



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월17일
(11) 등록번호 10-2290594
(24) 등록일자 2021년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/04 (2006.01) C09D 201/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 133/04 (2013.01)
C09D 201/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0108953
(22) 출원일자 2020년08월28일
심사청구일자 2020년08월28일
(65) 공개번호 10-2021-0096546
(43) 공개일자 2021년08월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-011466 2020년01월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120030972 A*
KR1020200001522 A*
JP2016104853 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아라카와 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 오사카후 오사카시 주오구 히라노마찌 1쵸메
3방 7고
(72) 발명자
이시지마 유우키
일본 오사카후 오사카시 츄루미쵸 츄루미 1쵸메
1-9 아라카와 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 겐큐우
쵸 내
사토 요시노부
일본 오사카후 오사카시 츄루미쵸 츄루미 1쵸메
1-9 아라카와 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 겐큐우
쵸 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
채종길

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 언더코트제, 경화물 및 적층물

(57) 요약

언더코트제, 경화물 및 적층물을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 개시는 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머(A), 및 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트(B)를 포함하는 언더코트제를 제공한다.

(72) 발명자

오오에 유스케

일본 오사카후 오사카시 츠루미쑤 츠루미 1쑤메
1-9 아라카와 가가쑤 교교 가부시끼가이샤 켄큐우
쇼 내

코야노 히로토시

일본 오사카후 오사카시 츠루미쑤 츠루미 1쑤메
1-9 아라카와 가가쑤 교교 가부시끼가이샤 켄큐우
쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 및 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위를 포함하고, 유리전이온도가 20~100℃인 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머(A), 및 수산기 함유 폴리머 폴리(메트)아크릴레이트(B)를 포함하는 언더코트제.

청구항 2

제1항에 기재된 언더코트제의 경화물.

청구항 3

기재의 적어도 일면에 제2항에 기재된 언더코트제의 경화물을 포함하는 언더코트제 경화물층이 적층되어 있는 적층물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 언더코트제 경화물층에 활성 에너지선 경화성 수지 경화물층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 적층물.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 개시는 언더코트제, 경화물 및 적층물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 필름의 제조 방법으로서, 기재 표면에 언더코트제를 도포하여 언더코트층을 설치하는 방법이 공지이다. 그리고, 기재의 종류에 따라 각종의 언더코트제가 개발되어 있다.

[0003] 특허문헌 1(일본국 특허공개 2011-195835호 공보)은 폴리아지리딘 화합물을 포함하는 언더코트제를 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2011-195835호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상술한 언더코트제는 무기 박막과 기재 사이에 설치하는 언더코트층을 제조하기 위한 것이다. 근년, 활성 에너지선 경화성 수지와 기재 사이에 설치하는 언더코트층을 제조하기 위한 언더코트제가 요구되고 있다.

[0006] 본 발명이 해결하려고 하는 과제는, 언더코트제 경화물의 건조성, 상기 경화물과 활성 에너지선 경화성 수지의 밀착성, 및 상기 경화물과 기재의 밀착성이 양호한 언더코트제이고, 적층물을 제조했을 때에 그 적층물의 외관이 양호하게 되는 언더코트제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 특정의 성분에 의해 상기 과제가 해결되는 것을 알아냈다.
- [0008] 본 개시에 의해 이하의 항목이 제공된다.
- [0009] (항목 1)
- [0010] 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머(A), 및
- [0011] 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트(B)를 포함하는 언더코트제.
- [0012] (항목 2)
- [0013] 상기 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트(B)가 수산기 함유 폴리머 폴리(메트)아크릴레이트인 상기 항목에 기재된 언더코트제.
- [0014] (항목 3)
- [0015] 상기 항목의 어느 1항에 기재된 언더코트제의 경화물.
- [0016] (항목 4)
- [0017] 필름의 적어도 일면에 상기 항목에 기재된 언더코트제의 경화물을 포함하는 언더코트제 경화물층이 적층되어 있는 적층물.
- [0018] (항목 5)
- [0019] 상기 언더코트제 경화물층에 활성 에너지선 경화성 수지 경화물층이 적층되어 있는 상기 항목에 기재된 적층물.
- [0020] 본 개시에 있어서, 상술한 1 또는 복수의 특징은 명시된 조합에 부가하여 더 조합하여 제공될 수 있다.

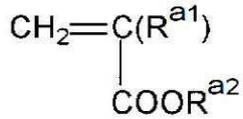
발명의 효과

- [0021] 상기 언더코트제는 건조성이 뛰어나고, 또 그 경화물은 활성 에너지선 경화성 수지와 밀착성 및 기재와의 층간 밀착성, 그리고 외관이 뛰어나다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 개시된 전체에 걸쳐, 각 물성치, 함유량 등의 수치의 범위는 적당히(예를 들면 하기의 각 항목에 기재된 상한 및 하한의 값으로부터 선택하여) 설정될 수 있다. 구체적으로는 수치 a에 대해 수치 a의 상한 및 하한으로서 A4, A3, A2, A1(A4>A3>A2>A1으로 한다) 등이 예시되는 경우, 수치 a의 범위는 A4 이하, A3 이하, A2 이하, A1 이상, A2 이상, A3 이상, A1~A2, A1~A3, A1~A4, A2~A3, A2~A4, A3~A4 등이 예시된다.
- [0023] [언더코트제]
- [0024] 본 개시는 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머(A), 및 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트(B)를 포함하는 언더코트제를 제공한다.
- [0025] <수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머(A) : (A) 성분이라고도 한다>
- [0026] (A) 성분은 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.
- [0027] (A) 성분은 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 및 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위를 포함하는 공중합체 등이 예시된다.
- [0028] 본 개시에 있어서 「(메트)아크릴」은 「아크릴 및 메타크릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나」를 의미한다. 마찬가지로 「(메트)아크릴레이트」는 「아크릴레이트 및 메타크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나」를 의미한다. 또 「(메트)아크릴로일」은 「아크릴로일 및 메타크릴로일로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나」를 의미한다.
- [0029] (수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 : (a1) 성분이라고도 한다)

[0030] 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트는



[0031]

[0032] (식 중 R^{a1}은 수소 원자 또는 메틸기이고, R^{a2}는 알킬기이다)

[0033] 으로 표시된다. 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트는 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.

[0034] 알킬기는 직쇄 알킬기, 분기 알킬기, 시클로알킬기 등이 예시된다.

[0035] 직쇄 알킬기는 -C_nH_{2n+1}(n은 1 이상의 정수)의 일반식으로 표시된다. 직쇄 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데카메틸기 등이 예시된다.

[0036] 분기 알킬기는 직쇄 알킬기의 적어도 하나의 수소 원자가 알킬기에 의해 치환된 기이다. 분기 알킬기는 디에틸펜틸기, 트리메틸부틸기, 트리메틸펜틸기, 트리메틸헥실기 등이 예시된다.

[0037] 시클로알킬기는 단환 시클로알킬기, 가교환 시클로알킬기, 축합환 시클로알킬기 등이 예시된다.

[0038] 본 개시에 있어서 단환은 탄소의 공유결합에 의해 형성된 내부에 다리 구조를 가지지 않는 환상 구조를 의미한다. 또, 축합환은 2 이상의 단환이 2개의 원자를 공유하고 있는(즉, 각각의 환의 변을 서로 하나만 공유(축합)하고 있는) 환상 구조를 의미한다. 가교환은 2 이상의 단환이 3개 이상의 원자를 공유하고 있는 환상 구조를 의미한다.

[0039] 단환 시클로알킬기는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로데실기, 3, 5, 5-트리메틸시클로헥실기 등이 예시된다.

[0040] 가교환 시클로알킬기는 트리스클로데실기, 아다만틸기, 노보닐기 등이 예시된다.

[0041] 축합환 시클로알킬기는 비시클로데실기 등이 예시된다.

[0042] 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트는 수산기 비함유 직쇄 알킬(메트)아크릴레이트, 수산기 비함유 분기 알킬(메트)아크릴레이트, 수산기 비함유 시클로알킬(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0043] 수산기 비함유 직쇄 알킬(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산n-프로필, (메트)아크릴산n-부틸, (메트)아크릴산n-헥실, (메트)아크릴산n-헵틸, (메트)아크릴산n-옥틸, (메트)아크릴산n-헥사데실, (메트)아크릴산n-도데실, (메트)아크릴산n-옥타데실, (메트)아크릴산n-이코실, (메트)아크릴산n-도코실 등이 예시된다.

[0044] 수산기 비함유 분기 알킬(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산이소프로필, (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산sec-부틸, (메트)아크릴산tert-부틸, (메트)아크릴산2-에틸헥실 등이 예시된다.

[0045] 수산기 비함유 시클로알킬(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산시클로펜틸, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산시클로펜타닐, (메트)아크릴산이소보닐 등이 예시된다.

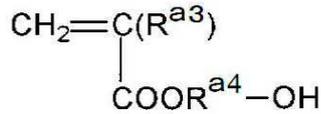
[0046] 이들 중에서 언더코트제에 있어서 레벨링성, 밀착성에 기여하기 때문에, 알킬기의 탄소수가 1~20 정도인 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 또, 알킬기의 탄소수가 다른 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트를 병용함으로써 (A) 성분의 유리전이온도 등의 물성이 조절 가능하게 된다.

[0047] (A) 성분의 전구성단위 100몰%에 점하는 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 98, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 62몰% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 62~98몰%가 바람직하다.

[0048] (A) 성분의 전구성단위 100질량%에 점하는 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 98, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 65~98질량%가 바람직하다.

[0049] (수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트 : (a2) 성분이라고도 한다)

[0050] 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트는 하기 구조식



[0051]

[0052] (식 중 R^{a3}는 수소 원자 또는 메틸기이고, R^{a4}는 직쇄 알킬렌기, 분기 알킬렌기, 또는 시클로알킬렌기이다)

[0053] 으로 표시된다. 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트는 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.

[0054] 직쇄 알킬렌기는 일반식 : -(CH₂)_n- (n은 1 이상의 정수)으로 표시된다. 직쇄 알킬렌기는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, n-노닐렌기, n-데카메틸렌기 등이 예시된다.

[0055] 분기 알킬렌기는 직쇄 알킬렌기의 적어도 하나의 수소 원자가 알킬기에 의해 치환된 기이다. 분기 알킬렌기는 디에틸펜틸렌기, 트리메틸부틸렌기, 트리메틸펜틸렌기, 트리메틸헥실렌기(트리메틸헥사메틸렌기) 등이 예시된다.

[0056] 시클로알킬렌기는 단환 시클로알킬렌기, 가교환 시클로알킬렌기, 축합환 시클로알킬렌기 등이 예시된다. 또 시클로알킬렌기는 하나 이상의 수소 원자가 직쇄 또는 분기 알킬기에 의해 치환되어 있어도 좋다.

[0057] 단환 시클로알킬렌기는 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 시클로헵틸렌기, 시클로데실렌기, 3, 5, 5-트리메틸시클로헥실렌기 등이 예시된다.

[0058] 가교환 시클로알킬렌기는 트리스클로데실렌기, 아다만틸렌기, 노보닐렌기 등이 예시된다.

[0059] 축합환 시클로알킬렌기는 비시클로데실렌기 등이 예시된다.

[0060] 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트는 수산기 함유 직쇄 알킬(메트)아크릴레이트, 수산기 함유 분기 알킬(메트)아크릴레이트, 수산기 함유 시클로알킬(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0061] 수산기 함유 직쇄 알킬(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산히드록시메틸, (메트)아크릴산히드록시에틸, (메트)아크릴산4-히드록시부틸 등이 예시된다.

[0062] 수산기 함유 분기 알킬(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산2-히드록시프로필, (메트)아크릴산2-히드록시부틸, (메트)아크릴산3-히드록시부틸 등이 예시된다.

[0063] 수산기 함유 시클로알킬(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산히드록시시클로헥실, (메트)아크릴산4-(히드록시메틸)시클로헥실메틸 등이 예시된다.

[0064] (A) 성분의 전구성단위 100몰%에 접하는 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 38, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 2.5, 2, 1.5몰% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 1.5~38몰%가 바람직하다.

[0065] (A) 성분의 전구성단위 100질량%에 접하는 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 2.5, 2질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 2~35질량%가 바람직하다.

[0066] (A) 성분 중의 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위와 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위의 몰비(수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트_{mol}/수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트_{mol})의 상한 및 하한은 57, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2, 1.6 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 몰비는 1.6~57이 바람직하다.

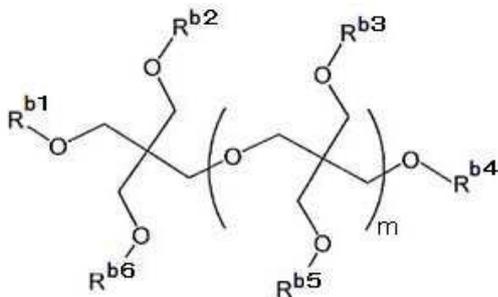
[0067] (A) 성분 중의 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위와 수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위의 질량비(수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트_{mass}/수산기 함유 알킬(메트)아크릴레이트_{mass})의 상한 및 하한은 49, 40, 30, 20, 10, 5, 2, 1.8 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 질량비는 1.8~49가 바람직하다.

[0068] ((a1) 성분 및(a2) 성분 이외의 모노머(a3) : (a3) 성분이라고도 한다)

- [0069] (A) 성분을 제조할 때에는 (a1) 성분 및 (a2) 성분의 어느 것에도 해당하지 않는 모노머(a3)를 이용해도 좋다. (a3) 성분은 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다. (A) 성분을 제조할 때에 (a3) 성분을 이용하는 경우, (A) 성분에는 (a3) 성분 유래 구성단위로서 폴리머 내에 넣어진다.
- [0070] (a3) 성분은 α , β -불포화 카복실산, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트, 스티렌류, α -올레핀, 불포화 알코올, 아릴(메트)아크릴레이트, 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드기 함유 화합물, 디(메트)아크릴에스터, 디비닐에스터, 3관능성 모노머, 4관능성 모노머 등이 예시된다.
- [0071] α , β -불포화 카복실산은 (메트)아크릴산, 말레산, 크로톤산, 푸마르산, 이타콘산 등이 예시된다.
- [0072] 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트는 글리시딜(메트)아크릴레이트, β -메틸글리시딜(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.
- [0073] 스티렌류는 스티렌, α -메틸스티렌 및 t-부틸스티렌 등이 예시된다.
- [0074] α -올레핀은 2, 4, 4-트리메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등이 예시된다.
- [0075] 불포화 알코올은 (메트)알릴알코올, 4-펜텐-1-올, 1-메틸-3-부텐-1-올, 5-헥센-1-올 등이 예시된다.
- [0076] 아릴(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산페닐, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산4-메틸벤질 등이 예시된다.
- [0077] 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트는 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.
- [0078] (메트)아크릴아미드기 함유 화합물은 (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드, N, N-디메틸(메트)아크릴아미드, 다이아세톤(메트)아크릴아미드, 이소프로필(메트)아크릴아미드, 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판카복실산, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 에틸렌비스(메트)아크릴아미드, 헥사메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 디에틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 등이 예시된다.
- [0079] 디(메트)아크릴에스터는 에틸렌글리콜디(메트)아크릴에스터 및 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴에스터 등이 예시된다.
- [0080] 디비닐에스터는 아디프산디비닐, 세박산디비닐 등이 예시된다.
- [0081] 3관능성 모노머는 1, 3, 5-트리아크릴로일헥사히드로-S-트리아진, 트리아릴이소시아누레이트, 트리아릴아민, 트리아릴트리멜리테이트 및 N, N-디알릴아크릴아미드 등이 예시된다.
- [0082] 4관능성 모노머는 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 테트라알릴피로멜리테이트 및 N, N, N', N'-테트라알릴-1, 4-디아미노부탄 등이 예시된다.
- [0083] (A) 성분의 전구성단위 100몰%에 접하는 (a3) 성분 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 13, 10, 9, 5, 4, 1, 0몰% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 0~13몰%가 바람직하다.
- [0084] (A) 성분의 전구성단위 100질량%에 접하는 (a3) 성분 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 10, 9, 5, 4, 1, 0질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 0~10질량%가 바람직하다.
- [0085] (A) 성분 중의 (a1) 성분 유래 구성단위와 (a3) 성분 유래 구성단위의 몰비((a3)_{mol}/(a1)_{mol})의 상한 및 하한은 0.22, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 몰비는 0~0.22가 바람직하다.
- [0086] (A) 성분 중의 (a1) 성분 유래 구성단위와 (a3) 성분 유래 구성단위의 질량비((a3)_{mass}/(a1)_{mass})의 상한 및 하한은 0.19, 0.15, 0.10, 0.05, 0 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 질량비는 0~0.19 정도가 바람직하다.
- [0087] (A) 성분 중의 (a2) 성분 유래 구성단위와 (a3) 성분 유래 구성단위의 몰비((a3)_{mol}/(a2)_{mol})의 상한 및 하한은 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 몰비는 0~8이 바람직하다.

- [0088] (A) 성분 중의 (a2) 성분 유래 구성단위와 (a3) 성분 유래 구성단위의 질량비($(a3)_{mass}/(a2)_{mass}$)의 상한 및 하한은 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 질량비는 0~5가 바람직하다.
- [0089] <(A) 성분의 물성 등>
- [0090] (A) 성분의 유리전이온도의 상한 및 하한은 100, 90, 88, 85, 80, 70, 60, 50, 40, 35, 20℃ 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 (A) 성분의 유리전이온도는 20~100℃가 바람직하고, 40~90℃가 보다 바람직하다.
- [0091] 유리전이온도는 시판의 시차주사열량 측정 기구(예를 들면 제품명 「DSC8230B」, 리가쿠전기(주)제)를 이용하여 적절한 조건(승온 속도: 10℃/분)하 측정된다.
- [0092] (A) 성분의 수산기가(價)(고형분 환산)의 상한 및 하한은 150, 140, 130, 120, 110, 100, 90, 80, 70, 60, 50, 48, 45, 40, 30, 20, 15, 10mgKOH/g 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 (A) 성분의 수산기가(고형분 환산)는 10~150mgKOH/g이 바람직하고, 30~100mgKOH/g이 보다 바람직하다.
- [0093] 본 개시에 있어서 수산기가는 예를 들면, JIS K1557-1에 준거하는 방법에 의해 측정된다.
- [0094] (A) 성분의 수산기 당량의 상한 및 하한은 5611, 5500, 5000, 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000, 1500, 1000, 500, 400, 370g/eq 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 (A) 성분의 수산기 당량은 370~5611g/eq가 바람직하다.
- [0095] 본 개시에 있어서 수산기 당량이란 수산기 1몰당 질량의 계산치(g/eq)를 의미한다.
- [0096] (A) 성분의 산가의 상한 및 하한은 0.4, 0.3, 0.2, 0.18, 0.1, 0.09, 0.05, 0.04mgKOH/g 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 (A) 성분의 산가는 특히 경화성을 고려하면, 0.04~0.4mgKOH/g 정도가 바람직하고, 0.09~0.18mgKOH/g이 보다 바람직하다.
- [0097] 본 개시에 있어서 산가는 예를 들면, JIS K0070에 준거하는 방법에 의해 측정된다.
- [0098] (A) 성분의 중량평균분자량(Mw)의 상한 및 하한은 100000, 90000, 80000, 70000, 60000, 50000, 40000, 30000, 20000, 10000, 5000, 4000, 3000 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 (A) 성분의 중량평균분자량(Mw)은 3000~100000이 바람직하고, 10000~80000이 보다 바람직하다.
- [0099] (A) 성분의 수평균분자량(Mn)의 상한 및 하한은 100000, 90000, 80000, 70000, 60000, 50000, 40000, 30000, 20000, 10000, 5000, 4000, 3000 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 (A) 성분의 수평균분자량(Mn)은 3000~100000이 바람직하고, 10000~80000이 보다 바람직하다.
- [0100] 중량평균분자량 및 수평균분자량은 시판의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(gel permeation chromatography) 기기(예를 들면 제품명 「HLC-8220GPC」, 토소(주)제)를 이용하여 측정된다.
- [0101] (A) 성분의 분자량 분포(Mw/Mn)의 상한 및 하한은 10, 7.5, 5, 2.5, 2, 1.5 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 (A) 성분의 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.5~10이 바람직하다.
- [0102] (A) 성분은 각종 공지의 방법으로 제조될 수 있다. (A) 성분의 제조 방법은 (a1) 성분 및 (a2) 성분, 그리고 필요에 따라 (a3) 성분을 무용매하 또는 유기용매 중에서 중합 개시제의 존재하 80~180℃ 정도에 있어서 1~10시간 정도 공중합 반응시키는 방법 등이 예시된다. (A) 성분을 제조할 때에 이용되는 유기용매 및 중합 개시제는 후술의 것 등이 예시된다.
- [0103] 언더코트제 중의 (A) 성분의 함유량의 상한 및 하한은 88, 85, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 3질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 3~88질량%가 바람직하다.
- [0104] <수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트(B): (B) 성분이라고도 한다>
- [0105] (B) 성분은 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.
- [0106] 본 개시에 있어서 「수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트」는 수산기를 1개 이상 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 가지는 화합물을 의미한다.
- [0107] 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트는 수산기 함유 폴리머 폴리(메트)아크릴레이트, 수산기 함유 올리고머 폴리(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.
- [0108] (수산기 함유 폴리머 폴리(메트)아크릴레이트)

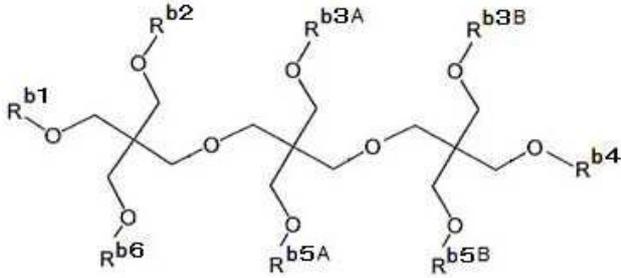
- [0109] 본 개시에 있어서 「수산기 함유 폴리머 폴리(메트)아크릴레이트」란 수산기를 1개 이상 및 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 가지는 폴리머를 의미한다.
- [0110] 수산기 함유 폴리머 폴리(메트)아크릴레이트는 공지 수법을 이용하여 제조될 수 있다. 폴리머 폴리(메트)아크릴레이트의 제조 방법은 에폭시기 함유 (메트)아크릴 폴리머와 α , β -불포화 카복실산을 반응시키는 방법 등이 예시된다.
- [0111] 에폭시기 함유 (메트)아크릴 폴리머의 전구성단위 100몰%에 접하는 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 7몰% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 7~100몰%가 바람직하다.
- [0112] 에폭시기 함유 (메트)아크릴 폴리머의 전구성단위 100질량%에 접하는 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 62, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 10~100질량%가 바람직하다.
- [0113] 에폭시기 함유 (메트)아크릴 폴리머의 전구성단위 100몰%에 접하는 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 93, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 0몰% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 0~93몰%가 바람직하다.
- [0114] 에폭시기 함유 (메트)아크릴 폴리머의 전구성단위 100질량%에 접하는 수산기 비함유 알킬(메트)아크릴레이트 유래 구성단위 함유량의 상한 및 하한은 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 38, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 0질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 0~90질량%가 바람직하다.
- [0115] 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 유래 구성단위 100몰%에 대해 반응시키는 α , β -불포화 카복실산의 양의 상한 및 하한은 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10몰% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 양은 10~100몰%가 바람직하다.
- [0116] 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 유래 구성단위 100질량%에 대해 반응시키는 α , β -불포화 카복실산의 양의 상한 및 하한은 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 양은 5~50질량%가 바람직하다.
- [0117] 에폭시기 함유 (메트)아크릴 폴리머는 공지 라디칼 중합법을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0118] (수산기 함유 올리고머 폴리(메트)아크릴레이트)
- [0119] 수산기 함유 올리고머 폴리(메트)아크릴레이트는 수산기 함유 (폴리)펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트, 수산기 함유 (폴리)트리메틸올프로판폴리(메트)아크릴레이트, 수산기 함유 글리세롤디(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.
- [0120] (수산기 함유 (폴리)펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트)
- [0121] 수산기 함유 (폴리)펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트는 구조식 (1)



- [0122]
- [0123] (식 중 m 은 0 이상의 정수이고, R^{b1} ~ R^{b6} 는 각각 독립하여 수소 원자 또는 (메트)아크릴로일기이고, 또한 R^{b1} ~ R^{b6} 의 적어도 둘이 (메트)아크릴로일기이고, R^{b1} ~ R^{b6} 의 적어도 하나가 수소 원자이다. 또한, R^{b3} 및 R^{b5} 는 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다)
- [0124] 예 의해 표시되는 화합물이다.
- [0125] 본 개시에 있어서 「(폴리)펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트」는

「펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트, 및 폴리펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나」를 의미한다.

[0126] 또, 「각 구성단위마다 기가 달라도 좋다」란 예를 들면 구조식 (1)에 있어서 m이 2일 때,



[0127]

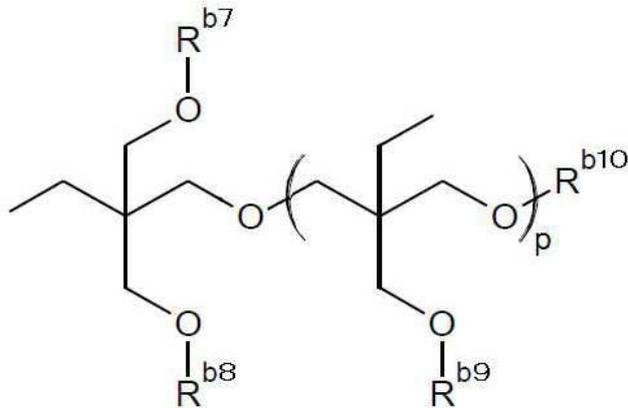
[0128] R^{b3A} 와 R^{b3B} 는 다른 기라도 좋고, R^{b5A} 와 R^{b5B} 는 다른 기라도 좋은 것을 의미한다(이하 마찬가지).

[0129] 수산기 함유 펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트는 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트 등이 예시된다

[0130] 수산기 함유 폴리펜타에리스리톨폴리(메트)아크릴레이트는 디펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헵타(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0131] (수산기 함유 (폴리)트리메틸올프로판폴리(메트)아크릴레이트)

[0132] (폴리)트리메틸올프로판폴리(메트)아크릴레이트는 구조식 (2)



[0133]

[0134] (식 중 p는 0 이상의 정수이고, R^{b7} ~ R^{b10} 은 수소 원자 또는 (메트)아크릴로일기이고, 또한 R^{b7} ~ R^{b10} 의 적어도 둘이 (메트)아크릴로일기이고, R^{b7} ~ R^{b10} 의 적어도 하나가 수소 원자이다. 또한, R^{b9} 는 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다)

[0135] 예 의해 표시되는 화합물이다.

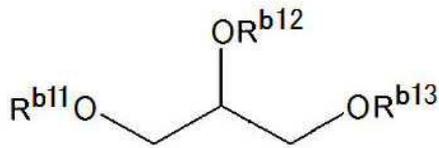
[0136] 본 개시에 있어서 「(폴리)트리메틸올프로판폴리(메트)아크릴레이트」는 「트리메틸올프로판폴리(메트)아크릴레이트, 및 폴리트리메틸올프로판폴리(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나」를 의미한다.

[0137] 수산기 함유 트리메틸올프로판폴리(메트)아크릴레이트는 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0138] 수산기 함유 폴리트리메틸올폴리(메트)아크릴레이트는 디트리메틸올디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올트리(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0139] (수산기 함유 글리세린디(메트)아크릴레이트)

[0140] 수산기 함유 글리세린(메트)아크릴레이트는 구조식 (3)



[0141] (식 중 R^{b11}~R^{b13}의 둘이 (메트)아크릴로일기이고, R^{b11}~R^{b13}의 하나가 수소 원자이다)

[0142] 에 의해 표시되는 화합물이다.

[0143] 수산기 함유 글리세린(메트)아크릴레이트는 2-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 1-히드록시-2-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0144] (수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트(B)의 물성 등)

[0145] 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트의 아크릴 당량의 상한 및 하한은 400, 375, 360, 350, 325, 310, 305, 300, 275, 250, 225, 220, 216, 214g/eq 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기(메트)아크릴 당량은 214~400g/eq가 바람직하고, 가열신도를 향상시키는 관점에서 214~375g/eq가 보다 바람직하다.

[0146] 본 개시에 있어서 (메트)아크릴 당량이란 (메트)아크릴로일기 1몰당 질량의 계산치(g/eq)를 의미한다.

[0147] 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트의 수산기가의 상한 및 하한은 300, 290, 270, 250, 225, 200, 175, 150, 130, 110, 100mgKOH/g 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트의 수산기가는 100~300mgKOH/g이 바람직하고, 130~270mgKOH/g이 보다 바람직하다.

[0148] 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트의 수산기 당량의 상한 및 하한은 562, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 185g/eq 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 수산기 당량은 185~562g/eq가 바람직하다.

[0149] 언더코트제 중의 (B) 성분의 함유량의 상한 및 하한은 85, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 2~85질량%가 바람직하다.

[0150] 수산기 함유 폴리(메트)아크릴 폴리머(A)와 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트(B)의 고형분 질량비((A)/(B))의 상한 및 하한은 44, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 4, 3, 2, 1, 0.9, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.09, 0.05, 0.04 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 고형분 질량비는 0.04~44가 바람직하다.

[0151] <광중합 개시제(C) : (C) 성분이라고도 한다>

[0152] 하나의 실시형태에 있어서 상기 언더코트제는 광중합 개시제를 포함할 수 있다. (C) 성분은 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.

[0153] 광중합 개시제는 광라디칼 중합 개시제, 광양이온 중합 개시제, 광음이온 중합 개시제 등이 예시된다.

[0154] 광라디칼 중합 개시제는 α-히드록시알킬페논, 무치환 또는 치환 알킬페논, 무치환 또는 치환 벤질, 무치환 또는 치환 벤조페논, 아실포스핀옥시드, 치환 티옥산톤 등이 예시된다.

[0155] α-히드록시알킬페논은 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2-히드록시-4'-(2-히드록시에톡시)-2-메틸프로피오페논(1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시메틸프로판논)), 2-히드록시-1-(4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)벤질)페닐)-2-메틸프로판-1-온) 등이 예시된다.

[0156] 무치환 또는 치환 알킬페논은 벤조인메틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인에틸에테르, 아세토페논, 2, 2-디에톡시아세토페논, 2, 2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-페닐-2-(p-톨루엔술포닐옥시)아세토페논, 벤조인, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모폴리노부티로페논, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모폴리노프로피오페논, 2-이소니트로소프로피오페논, 2, 2-디메톡시-1, 2-디페닐에탄-1-온 등이 예시된다.

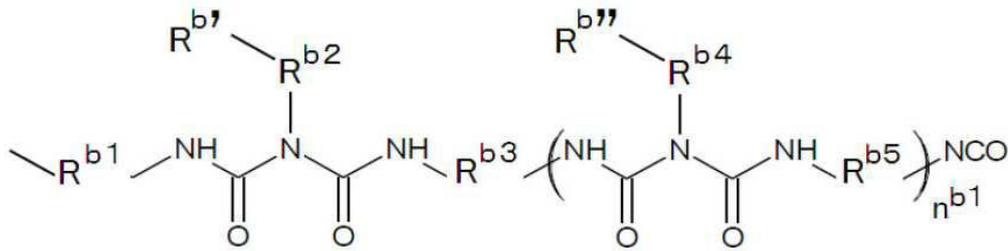
[0157] 무치환 또는 치환 벤질은 벤질, p-아니실 등의 무치환 또는 치환 벤질 등이 예시된다.

[0158] 무치환 또는 치환 벤조페논은 벤조페논, 4, 4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4, 4'-비스(디메틸아미노)벤조

페논, 4, 4'-디클로로벤조페논, 1, 4-디벤조일벤젠, 2-벤조일안식향산, 4-벤조일안식향산, 2-벤조일안식향산메틸 등이 예시된다.

- [0160] 아실포스핀옥시드는 2, 4, 6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥시드, 비스(2, 4, 6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드 등이 예시된다.
- [0161] 치환 티옥산톤은 2-클로로티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2, 4-디에틸티옥산톤 등이 예시된다.
- [0162] 상기 이외의 광라디칼 중합 개시제는 페닐(2, 4, 6-트리메틸벤조일)포스핀산리튬, 2-에틸안트라퀴논, 2, 2'-비스(2-클로로페닐)-4, 4', 5, 5'-테트라페닐-1, 2'-비이미다졸, 2-(1, 3-벤조디옥솔-5-일)-4, 6-비스(트리클로로메틸)-1, 3, 5-트리아진, 페닐글리옥실릭애시드메틸에스터 등이 예시된다.
- [0163] 광양이온 중합 개시제는 요오도늄염 중합 개시제, 술포늄염 중합 개시제, 디아조늄염 중합 개시제 등이 예시된다.
- [0164] 요오도늄염 중합 개시제는 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄헥사플루오로포스페이트, 비스(4-플루오로페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포산, 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오도늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, (2-메틸페닐)(2, 4, 6-트리메틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, (3-메틸페닐)(2, 4, 6-트리메틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, (4-메틸페닐)(2, 4, 6-트리메틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, (4-니트로페닐)(페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 페닐 [4-(트리메틸실릴)티오펜-3-일] 요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, [3-(트리플루오로메틸)페닐] (2, 4, 6-트리메틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, [4-(트리플루오로메틸)페닐] (2, 4, 6-트리메틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트 등이 예시된다.
- [0165] 술포늄염 중합 개시제는 시클로프로필디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 테트라플루오로붕산디메틸페나실술포늄, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄브로미드, 트리-p-톨릴술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리-p-톨릴술포늄트리플루오로메탄술포네이트 등이 예시된다.
- [0166] 디아조늄염 중합 개시제는 4-니트로벤젠디아조늄테트라플루오로보레이트 등이 예시된다.
- [0167] 상기 이외의 광양이온 중합 개시제는 2-(3, 4-디메톡시스티릴)-4, 6-비스(트리클로로메틸)-1, 3, 5-트리아진, 2-[2-(퓨란-2-일)비닐]-4, 6-비스(트리클로로메틸)-1, 3, 5-트리아진, 2-[2-(5-메틸퓨란-2-일)비닐]-4, 6-비스(트리클로로메틸)-1, 3, 5-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4, 6-비스(트리클로로메틸)-1, 3, 5-트리아진, 2-(4-메톡시스티릴)-4, 6-비스(트리클로로메틸)-1, 3, 5-트리아진 등의 치환 4, 6-비스(트리클로로메틸)-1, 3, 5-트리아진 등이 예시된다.
- [0168] 광음이온 중합 개시제는 시클로헥실카바미산에스터, 2-(9-옥소잔텐-2-일)프로피온산염 등이 예시된다.
- [0169] 시클로헥실카바미산에스터는 시클로헥실카바미산1, 2-비스(4-메톡시페닐)-2-옥소에틸, 시클로헥실카바미산2-니트로벤질 등이 예시된다.
- [0170] 2-(9-옥소잔텐-2-일)프로피온산염은 2-(9-옥소잔텐-2-일)프로피온산1, 5, 7-트리아자비시클로 [4. 4. 0] 데카-5-엔, 2-(9-옥소잔텐-2-일)프로피온산1, 5-디아자비시클로 [4. 3. 0] 노나-5-엔, 2-(9-옥소잔텐-2-일)프로피온산1, 8-디아자비시클로 [5. 4. 0] 운데카-7-엔 등이 예시된다.
- [0171] 상기 이외의 광음이온 중합 개시제는 아세트페논0-벤조일옥심, 니페디핀 등이 예시된다.
- [0172] 언더코트제 중의 광중합 개시제의 함유량의 상한 및 하한은 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 0~10질량%가 바람직하다.
- [0173] <폴리이소시아네이트(D) : (D) 성분이라고도 한다>
- [0174] 하나의 실시형태에 있어서 상기 언더코트제는 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. (D) 성분은 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.
- [0175] 본 개시에 있어서 「폴리이소시아네이트」란 2 이상의 이소시아나토기(-N=C=O)를 가지는 화합물이다.
- [0176] 폴리이소시아네이트는 직쇄 지방족 폴리이소시아네이트, 분기 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 그리고 이들의 뷰렛체, 이소시아누레이트체(누레이트체), 알로파네이트체,

[0193] $R^{b^a} \sim R^{b^b}$ 는 각각 독립하여 이소시아나토기 또는



[0194]

[0195] (n^{b1} 은 0 이상의 정수이고,

[0196] $R^{b1} \sim R^{b5}$ 는 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고,

[0197] $R^{b'}$ ~ $R^{b''}$ 은 각각 독립하여 이소시아나토기 또는 $R^{b^a} \sim R^{b^b}$ 자신의 기이고,

[0198] $R^{b4} \sim R^{b5}$, $R^{b''}$ 은 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다)이다.

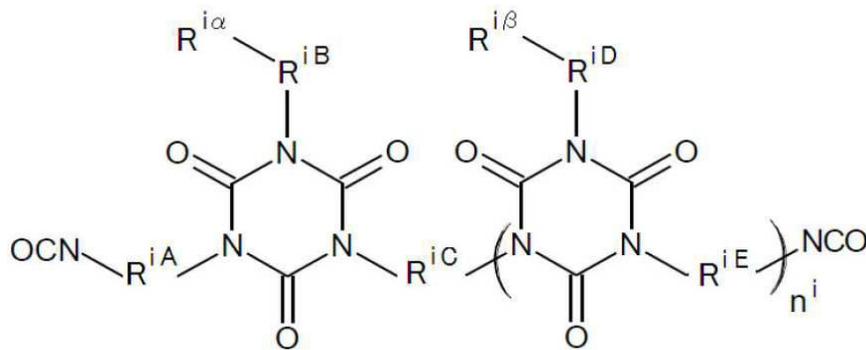
[0199] $R^{bd} \sim R^{be}$, $R^{b\beta}$ 는 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다]

[0200] 으로 표시되는 화합물 등이 예시된다.

[0201] 폴리이소시아네이트의 뷰렛체는 듀라네이트 24A-100, 듀라네이트 22A-75P, 듀라네이트 21S-75E(이상 아사히 화성(주)제), 테스모듀어 N3200A(헥사메틸렌다이소시아네이트의 뷰렛체)(이상 스미카코베스트로우레탄제) 등이 예시된다.

[0202] 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체는

[0203] 하기 구조식 :

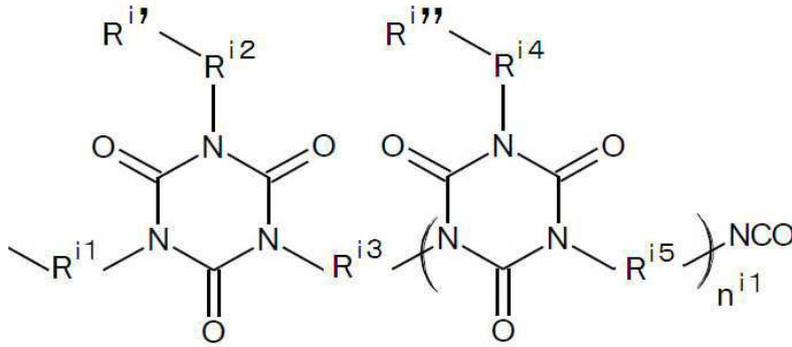


[0204]

[0205] [식 중 n^i 는 0 이상의 정수이고,

[0206] $R^{iA} \sim R^{iE}$ 는 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고,

[0207] $R^{i^a} \sim R^{i^b}$ 는 각각 독립하여 이소시아나토기 또는

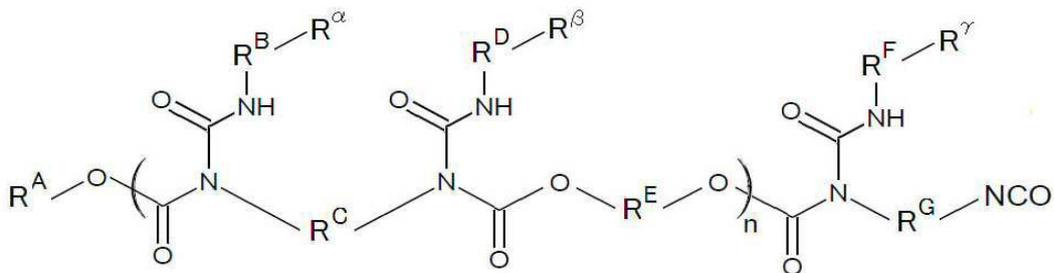


- [0208]
- [0209] (n^{i1} 은 0 이상의 정수이고,
- [0210] R^{i1} - R^{i5} 는 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고,
- [0211] $R^{i'}$ - $R^{i''}$ 은 각각 독립하여 이소시아나토기 또는 $R^{i'a}$ - $R^{i'b}$ 자신의 기이다.
- [0212] R^{i5} , $R^{i''}$ 은 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다)
- [0213] 이다. $R^{i'd}$ - $R^{i'e}$, $R^{i'f}$ 는 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다]
- [0214] 으로 표시되는 화합물 등이 예시된다.

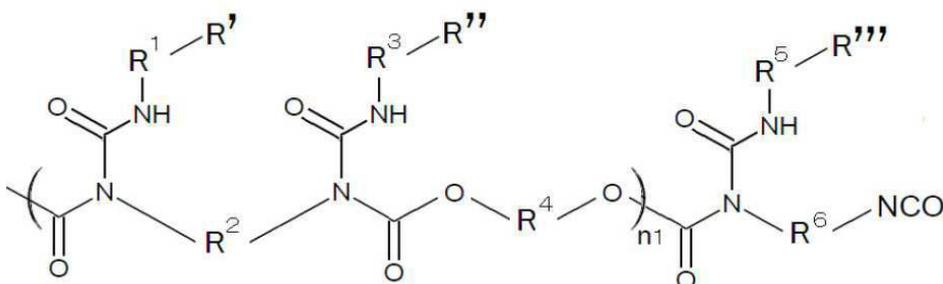
[0215] 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체의 시판품은 듀라네이트 TPA-100, 듀라네이트 TKA-100, 듀라네이트 MFA-75B, 듀라네이트 MHG-80B(이상 아사히화학(주)제), 코로네이트 HXR, 코로네이트 HX, 코로네이트 HK(헥사 메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체), 코로네이트 2037(이상 토소(주)제), 타케네이트 D-127N(수첨 자일렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체), 타케네이트 D-131N(자일렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체), 타케네이트 D-204EA-1(톨릴렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체)(이상 미츠이화학(주)제), VESTANAT T1890/100(이소포론다이소시아네이트의 이소시아누레이트체)(이상 에보닉저팬(주)제) 등이 예시된다.

[0216] 폴리이소시아네이트의 알로파네이트체는

[0217] 하기 구조식 :



- [0218]
- [0219] [식 중 n 은 0 이상의 정수이고, R^A 는 알킬기 또는 아릴기이고, R^B - R^G 는 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기 이고, R^a - R^y 는 각각 독립하여 이소시아나토기 또는



[0220]

[0221] (n^1 은 0 이상의 정수이고, $R^1 \sim R^6$ 는 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고, $R^1 \sim R^3$ 은 각각 독립하여 이소시아나토기 또는 $R^a \sim R^x$ 자신의 기이다. $R^1 \sim R^4$, $R^1 \sim R^3$ 은 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다)

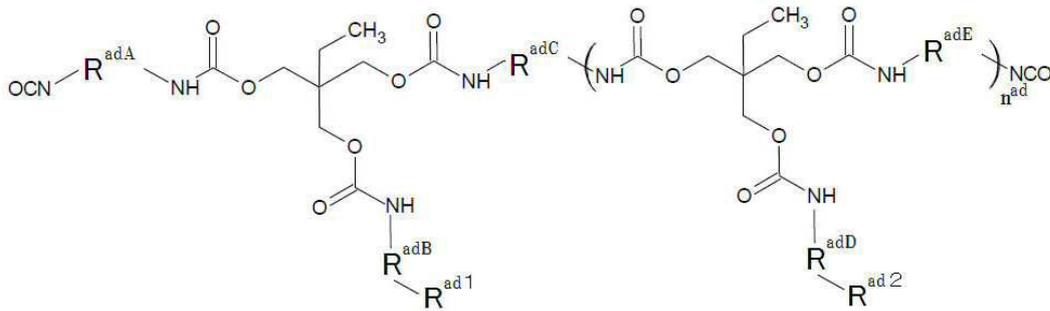
[0222] 이다. $R^B \sim R^E$, $R^a \sim R^b$ 는 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다]

[0223] 으로 표시되는 화합물 등이 예시된다.

[0224] 폴리이소시아네이트의 알로파네이트체의 시판품은 코로네이트 2793(토소(주)제), 타케네이트 D-178N(미츠이화학(주)제) 등이 예시된다.

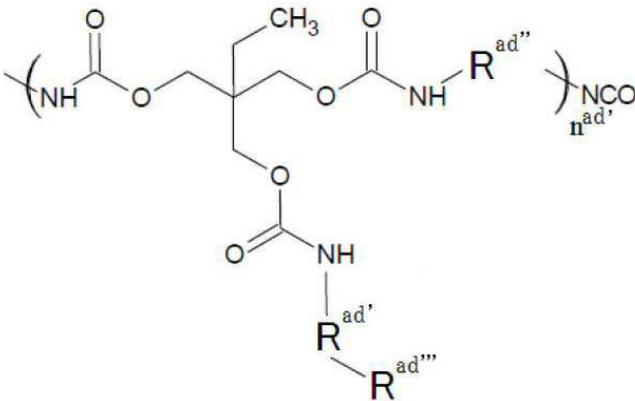
[0225] 폴리이소시아네이트의 애덕트체는

[0226] 하기 구조식 :



[0227]

[0228] [식 중 n^{ad} 는 0 이상의 정수이고, $R^{adA} \sim R^{adE}$ 는 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고, $R^{ad1} \sim R^{ad2}$ 는 각각 독립하여



[0229]

[0230] (식 중 $n^{ad'}$ 은 0 이상의 정수이고,

[0231] $R^{ad'} \sim R^{ad''}$ 은 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고,

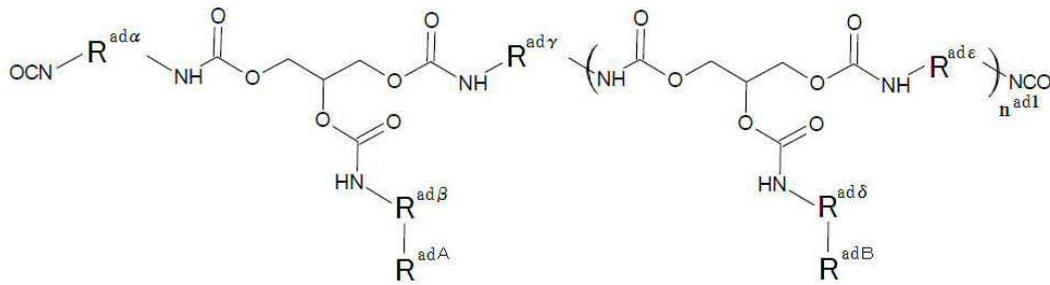
[0232] $R^{ad''}$ 은 $R^{ad1} \sim R^{ad2}$ 자신의 기이고,

[0233] $R^{ad'} \sim R^{ad''}$ 은 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다)

[0234] 이고, $R^{adD} \sim R^{adE}$, R^{ad2} 는 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다]

[0235] 으로 표시되는 트리메틸올프로판과 폴리이소시아네이트의 애덕트체,

[0236] 하기 구조식:

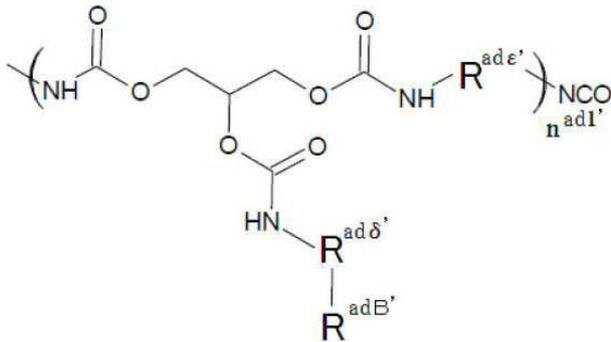


[0237]

[0238] [식 중 n^{ad1} 은 0 이상의 정수이고,

[0239] $R^{ad\alpha}$ ~ $R^{ad\epsilon}$ 은 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고,

[0240] R^{adA} ~ R^{adB} 는 각각 독립하여



[0241]

[0242] (식 중 $n^{ad1'}$ 은 0 이상의 정수이고,

[0243] $R^{ad\delta'}$ ~ $R^{ad\epsilon'}$ 은 각각 독립하여 알킬렌기 또는 아릴렌기이고,

[0244] $R^{adB'}$ 은 R^{adA} ~ R^{adB} 자신의 기이고,

[0245] $R^{ad\delta'}$ ~ $R^{ad\epsilon'}$, $R^{adB'}$ 은 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다)

[0246] 이고, $R^{ad\delta}$ ~ $R^{ad\epsilon}$ 은 각 구성단위마다 기가 달라도 좋다]

[0247] 으로 표시되는 글리세린과 폴리이소시아네이트의 애덕트체 등이 예시된다.

[0248] 폴리이소시아네이트의 애덕트체는 듀라네이트 P301-75E(아사히화학(주)제), 타케네이트 D110N, 타케네이트 D160N(이상 미즈이화학(주)제), 코로네이트 L, 코로네이트 HL(이상 토소(주)제) 등이 예시된다.

[0249] 폴리이소시아네이트의 NCO 함유율(NCO%)의 상한 및 하한은 30, 25, 20, 15, 10% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 NCO 함유율(NCO%)은 10~30%가 바람직하다.

[0250] 폴리이소시아네이트의 이소시아나토기 당량의 상한 및 하한은 420, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 140g/eq 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 이소시아나토기 당량은 140~420g/eq가 바람직하다.

[0251] 본 개시에 있어서 이소시아나토기 당량이란 이소시아나토기 1몰당 질량의 계산치(g/eq)를 의미한다.

[0252] 폴리이소시아네이트의 이소시아나토기 당량과 (A) 성분 및 (B) 성분의 수산기 당량 합계의 비(NCO/OH)의 상한 및 하한은 1, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 비(NCO/OH)는 0~1이 바람직하다.

[0253] 소비 OH기량의 상한 및 하한은 150, 125, 100, 75, 50, 25, 10mgKOH/g 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 소비 OH기량은 10~150mgKOH/g이 바람직하다.

- [0254] 본 개시에 있어서 소비 OH기량은 (A) 성분 및 (B) 성분 중의 OH기를 얼마나 소비하는 NCO를 가했는가를 나타내는 지표이다. 소비 OH기량은 하기 식
- [0256] 소비 OH기량=첨가한 폴리이소시아네이트량/이소시아나토기 당량×56.1
- [0258] 에 의해 산출된다.
- [0259] 언더코트제 중의 폴리이소시아네이트의 함유량의 상한 및 하한은 40, 30, 20, 15, 10, 5, 0질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 0~40질량%가 바람직하다.
- [0260] <유기용매(E) : (E) 성분이라고도 한다>
- [0261] 하나의 실시형태에 있어서 상기 언더코트제는 유기용매를 포함할 수 있다. 유기용매는 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.
- [0262] 유기용매는 메틸에틸케톤, 아세틸아세톤, 메틸이소부틸케톤 및 시클로헥산 등의 케톤 용매; 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 용매; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 및 부탄올 등의 알코올 용매; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르 용매; 초산에틸, 초산부틸, 메틸셀로솔브아세테이트 및 셀로솔브아세테이트 등의 에스터 용매; 솔벳소 #100 및 솔벳소 #150 (모두 상품명. 액스사제) 등의 석유계 용매; 클로로폼 등의 할로알칸 용매; 디메틸폼아미드 등의 아미드 용매 등이 예시된다. 이들 중에서 본 발명의 언더코트제의 포트라이프(pot life)의 관점에서 케톤 용매가 바람직하고, 케톤 용매 중에서도 아세틸아세톤이 바람직하다.
- [0263] 언더코트제 중의 유기용제의 함유량의 상한 및 하한은 95, 90, 80, 70, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 0질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 상기 함유량은 50~95질량% 정도가 바람직하다. 또한 언더코트제에 포함되는 유기용매에는 (A)~(D) 성분을 제조할 때에 사용되는 유기용매가 포함되어 있어도 좋다.
- [0264] <경화 촉매(F) : (F) 성분이라고도 한다>
- [0265] 하나의 실시형태에 있어서 상기 언더코트제는 경화 촉매를 포함할 수 있다. 경화 촉매는 단독 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다.
- [0266] (F) 성분은 무기 촉매, 유기 촉매 등이 예시된다.
- [0267] 무기 촉매는 전형금속 촉매, 전이금속 촉매 등이 예시된다.
- [0268] 전형금속 촉매는 주석 촉매, 비스무트 촉매 등이 예시된다.
- [0269] 주석 촉매는 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트 등이 예시된다.
- [0270] 비스무트 촉매는 옥틸산비스무트 등이 예시된다.
- [0271] 전이금속 촉매는 티탄 촉매, 지르코늄 촉매, 철 촉매 등이 예시된다.
- [0272] 티탄 촉매는 티탄에틸아세토아세테이트 등이 예시된다.
- [0273] 지르코늄 촉매는 지르코늄테트라아세틸아세토네이트 등이 예시된다.
- [0274] 철 촉매는 철아세틸아세토네이트 등이 예시된다.
- [0275] 유기 촉매는 아민 촉매 등이 예시된다.
- [0276] 아민 촉매는 디아자비스클로옥탄, 디메틸시클로헥실아민, 테트라메틸프로필렌디아민, 에틸모폴린, 디메틸에탄올아민, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민 등이 예시된다.
- [0277] 언더코트제 중의 경화 촉매의 함유량의 상한 및 하한은 1, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.09, 0.05, 0.02, 0.01, 0질량% 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서, 언더코트제 중의 경화 촉매의 함유량은 0~1질량% 정도가 바람직하다.
- [0278] <첨가제>
- [0279] 상기 언더코트제는 상기 (A)~(F) 성분 이외의 제제를 첨가제로서 포함할 수 있다. 첨가제는 중합 금지제, 산화

방지제, 광안정제, 소포제, 표면 조정제, 안료, 대전 방지제, 금속 산화물 미립자 분산체, 유기 미립자 분산체 등이 예시된다. 하나의 실시형태에 있어서 첨가제의 함유량은 언더코트제의 0.1~10질량%, 10질량% 미만, 5질량% 미만, 1질량% 미만, 0.1질량% 미만, 0.01질량% 미만, 0질량% 등이 예시된다. 또, (A)~(F) 성분의 어느 것인가의 0.1~10질량%, 10질량% 미만, 5질량% 미만, 1질량% 미만, 0.1질량% 미만, 0.01질량% 미만, 0질량% 등이 예시된다.

[0280] 상기 언더코트제는 (A)~(B) 성분, 그리고 필요에 따라 (C)~(F) 성분 및/또는 첨가제 등을 각종 공지의 수단으로 혼합함으로써 얻어진다. 또한, 각 성분의 첨가 순서는 특히 한정되지 않는다. 또, 분산·혼합 수단으로서는 각종 공지의 장치(유화 분산기, 초음파 분산 장치 등)를 이용할 수가 있다.

[0281] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 언더코트제는 활성 에너지선 경화성 수지용 언더코트제 등으로서 사용된다.

[0282] [경화물]

[0283] 본 개시는 상기 언더코트제의 경화물을 제공한다.

[0284] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 경화물은 상기 언더코트제에 활성 에너지선을 조사하여 얻어지는 경화물이거나, 또는 상기 언더코트제를 열경화하고 다음에 활성 에너지선을 조사하여 얻어지는 경화물이다. 경화 조건은 후술의 것 등이 예시된다.

[0285] [적층물]

[0286] 본 개시는 기재의 적어도 일면에 상기 언더코트제의 경화물을 포함하는 언더코트제 경화물층이 적층되어 있는 적층물을 제공한다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 언더코트제 경화물층에 활성 에너지선 경화성 수지 경화물층이 적층되어 있다.

[0287] 기재는 각종 공지의 것이 채용된다. 기재는 폴리카보네이트 기재, 아크릴 기재(폴리메틸메타크릴레이트 기재 등), 폴리스티렌 기재, 폴리에스터 기재, 폴리올레핀 기재, 에폭시 수지 기재, 멜라민 수지 기재, 트리아세틸셀룰로스 기재, ABS 기재, AS 기재, 노보넨계 수지 기재, 환상 올레핀 기재, 폴리비닐알코올 기재 등이 예시된다. 또한 그 표면에 금속 산화물 등의 증착층이나 이(易)접착층, 하드코트층 등이 설치되어 있어도 좋다. 기재의 두께도 특히 한정되지 않지만, 50~2000 μm 정도가 바람직하다. 또, 언더코트층의 두께는 특히 한정되지 않지만, 0.1~5 μm 정도가 바람직하다.

[0288] 상기 적층물은 각종 공지의 방법으로 제조된다. 하나의 실시형태에 있어서, 적층물의 제조 방법은 언더코트제를 기재의 적어도 일면에 도포하는 공정(도포 공정), 및 필요에 따라 열경화하여 언더코트제 경화물층을 형성하는 공정(열경화 공정)을 포함한다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 필름에는 언더코트제 경화물층에 활성 에너지선 경화성 수지 경화물층이 적층되어 있다. 그 경우 언더코트제 경화물층에 활성 에너지선 경화성 수지를 도포하는 공정(도포 공정), 필요에 따라 건조를 행하는 공정(건조 공정), 활성 에너지선을 조사함으로써 활성 에너지선 경화성 수지 경화물층을 형성하는 공정(활성 에너지선 경화 공정)을 더 포함한다.

[0289] (도포 공정)

[0290] 도포 방법은 바코터(bar coater) 도포, 와이어바(wire bar) 도포, 메이어바(mayer bar) 도포, 에어나이프(air knife) 도포, 그라비아(gravure) 도포, 리버스그라비아(reverse gravure) 도포, 플로우코트(flow coat) 도포, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 스크린 인쇄법 등이 예시된다.

[0291] 도포량은 특히 한정되지 않는다. 도포량은 건조 후의 질량이 0.1~30g/m² 정도가 바람직하고, 1~20g/m² 정도가 보다 바람직하다.

[0292] (열경화 공정)

[0293] 건조 방법은 순풍 건조기 등에 의한 건조 등이 예시된다. 건조 조건은 80~120℃에서 30초~10분 정지(靜置) 등이 예시된다.

[0294] 필름을 제조할 때, 필요에 따라 건조 후에 에이징(aging) 처리를 한다. 일례로서 40℃에서 72시간의 에이징 처리 등이 예시된다.

[0295] (활성 에너지선 경화 공정)

[0296] 활성 에너지선 경화 반응에 이용하는 활성 에너지선은 자외선이나 전자선 등이 예시된다. 자외선의 광원은 제논

램프, 고압 수은등, 메탈할라이드 램프를 가지는 자외선 조사 장치 등이 예시된다. 또한, 광량이나 광원 배치, 반송 속도 등은 필요에 따라 조정할 수 있다. 고압 수은등을 사용하는 경우에는 80~160W/cm 정도의 광량을 가지는 램프 1등에 대해 반송 속도 2~50m/분 정도로 경화시키는 것이 바람직하다. 한편, 전자선의 경우에는 10~300kV 정도의 가속 전압을 가지는 전자선 가속 장치에 의해, 반송 속도 5~50m/분 정도의 조건으로 경화시키는 것이 바람직하다.

[0297] 활성 에너지선 경화성 수지는 (메트)아크릴에스터, 우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스터(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리아크릴(메트)아크릴레이트 등의 라디칼로 경화시키는 수지(예를 들면, 아라카와 화학공업(주)제 「빔세트 시리즈」), 에폭시드, 옥세탄, 비닐에테르 등을 양이온 또는 음이온으로 경화시키는 수지, 알켄과 티올의 엔-티올 반응에 의해 경화시키는 수지 등이 예시된다. 이들은 병용되어도 좋다.

[0298] 실시예

[0299] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 상술의 바람직한 실시형태에 있어서의 설명 및 이하의 실시예는 예시의 목적에만 제공되고, 본 발명을 한정하는 목적으로 제공되는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 범위는 본 명세서에 구체적으로 기재된 실시형태에도 실시예에도 한정되지 않고, 청구범위에 의해서만 한정된다. 또, 각 실시예 및 비교예에 있어서, 특히 설명이 없는 한, 부, % 등의 수치는 질량 기준이다.

[0300] <(A) 성분>

[0301] 제조예 1-1: 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머의 제조

[0302] 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기에, 메타크릴산메틸 275.6부(모노머 성분 중 79.9질량%), 아크릴산n-부틸 10.3부(모노머 성분 중 3질량%), 아크릴산2-히드록시에틸 58.6부(모노머 성분 중 17질량%), 및 스티렌 0.4부(모노머 성분 중 0.1질량%) 그리고 메틸에틸케톤 125부 및 초산에틸 525부를 넣고, 반응계를 80℃로 설정하였다. 다음에, 2, 2'-아조비스(2-메틸발레로니트릴) 2.1부를 넣고, 80℃ 부근에서 5시간 보온하였다. 다음에, 2, 2'-아조비스(2, 4-디메틸부티로니트릴) 5.2부를 넣고, 반응계를 동온도 부근에 있어서 4시간 더 보온하였다. 그 후 반응계를 실온까지 냉각함으로써 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머 1 용액(불휘발분 35%)을 얻었다.

[0303] 제조예 1-1 이외의 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머는 모노머의 사용량을 하기 표와 같이 변경한 것을 제외하고, 제조예 1-1과 마찬가지로 하여 제조하였다.

표 1

	제조예1-1 폴리머1	제조예1-2 폴리머2
MMA	79.9질량%	90질량%
BA	3질량%	-
HEA	17질량%	9.9질량%
St	0.1질량%	-
EA	-	0.1질량%
유리 전이 온도 (℃)	70	88
수산기가 (mgKOH / g)	80	48

[0304]

[0305] MMA : 메타크릴산메틸

[0306] BA : 아크릴산n-부틸

[0307] HEA : 아크릴산2-히드록시에틸

[0308] St : 스티렌

[0309] EA : 아크릴산에틸

[0310] <(B) 성분>

[0311] 제조예 2-1

[0312] 교반기, 온도계, 환류 냉각기, 질소 유입구를 부착한 4구 플라스크에, 초산부틸 125부, 글리시딜메타크릴레이트 (이하 GMA) 50부, MMA 50부, 아조비스이소부티로니트릴(이하 AIBN) 1부를 넣어 교반하고, 질소 기류하에서 100℃까지 승온한 후 10시간 반응시켰다. 반응 종료 후 60℃까지 냉각하여, 아크릴산 25부, 트리페닐포스핀 0.1부, 메도퀸 0.05부를 넣고, 질소 유입구를 에어버블링(air bubbling) 장치로 바꾸어 공기를 반응액 중에 버블링하면서 교반하여, 110℃까지 승온시키고 9시간 보온 반응시킴으로써 수지 고형분 50%의 수지 1을 얻었다. 또한, 중량평균분자량(GPC에 의한 폴리스티렌 환산치)은 9,000이었다. 중량평균분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(토소(주)제, 상품명 「HLC-8220」, 칼럼: 토소(주)제, 상품명 「TSKgel SuperHM-L」을 3개 직렬로 연결하여 측정된 값을 나타낸다.

[0313] 제조예 2-1 이외의 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트는 모노머의 사용량을 하기 표와 같이 변경한 것을 제외하고, 제조예 2-1과 마찬가지로 하여 제조하였다. 또한, 표 중 GMA와 MMA의 값은 아크릴산(AA) 부가 전의 폴리머 중에 있어서의 함유량을 나타내고, 아크릴산의 값은 GMA 100질량%에 대한 값을 나타내고 있다.

표 2

	제조예2-1	제조예2-2	제조예2-3
	A	B	C
GMA	50	62	100
MMA	50	38	0
AA	50	50	50
아크릴 당량	360	305	216

[0314]

[0315] GMA : 글리시딜메타크릴레이트

[0316] MMA : 메타크릴산메틸

[0317] AA : 아크릴산

[0318] 아크릴 당량의 단위는 g/eq이다.

[0319] (실시에 1)

[0320] (A) 성분으로서 제조예 1-1의 수산기 함유 (메트)아크릴 폴리머 1을 70부, (B) 성분으로서 제조예 2-1의 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트 A를 30부, (C) 성분으로서 Omnirad184(IGM사제)를 5부 넣고, 15분 교반함으로써 언더코트제를 제조하였다.

[0321] 실시예 1 이외의 언더코트제는 성분 조성을 하기 표와 같이 변경한 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 제조하였다.

표 3

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
(A) 수산기 함유 (메트)아크릴폴리머	폴리머1	70	60	50	70	60	50	70	60	50
	폴리머2									
(B) 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트	A	30	40	50						
	B				30	40	50			
	C							30	40	50
(C) 광중합 개시제	Omnirad184	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(D) 폴리이소시아네이트	코로네이트HX									
건조성		○	○	○	○	○	○	○	○	○
기재와의 밀착성		○	○	○	○	○	○	○	○	○
외관		○	○	○	○	○	○	○	○	○
활성 에너지선 경화성 수지 경화물층과의 밀착성		○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0322]

표 4

		실시에10	실시에11	실시에12	실시에13	실시에14	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
(A)수신기 함유 (메트)아크릴폴리머	폴리머1				60	60	100			100
	폴리머2	70	60	50						
(B) 수신기 함유 폴리(메트)아크릴레이트	A	30	40	50	40	40		100		
	B									
	C								100	
(C) 광중합 개시제	Omirad184	5	5	5	5	5	5	5	5	
(D) 폴리이소시아네이트	코로네이트HX				5	2				10
	건조성	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	기재와의 밀착성	○	○	○	○	○	○	△	×	-
	외관	○	○	○	○	○	×	○	○	-
	활성 에너지선 경화성 수치 경화물층과의 밀착성	○	○	○	○	○	-	×	×	-

[0323]

[0324]

[0325]

[0326]

[0327]

[0328]

[0329]

[0330]

[0331]

[0332]

[0333]

[0334]

[0335]

[0336]

[0337]

[0338]

[0339]

[0340]

[0341]

[0342]

[0343]

[0344]

코로네이트 HX : 토소(주)제, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 고형분 농도 100질량%, NCO%=20.5~22.0%

(적층물의 제조)

(1) 언더코트제 경화물층의 형성

PC/PMMA 2층 시트(테크놀로이 C001 : 스미토모화학(주)제)에 실시예 1~13, 비교예 1~5에 관한 언더코트제를 건조 후의 막두께가 2 μ m로 되도록 도포하고, 실시예 1~12 및 비교예 1~5에 대해서는 100 $^{\circ}$ C \times 60초 건조 후 300mJ/cm²으로 UV 경화를 실시하였다. 실시예 13, 14에 대해서는 100 $^{\circ}$ C \times 5분 건조 후 UV 경화를 실시하였다.

(2) 활성 에너지선 경화성 수치 경화물층의 형성

언더코트제 경화물층 상에 활성 에너지선 경화성 수지를 건조 후의 막두께가 5~6 μ m로 되도록 도포하여, 80 $^{\circ}$ C \times 60초 건조 후 300mJ/cm²으로 UV 경화를 실시하였다. 활성 에너지선 경화성 수치로서는 다관능 아크릴에스터계(디펜타에리스리톨폴리아크릴레이트)의 빔세트 700(아라카와화학(주)제)을 이용하여 평가를 실시하였다. 광중합 개시제로서 Omirad184를 활성 에너지선 경화성 수지의 고형분에 대해 5% 첨가하였다.

(건조성)

상기 언더코트제 경화물층의 상태를 하기 기준에 의해 평가하였다.

○...끈적임이 없다

×...끈적임이 있다

(기재와의 밀착성)

언더코트제 경화물층의 형성 후에 밀착성에 대해, JIS K 5400에 규정되는 셀로판 테이프 바둑판는 박리 시험으로 평가를 실시하였다. 평가 기준은 이하에 나타내는 바와 같다.

○...100칸 바둑판는 시험에서 100/100

△...100칸 바둑판는 시험에서 50~70/100

×...100칸 바둑판는 시험에서 20 이하/100

(외관)

상기 적층물(언더코트제 경화물층 및 활성 에너지선 경화성 수치 경화물층)의 외관을 하기 기준에 의해 평가하였다.

○...무색 투명하다

×...백화하고 있다

(활성 에너지선 경화성 수치 경화물층과의 밀착성)

활성 에너지선 경화성 수치 경화물층의 형성 후에 밀착성에 대해, 상기 기재와의 밀착성과 마찬가지로의 수법, 평가 기준에 의해 평가를 실시하였다.

[0345] 평가예

[0346] 평가예의 언더코트제는 성분 조성을 하기 표와 같이 변경한 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 제조하였다.

표 5

		평가예1	평가예2	평가예3	평가예4	비교 평가예1
(A)수산기 함유 (메트)아크릴폴리머	폴리머1	70	70	70		
	폴리머2				70	
(B) 수산기 함유 폴리(메트)아크릴레이트	A	30			30	100
	B		30			
	C			30		
(C) 광중합 개시제	Omnirad184	5	5	5	5	5
(D)폴리이소시아네이트	코로네이트HX					
가열 신도 (%)		105	70	30	100	10

[0347]

[0348] (가열 신도)

[0349] PET 필름(코스모샤인 A4100 : 토요보(주)제)에 상기와 마찬가지로 하여 언더코트제 경화물을 제작하고, 1.5cm×13cm로 자른 필름을 150℃의 순풍 건조기 중에서 텐실론 만능 재료 시험기(A&D사제)를 이용하여 도막에 크랙이 생길 때까지 인장, 가열 신도를 아래 식으로부터 산출하였다.

[0351] 가열 신도(%)=

[0352] [(인장 후의 필름 길이)-(인장 전의 필름 길이)] / (인장 전의 필름 길이)×100