



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0049993
(43) 공개일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 4/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0150976
(22) 출원일자 2015년10월29일
심사청구일자 2015년10월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김형일
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 132동 1304호
한지호
대전광역시 유성구 가정로 299 (도룡동, 엘지화학
기술연구원 사택) B동 504호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

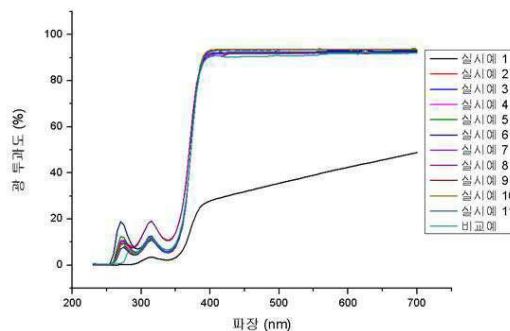
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 자외선 경화형 코팅 조성물 및 이를 포함하는 고경도 코팅막

(57) 요약

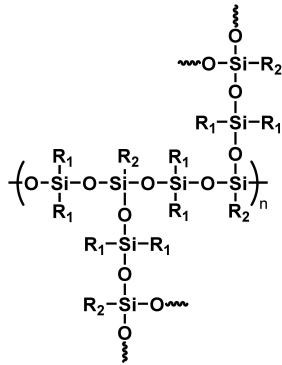
본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 가지는 오르가노실록산을 포함하는 자외선 경화형 코팅 조성물에 관한
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 R₁은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)의 알킬 또는 (C1-C10)의 아릴이며;

R₂는 각각 독립적으로 (C1-C20)의 카르복시기, 술폰산기, 에폭시기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠기, 아미노기, 머캡토기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 나트릴기, 옥세탄기 및 페닐기에서 선택되는 어느 하나의 작용기이고;

n은 5 내지 100 이하의 정수이다.)

(52) CPC특허분류

G02B 1/10 (2013.01)

(72) 발명자

유종민

충청북도 청주시 청원구 읍봉로 8 하우스토리B단지
203동 1403호

정고운

서울특별시 관악구 신림로58가길 61-5, 201호

강명량

경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길 28, 102동
1109호 (청구타운)

황가영

경상북도 경산시 남매로6길 20 태성아파트 101동
1708호

공소욱

대구광역시 달성군 화원읍 명곡로 11 미래빌1단지
111동 1002호

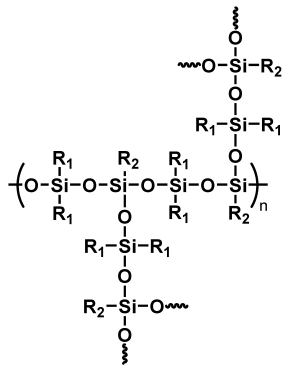
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 가지는 오르가노실록산을 포함하는 자외선 경화형 코팅 조성물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 R₁은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)의 알킬 또는 (C1-C10)의 아릴이며;

R₂는 각각 독립적으로 (C1-C20)의 카르복시기, 술폰산기, 에폭시기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠기, 아미노기, 머캡토기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 나트릴기, 옥세탄기 및 페닐기에서 선택되는 어느 하나의 작용기이고;

n은 5 내지 100 이하의 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 자외선 경화형 코팅 조성물은 오르가노실록산에 아크릴계 단량체, 불포화 폴리에스테르, 슬립제 및 광개시제를 포함하는 것인 자외선 경화형 코팅 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 자외선 경화형 코팅 조성물은 오르가노실록산 30 내지 50 중량%, 아크릴계 올리고머 40 내지 60 중량%, 불포화 폴리에스테르 5 내지 10 중량%, 슬립제 0.1 내지 5 중량% 및 광개시제 1 내지 5 중량%를 포함하는 것인 자외선 경화형 코팅 조성물.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트 및 벤질아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 자외선 경화형 코팅 조성물.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 불포화 폴리에스테르는 수평균분자량이 1,000 내지 10,000이며, 10 내지 35 mg KOH/g의 산가를 가지는 것인 자외선 경화형 코팅 조성물.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 광개시제는 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인소부틸에테르, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 아니솔메틸에테르, 2,2-디에톡시아세토펜, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, α -히드록시케톤, 4-페녹시디클로로아세톤, 4-t-부틸디클로로아세토펜, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-[4-(2-히드록시에틸)페닐]-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-페닐-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)-옥심, 벤조인, 벤질, 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-메틸-4-메톡시벤조페논, 폴리비닐벤조페논, α -히드록시시클로헥실벤조페논, 벤질메틸케탈, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 및 도데실티오크산톤에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 자외선 경화형 코팅 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 자외선 경화형 코팅 조성물에 콜로이드 안정제, 습윤제, 내스크래치제, 내오염제 및 자외선 안정제 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함하는 것인 자외선 경화형 코팅 조성물.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 경화형 코팅 조성물을 포함하는 고경도 코팅막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자외선 경화형 코팅 조성물 및 이를 포함하는 고경도 코팅막에 관한 것으로, 상세하게는 오르가노실록산을 포함하며, 고경도, 고투명성, 고밀착성 및 방오특성을 가지는 플라스틱 표면 보호용 자외선 경화형 코팅 조성물 및 이를 포함하는 고경도 코팅막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하드코팅은 이물질 또는 외부 환경으로부터 보호가 필요한 제품들, 특히 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 태양 전지판, 발광 디스플레이(EL), PET 필름 등과 같이 오염에 의해 치명적인 제품들의 표면 보호, 또는 지문, 마커 등에 의한 표시에 대한 내성 및/또는 제거 용이성(즉, 방오성)이 필요한 제품에 사용된다. 이러한 하드코팅을 제품 표면에 적용하는 방법은 주로 제조된 하드코팅제를 도포하여 코팅막을 얻는 방법을 이용하여 왔다.

[0003] 코팅제를 도포한 후 경화하기 위해 종래에는 대한민국 등록특허 10-0845403 등과 같이 열을 이용하는 경화 방식이 많이 사용되었지만 열을 이용하여 경화시키는 방식은 생산 속도가 느리고 용매를 많이 사용하여 휘발성 유기화합물(VOC)을 많이 배출하게 되고, 이를 통한 환경오염에 영향으로 인해 이를 대체하기 위한 경화 방식에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 최근에 자외선(UV)을 이용하여 경화시키는 방식은 대한민국 등록특허 10-0961940 등과 같이 열을 이용하는 방식을 대체하는 경화방식을 많이 사용되고 있는데, 자외선을 이용한 경화방식은 자외선을 이용하여 코팅 물질을 단 시간 내에 경화시키기 때문에 생산 속도가 높으며 용매를 적게 사용하게 된다.

[0005] 종래에 많이 사용되고 있는 UV 경화 코팅 화합물로는 주로 아크릴계 화합물, 우레탄 아크릴계 화합물 또는 에폭시 화합물이 많이 사용되어 왔으나 코팅 막의 내후성이나 내약품성이 취약하고 또한 자체 경화 및 방오 특성을 갖는 도막을 얻는데 문제점이 있어왔다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0845403 (2008년 07월 03일)
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-0961940 (2010년 05월 31일)

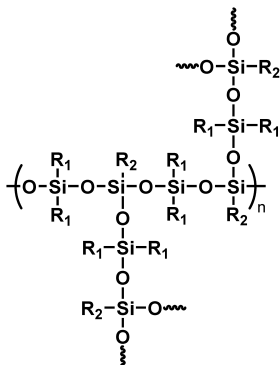
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 기존에 사용되는 투명 플라스틱의 광범위한 사용에 제한되는 문제점인 낮은 내마모성과 표면경도를 극복하기 위해 이들 투명 플라스틱의 표면에 코팅막을 형성하기 위한 자외선 경화형 코팅 조성물의 제공을 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 환경에 유해하지 않으면서도 고투과성을 가지는 자외선 경화형 코팅 조성물의 제공을 목적으로 한다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 자외선 경화형 코팅 조성물을 포함하는 고경도 코팅막의 제공을 목적으로 한다.

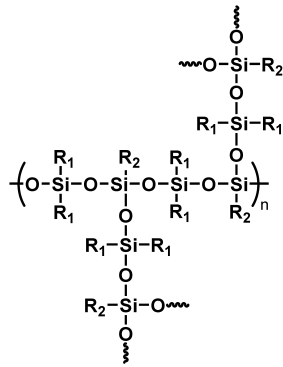
과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 자외선 경화형 코팅 조성물 및 이를 포함하는 고경도 코팅막에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1의 구조를 가지는 오르가노실록산을 포함하는 자외선 경화형 코팅 조성물에 관한 것이다.
- [0012] [화학식 1]



- [0013]
- [0014] (상기 화학식 1에서 R₁은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)의 알킬 또는 (C1-C10)의 아릴이며;
- [0015] R₂는 각각 독립적으로 (C1-C20)의 카르복시기, 술폰산기, 에폭시기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠기, 아미노기, 머캡토기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 나트릴기, 옥세탄기 및 페닐기에서 선택되는 어느 하나의 작용기이고;
- [0016] n은 5 내지 100 이하의 정수이다.)
- [0017] 본 발명의 다른 양태는 상기 오르가노실록산에 아크릴계 단량체, 불포화 에스테르, 슬립제 및 광개시제를 포함하는 것인 자외선 경화형 코팅 조성물에 관한 것이다. 이때 상기 자외선 경화형 코팅 조성물은 오르가노실록산 30 내지 50 중량%, 아크릴계 올리고머 40 내지 60 중량%, 불포화 폴리에스테르 5 내지 10 중량%, 슬립제 0.1 내지 5 중량% 및 광개시제 1 내지 5 중량%를 포함하는 것인 자외선 경화형 코팅 조성물에 관한 것이다.
- [0018] 또한 본 발명에서 상기 아크릴계 단량체는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트 및 벤질아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] (상기 화학식 1에서 R₁은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)의 알킬 또는 (C1-C10)의 아릴이며;

[0037] R₂는 각각 독립적으로 (C1-C20)의 카르복시기, 술폰산기, 에폭시기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠기, 아미노기, 머캡토기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 나트릴기, 옥세탄기 및 페닐기에서 선택되는 어느 하나의 작용기이고;

[0038] n은 5 내지 100의 정수이다.)

[0039] 상기 화학식 1과 같은 오르가노실록산은 합성 시, 알콕시실란과 실란디올을 염기 촉매 하에서 직접 축합반응을 이용하여 반응시킬 수 있다.

[0040] 상기 알콕시실란은 당업계에서 실록산 화합물 제조에 통상적으로 사용되는 것이라면 종류에 한정하지 않으며, 예를 들어 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리프로톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리프로톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸비스(트리메톡시)실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리프로톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란 및 3-(메트)아크릴옥시프로필트리프로톡시실란 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0041] 상기 실란디올로 예를 들면, 디페닐실란디올, 디이소부틸실란디올, 실란올터미네이티드 폴리디메틸실록산, 실란올 터미네이티드 디페닐실록산-디메틸실록산 코폴리머, 실란올 터미네이티드 폴리디페닐실록산, 실란올 터미네이티드 폴리트리플루오르프로필메틸실록산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0042] 상기 알콕시실란과 실란디올의 중합 시, 실록산 수지의 점도를 조절하고, 수지의 안정성을 위해 추가적으로 용매를 첨가할 수 있다. 사용 가능한 용매로는 특별히 제한을 두지 않으나, 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜 등의 알콜류를 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 알콕시실란과 실란디올의 중합 시, 반응온도를 낮추고 중합반응을 촉진하기 위해 촉매가 투입될 수 있다. 촉매는 주로 염기성 촉매를 사용할 수 있는데 바람직하게는 인산칼슘, 수산화바륨, 수산화스트론튬, 수산화칼슘, 산화칼슘, 수산화마그네슘 산화마그네슘 등을 사용하는 것이 좋다.

[0044] 상기 오르가노실록산의 중합반응 진행 시 알콕시실란과 실란디올의 몰비를 정확하게 맞추어 주는 것이 중요하다. 이때 알콕시실란 2 몰비 : 실란디올 3 몰비의 비율로 혼합하여 진행하는 것이 좋으며, 상기 범위를 벗어나는 경우, 전환율의 감소와 광 투과도의 감소의 단점이 있을 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 자외선 경화형 코팅 조성물은 오르가노실록산에 아크릴계 단량체, 불포화 폴리에스테르, 슬립제 및 광개시제를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0046] 상기 아크릴계 단량체는 자외선 경화형 코팅 조성물에 연신성을 부여하기 위한 것으로, 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸 메타크릴레이트(ethyl methacrylate), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate) 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트

(2-ethylhexyl methacrylate) 등과 같은 치환 또는 비치환 지방족 (C1-12) 알킬 메타크릴레이트; 시클로헥실 메타크릴레이트(cyclohexyl methacrylate)와 같은 치환 또는 비치환 치환족 (C1-12) 알킬 메타크릴레이트; 페닐 메타크릴레이트(phenyl methacrylate) 및 벤질 메타크릴레이트(benzyl methacrylate) 등과 같은 치환 또는 비치환 방향족 (C6-12) 아릴 메타크릴레이트; 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate) 및 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate) 등과 같은 치환 또는 비치환 지방족 (C1-12) 알킬 아크릴레이트; 시클로헥실 아크릴레이트(cyclohexyl acrylate)와 같은 치환 또는 비치환 치환족 (C1-12) 알킬 아크릴레이트; 및 페닐 아크릴레이트(phenyl acrylate) 및 벤질 아크릴레이트(benzyl acrylate) 등과 같은 치환 또는 비치환 방향족 (C6-12) 아릴 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트와 같은 지방족 (C1-12) 알킬 메타크릴레이트 단독 또는 (C1-12) 알킬 메타크릴레이트와 상기한 다른 아크릴레이트 단량체와의 혼합물인 것이 좋다.

[0047] 상기 불포화 폴리에스테르는 본 발명에 따른 고경도 코팅막의 광투과도 및 경도를 더욱 향상시키는 효과를 가지며, 통상적으로 산 성분 및 알코올 성분을 공지의 방법에 의해 중축합시켜서 얻어지는 것을 뜻한다. 본 발명에 사용되는 불포화 폴리에스테르는 열경화성 또는 광경화성 수지로 알려져 있는 것이라면 그 종류는 특별히 한정하지 않는다.

[0048] 상기 산 성분으로는 폴리카르복실산, 바람직하게는 α -올레핀계 불포화 폴리카르복실산을 사용하는 것이 좋다. 특히 α -올레핀계 불포화 폴리카르복실산은 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 메사콘산, 시트라콘산을 더 포함할 수 있으며, 이들 산 성분은 에스테르화 반응에서 무수물로 작용할 수 있다. 특히 말레산 무수물로서 사용되는 말레산이 가장 바람직하다.

[0049] 상기 불포화 폴리에스테르 수지는 α -올레핀계 불포화 폴리카르복실산 외에 합성 성분으로서 추가의 폴리카르복실산 및 그의 유도체를 더 포함할 수 있다. 예를 들어 오르소-프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메산, 피로멜리트산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 엔도메틸렌헥사히드로프탈산, 디시클로펜탄디카르복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 도데칸디카르복실산, 이량체 지방산, 아크릴산 또는 말레산의 수지 산 부가물 및 폴리카르복실산의 혼합물이 포함될 수 있다.

[0050] 폴리카르복실산의 반응 대상은 폴리올로서, 바람직하게는 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로판-1,3-디올; 2-메틸프로판-1,3-디올; 부탄-1,4-디올; 네오펜틸 글리콜; 에틸부틸프로판디올, 및 다른 소위 네오-디올 (디알킬프로판-1,3-디올, 알킬페닐프로판-1,3-디올); 히드록시피발산 네오펜틸 글리콜 에스테르 (HPN), 펜탄-1,5-디올; 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올; 헥산-1,6-디올, 트리메틸헥산디올, 이량체 디올, 디메틸올시클로헥산, 디메틸올트리시클로데칸, 퍼히드로비스페놀 A, 에톡시화 비스페놀 A 등을 들 수 있다. 그러나, 보다 고도의 다관능성의 폴리올, 예를 들어 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트를 사용하는 것도 가능하다.

[0051] 또한, 불포화 폴리에스테르는 합성 성분으로서 모노카르복실산을 포함할 수 있고, 단지 한번의 에스테르화 반응만 가능하기 때문에 이들 성분들은 이후 쇠 말단에 위치할 수 있다. 모노카르복실산으로 예를 들면 2-에틸헥산산, 이소노난산, 이소데칸산 및 코흐 (Koch) 또는 옥소 (oxo) 방법에 의해 합성 제조되는 다른 모노카르복실산, 펄라르콘산, 코코넛 지방산의 증류 분획 (distillation cut), 야자핵 (palm kernel) 지방산 및 텔로우 (tallow) 또는 기타 불포화 지방산 등이 있으며, 모노카르복실산은 더욱 더 다관능성인 폴리올과 함께 통상적으로 사용된다.

[0052] 또한 본 발명에서는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 하나의 특정 실시양태는 포화 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르를 사용하고, 이 경우 글리시딜 에스테르 기로 인해, 이후에 추가 반응 및 추가 화합물의 부착이 가능하다. 또한, 불포화 폴리에스테르 수지는 히드록시카르복실산 및/또는 그의 유도체, 예를 들어 히드록시피발산, 디메틸올프로판산, 델타-발레로락톤, 엠실론-카프로락톤, 히드록시스테아르산을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 불포화 폴리에스테르는 수평균분자량 1,000 내지 10,000, 10 내지 35 mg KOH/g의 산가를 가지는 것이 좋다. 상기 수평균분자량의 범위에서 가공성이 떨어지지 않으면서도 본 발명에서 원하는 고경도 코팅막을 얻을 수 있으며, 상기 범위의 산가를 가지는 것이 함께 첨가되는 실록산 수지와 반응성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0054] 상기 슬립제는 경화가 끝난 고경도 코팅막이 기재와 잘 분리될 수 있도록 가공 도중 또는 직후에 코팅막의 표면

으로 스며나와 도포되는 물질로서, 마찰계수를 줄여 윤활작용을 함과 동시에 하드코팅 조성물의 균일한 혼합을 촉진하는 효과도 가지고 있다.

[0055] 본 발명에서 사용되는 슬립제는 1차 지방산 아마이드로서, 바람직하게는 탄소수 10 내지 25의 선형 포화 지방산 아마이드 및 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 예를 들어 시스-13도코세노아미드 또는 에루카미드, 시스-9-옥타데세노아미드 또는 올레아미드, 옥타데카노일아미드 또는 스테아라미드, 도코산아미드 또는 베헨아미드, N,N'-에틸렌-비스-스테아라미드, N-옥타데실-13-도코센아미드, 올레일팔미타미드 등을 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 베헨아미드 또는 에루카미드 등을 사용하는 것이 좋다.

[0056] 상기 광개시제는 당업계에서 자외선 조사 등을 통한 중합반응을 효과적으로 개시할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아세토페논계, α -케톤계, 광 활성 옥심계, 벤조인계, 벤질계, 벤조페논계, 케탈계, 티오크산톤계 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 벤조인에테르계로서는, 예를 들어 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 아니솔메틸에테르 등을 들 수 있다. 아세토페논계로서는, 예를 들어 2,2-디메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, α -히드록시케톤, 4-페녹시디클로로아세톤, 4-t-부틸디클로로아세토페논 등을 들 수 있다. α -케톤계로서는, 예를 들어 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-[4-(2-히드록시에틸)페닐]-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 등을 들 수 있다. 광 활성 옥심계로서는, 예를 들어 1-페닐-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)-옥심 등을 들 수 있다. 벤조인계로서는, 예를 들어 벤조인 등을 들 수 있다. 벤질계로서는, 예를 들어 벤질 등을 들 수 있다. 벤조페논계로서는, 예를 들어 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-메틸-4-메톡시벤조페논, 폴리비닐벤조페논, α -히드록시시클로헥실벤조페논 등을 들 수 있다. 케탈계로서는, 예를 들어 벤질메틸케탈 등을 들 수 있다. 티오크산톤계로서는, 예를 들어 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 도데실티오크산톤 등을 들 수 있다. 상기 광 중합 개시제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0057] 상기 자외선 경화형 코팅 조성물은 오르가노실록산 30 내지 50 중량%, 아크릴계 올리고머 40 내지 60 중량%, 불포화 폴리에스테르 5 내지 10 중량%, 슬립제 0.1 내지 5 중량% 및 광개시제 1 내지 5 중량%를 포함할 수 있다. 특히 광개시제의 함량이 1 중량% 미만인 경우 경화반응이 충분히 진행되지 않아 바람직한 경도를 얻을 수 없으며, 5 중량% 초과인 경우 제조된 코팅층이 착색되고 경도가 불균질할 우려가 있다.

[0058] 또한 본 발명에 따른 자외선 경화형 코팅 조성물은 필요에 따라 선택적으로 콜로이드 안정제, 습윤제, 내스크래치제, 내오염제 및 자외선 안정제 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0059] 상기 콜로이드 안정제는 코팅 조성물의 표면 슬립성을 더 부여하여 내마모도와 내스크래치성을 개선하기 위한 것으로, 아크릴로일 몰포린, 디메틸(메타)아크릴아미드 등을 사용할 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.

[0060] 상기 자외선 안정제 또는 자외선 흡수제는 상기 코팅 조성물의 내후성을 개선시키고, 시간에 따른 코팅막의 황변을 감소시키기 위한 것으로, 종류에 한정하지 않으며, 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 이외에도 습윤제, 내스크래치제, 내오염제 등도 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 종류에 한정하지 않으며 각각 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 자외선 경화형 코팅 조성물은 다양한 기저 플라스틱에 코팅한 후 광경화하여 고경도 코팅막을 제조할 수 있다. 이때 당업계에서 통상적으로 사용하는 코터, 이를테면, 콤팩트 코터, 다이얼 코터, 그라비아롤 코터, 리버스롤 코터, 키스롤 코터, 딥롤 코터, 바 코터, 나이프 코터, 스프레이 코터, 디스펜서 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서 바코터를 사용하는 것이 바람직하다.

[0062] 상기 고경도 코팅막은 기저 플라스틱의 성질 및 보호 목적에 따라 적절하게 조절할 수 있으며, 예를 들어 1 내지 50 μm 의 두께, 바람직하게는 2 내지 15 μm 의 두께로 형성되는 것이 좋다.

[0063] 상기 고경도 코팅막 형성을 위한 자외선은 조성물에 첨가되는 중합개시제 및 오르가노실록산 등에 따라 적절하게 조절할 수 있다. 상기 자외선의 광원으로는 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 제논 아크, 메탈 할라이드 램프 등이 사용될 수 있다. 이때 자외선의 조사량은 250 내지 1500 mJ/cm^2 , 더욱 바람직하게는 400 내지 1,000 mJ/cm^2 일 수 있다.

[0065] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명

을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

- [0067] 하기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 고경도 코팅막의 물성은 다음과 같이 평가하였다.
- [0068] (표면경도)
- [0069] 표면경도는 ASTM D3502(연필경도기 테스트기) 방법으로 측정하였으며, 이때 연필은 미쯔비시사의 연필(MITSUBISHI Uni wooden pencil)을 사용하였다.
- [0070] (투과율)
- [0071] UV-VIS spectrophotometer(Mecasys 사, Model Optizen 2010UV UV/VIS spectrophotometer)를 이용하였으며, 250 내지 700nm의 범위에서 투과율을 측정하였다.
- [0072] (밀착성)
- [0073] 시험 시편에 2 mm 간격으로 선을 그어 100 개의 바둑눈을 만든 후 테이프를 접착하였다. 그리고 수직방향으로 강하게 1회 당겨서 100개의 바둑눈 중 박리현상이 일어나지 않는 바둑눈의 수를 확인하여 나타내었다.
- [0074] (코팅막 제조)
- [0075] 기재 플라스틱(substrate)로는 폴리메틸마타아크릴레이트 패널(두께 0.8mm)를 사용하였으며, 먼저 플라스틱의 표면을 이소프로필알콜로 세척한 후, 실시예 및 비교예로부터 제조된 조성물을 바코터(R.D.S.사, No.26)를 이용하여 기재 플라스틱의 일면에 코팅하였다. 코팅이 끝난 후, 코팅 된 기재 플라스틱을 60℃에서 2분간 건조하고 자외선 램프의 광량을 1,000 mJ/cm²으로 하여 1분간 조사하여 고경도 코팅막을 제조하였다.
- [0076] (실시예 1)
- [0077] 알드리치(Aldrich)사의 vinyltrimethoxysilane를 2.9646g, 알드리치(Aldrich)사의 diphenylsilanediol을 6.4893g 투입하고 10 분 동안 80℃에서 400 rpm 으로 마그네틱 바를 이용하여 교반을 하였다.(이 때의 몰비는 alkoxy group과 hydroxy group 이 1:1 동 몰 비로 들어가도록 조절하였다.) 위 혼합물에 알드리치(Aldrich)사의 Barium hydroxide를 0.0094g 투입하였으며, 이때 alkoxy silane 관능기 몰비의 0.1 몰 퍼센트만큼 투입하였다. 투입 후 4시간동안 80℃에서 교반하였다. 반응 생성물을 감압 진공 증발기에 가하고 진공증류시켜 미 반응물을 제거한 오르가노실록산을 얻었다.
- [0078] 상기 오르가노실록산 5g과 아크릴계 올리고머로 우레탄아크릴레이트(Miwon specialty chemical, MIRAMER PU-240) 5g, 아크릴계 단량체로서 메틸메타크릴레이트 2g을 혼합하고, 광개시제로 α-하이드록시케톤계의 이가큐어 184(Ciba specialty chemical, Irgacure 184)를 0.36g(3 중량%)가하고 상온에서 10 분간 400 rpm으로 충분히 교반하여 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0079] (실시예 2)
- [0080] 알드리치(Aldrich)사의 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate를 4.967g, 알드리치(Aldrich)사의 diphenylsilanediol을 6.4893g 투입하고 10 분 동안 80 ℃에서 400 rpm 으로 마그네틱 바를 이용하여 교반을 하였다.(이 때의 몰비는 alkoxy group과 hydroxy group이 1:1 동 몰 비로 들어가도록 하였다.) 위 혼합물에 알드리치(Aldrich)사의 Barium hydroxide를 0.0094g 투입하였으며, 이 때 barium hydroxide 는 alkoxy silane 관능기 몰비의 0.1 몰 퍼센트만큼 투입하였다. 투입 후 4 시간 동안 80℃에서 교반한 후, 반응 생성물을 감압 진공 증발기에 가하고 진공증류시켜 미 반응물이 제거된 오르가노실록산을 얻었다. 그리고 제조된 오르가노실록산에 실시예 1과 동일한 조건 및 첨가제로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0081] (실시예 3)
- [0082] 알드리치(Aldrich)사의 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate을 3.4769g 알드리치(Aldrich)사의 Tetraethylorthosilicate을 1.2499g, 그리고 Diphenylsilanediol을 7.1382g 혼합하였다. 혼합 시 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate 7 몰비 : tetraethylorthosilicate의 3 몰비 : diphenylsilane diol 16.5 몰비로 혼합하였다. 재료를 플라스크에 투입하고 10분 동안 80℃에서 400 rpm 으로 마그네틱 바를 이용하여 교반하였다.

- [0083] 교반이 끝난 후 위 혼합물에 알드리치(Aldrich)사의 barium hydroxide를 0.1 g 투입하였다. 이 때 barium hydroxide 는 alkoxysilane의 관능기 몰비의 0.1 몰 퍼센트만큼 투입하였다. 투입 후 4시간 동안 80℃에서 교반한 후, 반응 생성물을 감압 진공 증발기에 가하고 진공증류시켜 미 반응물이 제거된 오르가노실록산을 얻었다. 그리고 제조된 오르가노실록산에 실시예 1과 동일한 조건 및 첨가제로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0084] (실시예 4)
- [0085] 알드리치(Aldrich)사의 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate을 2.4835g 알드리치(Aldrich)사의 Tetraethylorthosilicate을 2.0823g, 그리고 Diphenylsilanediol을 7.5708g 혼합하였다. 혼합 시 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate 5 몰비 : tetraethylorthosilicate의 5 몰비 : diphenylsilane diol 17.5 몰비로 혼합하였다. 재료를 플라스크에 투입하고 10분 동안 80℃에서 400 rpm으로 마그네틱 바를 이용하여 교반하였다. 교반이 끝난 후 위 혼합물에 알드리치(Aldrich)사의 barium hydroxide를 0.0104g 투입하였다. 이 때 barium hydroxide는 alkoxysilane 의 관능기 몰비의 0.1 몰 퍼센트만큼 투입하였다. 투입 후 4시간 동안 80℃에서 교반한 후, 반응 생성물을 감압 진공 증발기에 가하고 진공증류시켜 미 반응물이 제거된 오르가노실록산을 얻었다. 그리고 제조된 오르가노실록산에 실시예 1과 동일한 조건 및 첨가제로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0086] (실시예 5)
- [0087] 알드리치(Aldrich)사의 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate을 1.4901g 알드리치(Aldrich)사의 Tetraethylorthosilicate을 2.9166g, 그리고 Diphenylsilanediol을 8.0034g 혼합하였다. 혼합 시 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate 3 몰비 : tetraethylorthosilicate의 7 몰비 : diphenylsilane diol 18.5 몰비로 혼합하였다. 재료를 플라스크에 투입하고 10분 동안 80℃에서 400 rpm 으로 마그네틱 바를 이용하여 교반하였다. 교반이 끝난 후 위 혼합물에 알드리치(Aldrich)사의 barium hydroxide를 0.0107g 투입하였다. 이 때 barium hydroxide는 alkoxysilane의 관능기 몰비의 0.1 몰 퍼센트만큼 투입하였다. 투입 후 4시간 동안 80℃에서 교반한 후, 반응 생성물을 감압 진공 증발기에 가하고 진공증류시켜 미 반응물이 제거된 오르가노실록산을 얻었다. 그리고 제조된 오르가노실록산에 실시예 1과 동일한 조건 및 첨가제로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0088] (실시예 6)
- [0089] 실시예 2에서 우레탄아크릴레이트를 사용하지 않고 오르가노실록산 만을 사용한 것 이외에는 동일한 방법으로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0090] (실시예 7)
- [0091] 실시예 2에서 오르가노실록산과 우레탄아크릴레이트의 함량비를 7 : 3으로 변화한 것 이외에는 동일한 방법으로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0092] (실시예 8)
- [0093] 실시예 2에서 오르가노실록산과 우레탄아크릴레이트의 함량비를 3 : 7로 변화한 것 이외에는 동일한 방법으로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0094] (실시예 9)
- [0095] 실시예 2에서 프로판-1,2-디올 223.3 g (2.94 mol); 네오펜틸 글리콜 254.6 g (2.44 mol); 말레산 무수물 239.9 g (2.44 mol); 프탈산 무수물 362.2 g (2.44 mol)을 반응시켜 얻었으며, 산가 25 mg KOH/g, 점도 2.2 Pa · S, 수평균분자량 8,500의 불포화 폴리에스테르를 0.025g 더 첨가한 것 이외에는 동일한 방법으로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0096] (실시예 10)
- [0097] 실시예 2에서 베헨아미드 (Finawax B, Fine Organics 사)를 0.005g 더 첨가한 것 이외에는 동일한 방법으로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0098] (실시예 11)
- [0099] 실시예 2에서 실시예 9의 불포화 폴리에스테르를 0.025g 및 실시예 10의 베헨아미드 0.005g 더 첨가한 것 이외

에는 동일한 방법으로 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.

(비교예)

아크릴계 올리고머로서 우레탄아크릴레이트(PU-240) 10g, 아크릴단량체로서 메틸메타크릴레이트 2g을 혼합하고 광개시제로 α -하이드록시케톤계의 이가큐어 184(Irgacure 184)를 0.36g(3 중량%)가하고 상온에서 10분간 400rpm으로 충분히 교반하여 자외선 경화형 코팅 조성물을 제조하였다.

[표 1]

	연필경도	투과율 (%, at 550nm)	밀착력
실시예 1	H	39.03	100/100
실시예 2	3H	92.28	100/100
실시예 3	2H	92.56	100/100
실시예 4	2H	91.85	100/100
실시예 5	2H	92.36	100/100
실시예 6	3H	92.55	100/100
실시예 7	3H	92.53	100/100
실시예 8	3H	91.99	100/100
실시예 9	4H	92.74	100/100
실시예 10	3H	92.69	100/100
실시예 11	4H	93.26	100/100
비교예	2H	90.98	100/100

상기 표 1과 같이 본원발명에 따른 하드코팅 조성물은 비교예에 비해 우수한 표면경도를 보이고 있다. 특히 불포화 폴리에스테르 및 슬립제를 더 첨가한 실시예 11은 다른 실시예 및 비교예에 비해 더욱 우수한 투과율 측면에서 더욱 우수한 수치를 보이고 있다. 다만 실시예 1의 경우, Vinyltrimethoxysilane을 사용한 축합물은 아크릴 수지와 혼합 시 투명성이 유지가 되지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 vinyltrimethoxysilane에 포함된 vinyl group과 아크릴 수지의 acrylate group이 서로 다른 화학구조를 가지고 있기에 혼합 시 상용성이 좋지 않아 투명도가 떨어지기 때문이다.

이상으로 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하였으나 이는 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 상기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니며, 본 발명의 범위는 오로지 특허청구범위 및 발명의 상세한 설명에 기재된 내용을 판단하여야 할 것이다.

도면

도면1

