 단량체	HDDA							10		
광중합 개시제	Irg-184	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
평가	점도 (mPa·s)	10,850	3,530	3,900	800	350	34,400	9,000	23,980	210	
	연필 정도	8H~9H	8H~9H	10H	10H	8H~9H	10H	5H~6H	8H~9H	5H	
	내찰상성	A	B	A	A	B	A	C	B	C	

[0190]

실시예 1 내지 5의 각 조성물은 유기 용제를 사용하고 있지 않음에도, 10,850mPa·s 또는 그 이하의 점도를 나타내고, 도공 가능한 정도로 점도가 충분히 저감되어 있었다. 또한, 그의 경화막은 8H 내지 10H라고 하는 양호한 연필 정도를 나타내어 내마모성이 우수하고, 내찰상성도 우수한 것이 확인되었다. 그 중에서도, 성분(C)로서 N-비닐포름아미드(NVF)를 사용한 실시예 3 내지 5는 조성물의 점도가 더욱 저감되어 있어, 각종 도공시의 도공성에 유리한 것이었다.

[0192]

이에 비해, 비교예 1은 본 발명에 따른 성분(C)를 포함하지 않으므로 조성물이 34,400mPa·s로 매우 높은 점도이고, 취급 시 및 도공 시에는 유기 용제 등에 의해 희석할 필요성이 높은 것이었다. 또한, 질소 원자를 함유하지 않는 불포화 화합물인 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA)를 사용한 비교예 2에서는, 경화막의 연필 정도 및 내찰상성이 모두 저감되는 결과로 되었다.

[0193]

비교예 3 및 4는 본 발명에 따른 성분(C)의 함유량이 본 발명에서 규정한 범위를 벗어난 경우의 실험예이다. 성분(C)의 함유량이 지나치게 적은 비교예 3에서는, 조성물의 점도를 충분히 저감시킬 수 없고, 반대로, 성분(C)의 함유량이 지나치게 많은 비교예 4에서는, 경화막의 연필 정도 및 내찰상성이 낮은 것이었다.

[0194]

실시예 6 내지 11 및 비교예 5

[0195]

각 원료, 표 3에 나타내는 각 원료를 표 3에 나타내는 비율로 사용하여, 통상의 방법에 따라, 상온에서 교반·혼합하여, 활성 에너지선 경화형 도료 조성물을 제조하였다. 또한, 비교예 5의 조성물은 비교예 1의 조성물과 동일하다. 각 조성물의 점도를 측정하여, 이하와 같이 구분된 기준에 의해 도공 적성을 판정하였다. 그 결과를 표 3에 병기하였다.

[0196]

A: 점도가 100mPa·s 이상 10,000mPa·s 이하였다

[0197]

B: 점도가 10,000mPa·s를 초과하고 15,000mPa·s 이하였다

[0198]

C: 점도가 15,000mPa·s를 초과하고 20,000mPa·s 이하였다

[0199]

D: 점도가 20,000mPa·s를 초과하였다

[0200]

그 후, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 양면에 경화막을 형성하였다. 그리고, 상기 (1) 정도 및 (2) 내찰상성에 더하여, 하기 (3) 내충격성의 평가를 행하였다. 이들의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0201]

(3) 내충격성(낙구 시험)

[0202]

경화막의 표면에 대해, 10cm의 높이로부터 JIS B 1501에 준한 25g의 철구를 떨어뜨렸다. 경화막에 균열이나 크랙이 발생하지 않을 때에는, 5cm씩 높이를 상승시켜 철구를 떨어뜨리는 조작을 반복하여, 균열이나 크랙이 발생하지 않는 높이의 최고값을 기록하였다. 이 시험을 5매의 경화물에 대해 행하여, 균열이나 크랙이 발생하지 않았던 최고값의 평균값을 산출함으로써 내충격성을 평가하였다.

[0203]

또한, 시험은 23℃ 및 50% RH의 항온 항습 조건 하에서 실시하였다.

표 3

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 5
조 성 물 (부)	성분(A)	MAC-TQ	20	20	20	20	20	20
	성분(B)	HDI-M305	75	70	55	60	60	50
	성분(C)	M-327	5	10	25	10		10
		M-313					10	
		NVF				10	10	20
광중합 개시제	Irg-184	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
평 가	점도	C	B	B	A	A	A	D
	연필 정도	9H~10H	9H~10H	8H	9H~10H	10H	9H	10H
	내찰상성	A	A	B	A	A	A	A
	낙구 시험(cm)	27	30	30	29	22	27	15

[0204]

[0205]

실시예 6 내지 11의 각 조성물도 또한, 도공 가능한 정도로 점도가 충분히 저감되어 있었다. 또한, 얻어진 경화막은 모두 8H 내지 10H라고 하는 양호한 연필 정도를 나타내고, 내찰상성 및 내충격성(낙구 시험)에서도 우수한 것임이 확인되었다. 특히, 성분 (C)로서 NVF를 포함하는 2종을 사용한 실시예 9 내지 11은 조성물의 점도가 낮고, 도공 작업이 용이했다.

[0206]

한편, 비교예 5는 본 발명에 따른 성분 (C)를 포함하지 않는 조성물의 실험예이지만, 그의 점도는 높고, 얻어진 경화막은 경도나 내찰상성은 우수하지만, 낙구 시험의 값은 15cm로 낮아 내충격성이 떨어지는 것이었다.

산업상 이용가능성

[0207]

본 발명의 활성 에너지선 경화형 도료 조성물은 목재, 금속, 무기 재료 및 플라스틱 등의 다양한 기재의 도장에 적절히 사용할 수 있다.