

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6458331号
(P6458331)

(45) 発行日 平成31年1月30日 (2019. 1. 30)

(24) 登録日 平成31年1月11日 (2019.1.11)

(51) Int. Cl.	F I
C09D 175/14 (2006.01)	C09D 175/14
C09D 175/08 (2006.01)	C09D 175/08
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 A
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06
C09D 4/02 (2006.01)	C09D 4/02

請求項の数 23 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-514491 (P2017-514491)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成27年11月30日 (2015. 11. 30)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2017-535625 (P2017-535625A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポグ, ヨイデロ 128
(43) 公表日	平成29年11月30日 (2017. 11. 30)	(74) 代理人	110000877
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/012921		龍華国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02016/089061	(72) 発明者	キム、ヘオン
(87) 国際公開日	平成28年6月9日 (2016. 6. 9)		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポグ・ヨイデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
審査請求日	平成29年3月21日 (2017. 3. 21)	(72) 発明者	チャン、イエオン ラエ
(31) 優先権主張番号	10-2014-0169892		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポグ・ヨイデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(32) 優先日	平成26年12月1日 (2014. 12. 1)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0167372		
(32) 優先日	平成27年11月27日 (2015. 11. 27)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物、コーティング層およびフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダー；

2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物；

2官能以上のウレタン結合を有し、前記ウレタン結合を介してポリカーボネート変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されたポリカーボネート変性2官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダー；

UV開始剤；および

シリカナノ粒子を含み、

前記ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーは、3官能以上のウレタン結合を有し、前記ウレタン結合を介してポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されており、

各ウレタン結合に結合されたポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物のうち少なくとも2種は、互いに異なる繰り返し数を有するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

【請求項2】

前記ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリ

レート系バインダーは、ポリエチレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーおよびポリプロピレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーからなる群より選択された1種以上を含む、請求項1に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

【請求項3】

前記ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーは、

3官能以上の多価イソシアネート系化合物と、

互いに異なる繰り返し数でポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む2種以上のポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物の反応によって形成されたものである、請求項1に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

10

【請求項4】

前記多価イソシアネート系化合物は、ジイソシアネート化合物のオリゴマー、ジイソシアネート化合物のポリマー、ジイソシアネート化合物の環状多量体、ヘキサメチレンジイソシアネートイソシアヌレート、イソホロンジイソシアネートイソシアヌレート、トルエン2,6-ジイソシアネートイソシアヌレート、トリイソシアネート化合物、およびこれらの異性体からなる群より選択された1種以上である、請求項3に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

【請求項5】

前記2種以上のポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物はそれぞれ、200~1000の数平均分子量を有する、請求項3に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

20

【請求項6】

前記2種以上のポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物は、200~500の数平均分子量を有する1種以上の第1化合物と、400~1000の数平均分子量を有する1種以上の第2化合物とを含み、

前記第1および第2化合物は、互いに異なる繰り返し数でポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含み、互いに異なる数平均分子量を有する、請求項5に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

30

【請求項7】

前記多官能(メタ)アクリレート系化合物は、多官能ウレタンアクリレート、9-エチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAエポキシアクリレート、ポリエーテルトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ/テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、およびヘキサメチレンジアクリレートからなる群より選択された1種以上である、請求項1から6のいずれか一項に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

【請求項8】

前記UV開始剤は、ベンゾフェノン、ベンゾイルメチルベンゾエート、アセトフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、エチルアントラキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシフェニルケトン、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノンからなる群より選択された1種以上である、請求項1から7のいずれか一項に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

40

【請求項9】

前記シリカナノ粒子は、5~50nmの粒径を有する、請求項1から8のいずれか一項に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

【請求項10】

有機溶媒；または界面活性剤、レベリング剤、および分散安定剤からなる群より選択された1種以上の添加剤をさらに含む、請求項1から9のいずれか一項に記載の自己還元特性を有するコーティング層形成用組成物。

50

【請求項 1 1】

前記ポリ(炭素数 2 ~ 4 のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーの 50 ~ 90 重量%と、

前記 2 官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物の 5 ~ 45 重量%と、

前記シリカナノ粒子の 1 ~ 10 重量%とを含むバインダー形成用組成物; および

前記バインダー形成用組成物の 100 重量部に対して、0.1 ~ 5 重量部の UV 開始剤を含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物。

【請求項 1 2】

前記バインダー形成用組成物の 100 重量部に対して、0.5 ~ 10 重量部の添加剤と、10 ~ 50 重量部の有機溶媒とをさらに含む、請求項 1 1 に記載の自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物。

【請求項 1 3】

ポリ(炭素数 2 ~ 4 のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーと、2 官能以上のウレタン結合を有し、前記ウレタン結合を介してポリカーボネート変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されたポリカーボネート変性 2 官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーと、2 官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物の(メタ)アクリレート基とが互いに結合して架橋構造を形成しているバインダー層; および

前記バインダー層の架橋構造内に分散しているシリカナノ粒子を含み、

前記バインダー層は、5 mol/kg ~ 10 mol/kg の架橋密度を有する自己復元特性を有するコーティング層。

【請求項 1 4】

10 ~ 30 のガラス転移温度(Tg)を有する、請求項 1 3 に記載の自己復元特性を有するコーティング層。

【請求項 1 5】

前記ポリ(炭素数 2 ~ 4 のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーは、3 官能以上のウレタン結合を有し、前記ウレタン結合を介してポリ(炭素数 2 ~ 4 のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されており、各ウレタン結合に結合されたポリ(炭素数 2 ~ 4 のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物のうちの少なくとも 2 種は、互いに異なる繰り返し数を有するポリ(炭素数 2 ~ 4 のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の自己復元特性を有するコーティング層。

【請求項 1 6】

請求項 1 3 から 1 5 のいずれか一項に記載の自己復元特性を有するコーティング層を含む自己復元特性を有するフィルム。

【請求項 1 7】

前記コーティング層を支持する基材層をさらに含む、請求項 1 6 に記載の自己復元特性を有するフィルム。

【請求項 1 8】

前記基材層は、ポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリイミド系樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、およびポリエステル系樹脂からなる群より選択された樹脂を含む樹脂基材フィルムである、請求項 1 7 に記載の自己復元特性を有するフィルム。

【請求項 1 9】

前記基材層は、50 ~ 400 μm の厚さを有し、前記コーティング層は、10 ~ 100 μm の厚さを有する、請求項 1 7 又は 1 8 に記載の自己復元特性を有するフィルム。

【請求項 2 0】

前記コーティング層上に形成された保護フィルム層と、コーティング層および保護フィルム層の間の粘着層とをさらに含む、請求項 1 6 から 1 9 のいずれか一項に記載の自己復

10

20

30

40

50

元特性を有するフィルム。

【請求項 2 1】

前記基材層の下部に形成された印刷層と、前記印刷層の下部に形成された接着層とをさらに含む、請求項 1 7 から 1 9 のいずれか一項に記載の自己復元特性を有するフィルム。

【請求項 2 2】

請求項 1 6 から 2 1 のいずれか一項に記載のフィルムが付着している成形品。

【請求項 2 3】

家電製品、携帯電話、自動車用内装材、またはディスプレイ素子である、請求項 2 2 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2014年12月1日付の韓国特許出願第10-2014-0169892号および2015年11月27日付の韓国特許出願第10-2015-0167372号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0 0 0 2】

本発明は、多様な成形品の外装に適用され、優れた自己復元特性と共に、より向上した機械的物性を示すフィルムの提供を可能にする自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物、コーティング層およびフィルムに関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 3】

外部からの機械的、物理的、化学的影響による製品の損傷を保護するために、多様なコーティング層またはコーティングフィルムが携帯電話または各種ディスプレイ素子などの電気電子機器、電子材料部品、家電製品、自動車内外装、または各種プラスチック製品などの多様な成形品の表面に適用されている。しかし、製品コーティング表面のすり傷や外部衝撃による亀裂は、製品の外観特性、主要性能および寿命を低下させるようになるので、製品の表面を保護して長期的な製品の品質維持のために多様な研究が進められている。

【0 0 0 4】

特に、自己復元特性 (SELF-HEALING) を有するコーティング素材に対する研究および関心が、最近急激に増加している。前記自己復元特性とは、コーティング層に外部の物理的な力や刺激が加えられることによって、前記コーティング層上にスクラッチが発生するなどの損傷が生じた時、このスクラッチなどの損傷が自ら徐々に治癒されたり、減少する特性を称する。このような自己復元特性を示すコーティング素材や、自己復元特性のメカニズムは多様に知られているが、最も一般的には弾性を示すコーティング素材を使用する方式が広く知られている。つまり、このようなコーティング素材を用いると、コーティング層上にスクラッチなどの物理的損傷が加えられても、このコーティング素材自体が有する弾性によって損傷部位が徐々に埋められて、上述した自己復元特性を示すことができる。

30

【0 0 0 5】

しかし、このような自己復元特性を示す既存のコーティング層の場合、主に弾性素材が含まれることによって、硬度、耐摩耗性または塗膜強度などコーティング層の機械的物性が十分でなくなるという欠点があった。特に、冷蔵庫や洗濯機などの各種家電製品の外観に自己復元特性を示すコーティング層を適用しようとする場合、前記コーティング層の機械的物性が高水準で要求されるが、既存の自己復元特性を有するコーティング層はこのような高い機械的物性を満足できない場合がほとんどであった。これによって、前記既存のコーティング層に強い外部刺激が加えられる場合、コーティング層自体が永久損傷し、自己復元特性すら失う場合が多数発生した。

40

【0 0 0 6】

このような従来技術の問題点により、優れた自己復元特性と共に、より向上した機械的

50

物性を示すコーティング層またはフィルムの提供を可能にする技術の開発が要求され続けている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、多様な成形品の外装に適用され、優れた自己復元特性と共に、より向上した機械的物性を示すフィルムの提供を可能にする自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物を提供する。

【0008】

本発明はまた、前記コーティング層形成用組成物を用いて形成される自己復元特性を有するコーティング層と、これを含むフィルムを提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダー；2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物；UV開始剤；およびシリカナノ粒子を含み、

前記バインダーは、3官能以上のウレタン結合を有し、前記ウレタン結合を介してポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されており、

各ウレタン結合に結合されたポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物のうち少なくとも2種は、互いに異なる繰り返し数を有するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物を提供する。

20

【0010】

本発明はまた、ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーと、2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物の(メタ)アクリレート基とが互いに結合して架橋構造を形成しているバインダー層；および前記バインダー層の架橋構造内に分散しているシリカナノ粒子を含み、前記バインダー層は、約5mol/kg~10mol/kgの架橋密度を有する自己復元特性を有するコーティング層を提供する。

30

【0011】

また、本発明は、前記自己復元特性を有するコーティング層を含む自己復元特性を有するフィルムを提供する。

【0012】

このようなフィルムは、前記コーティング層を支持する基材層をさらに含み、前記基材層の下部に形成された印刷層と、前記印刷層の下部に形成された接着層とをさらに含むことができ、このような形態で各種成形品の外装に付着できる。

【0013】

そこで、本発明はまた、前記フィルムが付着している成形品を提供する。

【0014】

以下、発明の実施形態に係る自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物、コーティング層およびフィルムなどについてより具体的に説明する。

40

【0015】

発明の一実施形態によれば、発明は、ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダー；2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物；UV開始剤；およびシリカナノ粒子を含み、

【0016】

前記バインダーは、3官能以上のウレタン結合を有し、前記ウレタン結合を介してポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されており、

50

【0017】

各ウレタン結合に結合されたポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物のうちの少なくとも2種は、互いに異なる繰り返し数を有するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物が提供される。

【0018】

このような一実施形態のコーティング層形成用組成物は、ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダー、2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物、およびシリカナノ粒子などを含むものであって、前記ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーおよび多官能(メタ)アクリレート系化合物がUV照射によって硬化してバインダー層を形成する一方、このように硬化したバインダー層にシリカナノ粒子が分散して自己復元特性を有するコーティング層を形成するものである。

10

【0019】

このような一実施形態の組成物において、前記ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーは、柔軟性が良く、前記バインダー層内における架橋構造の網間の長さを相対的に長めの水準に維持して、前記バインダー層およびこれを含むコーティング層に高水準の弾性度を発現させることができる。このような高水準の弾性度により、コーティング層上に外部の物理的刺激によってスクラッチなどの損傷が発生しても、当該損傷部が弾性によって徐々に埋められて、前記コーティング層が優れた自己復元特性を示すことができる。

20

【0020】

さらに、一実施形態の組成物に含まれるポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーは、3官能以上、例えば、3~6官能のウレタン結合を介してポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されており、各ウレタン結合に結合されたポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物のうちの少なくとも2種は、互いに異なる繰り返し数を有するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む特性を有することができる(例えば、3~6官能のウレタン結合に互いに異なる繰り返し数のポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む2~4種のポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物が結合されてもよい。)

30

【0021】

以下にさらに後述するが、このような特性を示すバインダーを用いることによって、前記一実施形態の組成物を用いて、例えば、約5mol/kg~10mol/kg、あるいは約5.5mol/kg~8.0mol/kgの架橋密度と、例えば、約10~30、あるいは約12~25のガラス転移温度(Tg)を示す自己復元特性を示すコーティング層を形成できることが確認された。これは、上述した特性を示すバインダーを用いることによって、硬化したバインダー層およびこれを含むコーティング層において、架橋構造の導入程度と、架橋構造内における網間の長さが最適化できるためと予測される。

40

【0022】

さらに、上述した架橋密度およびガラス転移温度を満足するコーティング層は、優れた自己復元特性を示すだけでなく、硬度、耐摩耗性または塗膜強度などの機械的物性にも優れたものになることが確認された。したがって、一実施形態の組成物を用いて形成される自己復元特性を有するコーティング層と、これを含むフィルムなどを冷蔵庫や洗濯機などの各種家電製品の外観や、ディスプレイ素子の画面保護、外装材(例えば、携帯電話バックカバーなど)、または各種製品の外観成形分野に非常に好ましく適用することができる。

。

以下、前記一実施形態の組成物を各構成成分ごとにより具体的に説明する。

【0023】

50

まず、前記一実施形態の組成物は、前記ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーを含む。上述のように、このようなバインダーは、3官能以上、例えば、3~6官能のウレタン結合を介してポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合された構造を有することができ、各ウレタン結合に結合されたポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物のうちの少なくとも2種は、互いに異なる繰り返し数を有するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含むことができる。

【0024】

このようなバインダーのより具体的な例としては、ポリエチレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーまたはポリプロピレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーなどが挙げられ、これらを単独で使用するか、これらの混合物を使用してもよい。より好適には、一実施形態の組成物で形成されたコーティング層の架橋密度を適切な水準に調節し、前記コーティング層の伸び率および自己復元特性などをより向上させるために、前記ポリエチレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーおよびポリプロピレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーを混合して使用することができる。

【0025】

また、前記バインダーとして、適切な弾性を示す他の公知の成分をさらに使用してもよい。例えば、2官能以上のウレタン結合を有し、前記ウレタン結合を介してポリカーボネート変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されたポリカーボネート変性2官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーを追加的に用いることによって、前記コーティング層の伸び率および自己復元特性などをさらに向上させることができる。

【0026】

このようなポリカーボネート変性2官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーは、公知の方法により、ポリカーボネート変性(メタ)アクリレート系化合物を、後述するジイソシアネート化合物とウレタン反応させて製造するか、商業的に入手して使用することができる。

【0027】

一方、上述した構造を有するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーは、例えば、3官能以上の多価イソシアネート系化合物と、互いに異なる繰り返し数でポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む2種以上のポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物とをウレタン反応させて形成される。前記ウレタン反応の結果、前記多価イソシアネート系化合物の各イソシアネート基と、ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位の末端のヒドロキシ基とがウレタン結合を形成しながら互いに連結されて、上述した構造および特性を有するバインダーが得られる。

【0028】

このようなバインダーの形成のために使用される多価イソシアネート系化合物は、ジイソシアネート化合物のオリゴマー、ジイソシアネート化合物のポリマー、ジイソシアネート化合物の環状多量体、ヘキサメチレンジイソシアネートイソシアヌレート(Hexamethylene diisocyanate isocyanurate)、イソホロンジイソシアネートイソシアヌレート(Isophorone diisocyanate isocyanurate)、トルエン2,6-ジイソシアネートイソシアヌレート、トリイソシアネート化合物、およびこれらの異性体からなる群より選択された1種以上になってもよく、その他にも多様な3官能以上の多価イソシアネート化合物を用いて、上述したバインダーを形成することができる。

【0029】

また、前記多価イソシアネート系化合物の具体的な例のうち、ジイソシアネート化合物のオリゴマー、ポリマー、環状多量体、またはイソシアヌレートは、通常の脂肪族または

10

20

30

40

50

芳香族ジイソシアネート化合物から形成され、商用化されたジイソシアネート化合物のオリゴマーなど（例えば、HDIのトリマーである愛敬化学のDN980Sなど）を入手して使用してもよい。このようなジイソシアネート化合物のより具体的な例としては、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、1,12-ドデカレンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン、2,4-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-1,3-フェニレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-1,4-フェニレンジイソシアネート、パーヒドロ-2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、パーヒドロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-スチルベンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート（TODI）、トルエン2,4-ジイソシアネート、トルエン2,6-ジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート（MDI）、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）などが挙げられる。

10

【0030】

そして、前記バインダーの形成のために使用される2種以上のポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）変性（メタ）アクリレート系化合物はそれぞれ、約200～1000、あるいは約250～800の数平均分子量を有してもよく、2～10、あるいは4～6の繰り返し数を有するポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）繰り返し単位をそれぞれ含むことができる。また、それぞれのポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）変性（メタ）アクリレート系化合物は、上述した範囲内で互いに異なる繰り返し数を有するポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）繰り返し単位を含むことができ、これにより、互いに異なる分子量を有することができる。より具体的な例において、前記ポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）変性（メタ）アクリレート系化合物として、約200～500、あるいは約200～400の数平均分子量を有し、これに相応する繰り返し数でポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）繰り返し単位を有する1種以上の第1化合物と、約400～1000、あるいは約500～800の数平均分子量を有し、これに相応する繰り返し数でポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）繰り返し単位を有する1種以上の第2化合物とをそれぞれ使用することができる。この時、前記第1および第2化合物は、互いに異なる繰り返し数でポリ（炭素数2～4のアルキレングリコール）繰り返し単位を含み、これにより、互いに異なる数平均分子量を有するものであることはすでに上述した通りである。

20

30

【0031】

したがって、硬化したバインダー層およびコーティング層内における架橋構造の導入程度と、架橋構造内における網間の長さがさらに最適化できるため、一実施形態の組成物を用いて、上述した架橋密度と、ガラス転移温度を示す自己復元特性を有するコーティング層をより効果的に形成することができる。その結果、さらに向上した自己復元特性および機械的物性を示す自己復元特性を有するコーティング層などを適切に形成することができる。

40

【0032】

一方、上述したバインダーを形成するための反応は、通常のウレタン反応条件により進行させることができる。例えば、前記ウレタン反応は、約20～100で約1時間～10時間攪拌して行われ、DBTDL（Dibutyltin dilaurate）のようなスズ等金属含有触媒の存在下で進行するとよい。

【0033】

一実施形態の自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物はまた、2官能以上、

50

より好適には、3官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物を含む。このような化合物は、上述したバインダーと共に架橋構造を形成してバインダー層をなすことができ、硬化したバインダー層およびこれを含むコーティング層の機械的物性をさらに向上させる役割を果たすことができる。

【0034】

このような多官能(メタ)アクリレート系化合物としては、2官能以上、あるいは3官能以上、例えば、3~6官能を有する多官能(メタ)アクリレート系化合物であれば特別な制限なく全て使用することができる。このような多官能(メタ)アクリレート系化合物の具体的な例としては、多官能ウレタンアクリレート、9-エチレングリコールジアクリレート(9-EGDA)、ビスフェノールAエポキシアクリレート、ポリエーテルトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ/テトラアクリレート(pentaerythritol tri/tetraacrylate; PETA)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(dipentaerythritol hexaacrylate; DPHA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(trimethylolpropane triacrylate; TMPTA)、およびヘキサメチレンジアクリレート(hexamethylene diacrylate; HDDA)からなる群より選択された1種以上が挙げられる。

【0035】

また、前記一実施形態の組成物は、UV開始剤を含むことができるが、このようなUV開始剤としては、当業界で通常使用されることが知られた化合物を特別な制限なく使用することができる。このようなUV開始剤の具体的な例としては、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、ピミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、オキシム系化合物、またはこれらの混合物が挙げられ、より具体的な例としては、ベンゾフェノン(Benzophenone)、ベンゾイルメチルベンゾエート(Benzoyl methyl benzoate)、アセトフェノン(acetophenone)、2,4-ジエチルチオキサントン(2,4-diehtyl thioxanthone)、2-クロロチオキサントン(2-chloro thioxanthone)、エチルアントラキノン(ethyl anthraquinone)、1-ヒドロキシシクロヘキシフェニルケトン(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone、市販製品としてはCiba社のIrgacure 184)、または2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propa-1-one)などが挙げられる。

【0036】

一方、一実施形態の組成物は、追加的にシリカナノ粒子を含むが、このような成分は、硬化したバインダー層内に均一に分散して、自己還元特性を示すコーティング層の機械的物性をさらに向上させる役割を果たすことができる。前記コーティング層の機械的物性を適切に向上させる一方、このコーティング層の透明性などを低下させない観点で、前記シリカナノ粒子は、約5~50nm、あるいは約10~40nmの粒径を有してもよい。

【0037】

一実施形態の組成物は、上述した各成分以外にも、これらの成分を溶解または分散させるための有機溶媒；または界面活性剤、レベリング剤、および分散安定剤からなる群より選択された1種以上の添加剤をさらに含むことができる。

【0038】

このような有機溶媒としては、コーティング組成物に使用可能と当業界で知られたものであれば特別な制限なく使用可能である。例えば、メチルイソブチルケトン(methyl isobutyl ketone)、メチルエチルケトン(methyl ethyl ketone)、ジメチルケトン(dimethyl ketone)などのケトン系有機溶媒；イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)、イソブチルアルコール(isobutyl alcohol)、またはノルマルブチルアルコール(normal butyl alcohol)などのアルコール有機溶媒；エチルア

10

20

30

40

50

セテート (ethyl acetate) またはノルマルブチルアセテート (normal butyl acetate) などのアセテート有機溶媒; エチルセルソルブ (ethyl cellosolve) またはブチルセルソルブ (butyl cellosolve) などのセルソルブ有機溶媒などを使用することができるが、前記有機溶媒が上述した例に限定されるものではない。

【0039】

そして、前記界面活性剤、レベリング剤、または分散安定剤のような添加剤としては、以前からコーティング層形成のための組成物に使用可能と知られた成分を製造または商業的に入手して特別な制限なく全て使用することができる。

【0040】

一方、上述した自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物は、前記ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーの約50~90重量%、あるいは約60~88重量%と、前記2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物の約5~45重量%、あるいは約7~30重量%と、前記シリカナノ粒子の約1~10重量%、あるいは約3~8重量%とを含むバインダー形成用組成物; および前記バインダー形成用組成物の100重量部に対して、約0.1~5重量部、あるいは約1~3重量部のUV開始剤を含むことができる。

【0041】

また、前記一実施形態の組成物は、前記バインダー形成用組成物の100重量部に対して、約0.5~10重量部の添加剤と、約10~50重量部の有機溶媒とをさらに含んでもよい。

【0042】

上述した一実施形態の組成物が上述した含有量範囲に各成分を含むことによって、すでに上述した架橋密度と、ガラス転移温度を示す自己復元特性を有するコーティング層をより効果的に形成することができる。その結果、さらに向上した自己復元特性および機械的物性を示す自己復元特性を有するコーティング層などを適切に形成することができる。

【0043】

一方、発明の他の実施形態によれば、上述した一実施形態の組成物をUV硬化して得られた自己復元特性を有するコーティング層を提供する。このような自己復元特性を有する他の実施形態のコーティング層は、ポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーと、2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物の(メタ)アクリレート基とが互いに結合して架橋構造を形成しているバインダー層; および前記バインダー層の架橋構造内に分散しているシリカナノ粒子を含み、前記バインダー層は、約5 mol/kg ~ 10 mol/kg の架橋密度を有してもよい。より好適な例において、前記バインダー層およびこれを含む他の実施形態のコーティング層は、約10~30 のガラス転移温度(Tg)を有してもよい。

【0044】

すでに上述したように、一実施形態の組成物は、特定の構造的特性(つまり、3官能以上のウレタン結合を介してポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物がそれぞれ結合されており、各ウレタン結合に結合されたポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性(メタ)アクリレート系化合物のうちの少なくとも2種は、互いに異なる繰り返し数を有するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)繰り返し単位を含む)を満足するポリ(炭素数2~4のアルキレングリコール)変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーを、他の成分と共に含む。このようなバインダーを含む一実施形態の組成物から形成された他の実施形態のコーティング層は、例えば、約5 mol/kg ~ 10 mol/kg、あるいは約5.5 mol/kg ~ 8.0 mol/kg の架橋密度と、例えば、約10~30、あるいは約12~25 のガラス転移温度(Tg)を示すことができ、このような特性の満足によって、優れた自己復元特性と共に、より向上した硬度、耐摩耗性または塗膜強度などの機械的物性を共に示すことができる。

10

20

30

40

50

【0045】

そのため、前記自己復元特性を有するコーティング層と、これを含むフィルムなどを冷蔵庫や洗濯機などの各種家電製品の外観や、携帯電話またはディスプレイ素子の画面保護、外装材（例えば、携帯電話バックカバーなど）、多様な自動車用内装材、または各種プラスチック製品のような多様な成形品の外観に非常に好ましく適用することができる。

【0046】

一方、前記他の実施形態のコーティング層には、微量の残留UV開始剤、残留有機溶媒、または添加剤などが前記バインダー層に分散した状態で追加的に存在し得る。ただし、これらの成分は、前記自己復元特性を有するコーティング層を硬化および形成する過程で、実質的に全てまたはほぼ大部分が除去される。

10

【0047】

そして、前記コーティング層は、単独でフィルム形態になってもよいが、後述する一定の基材層上にコーティングされて形成された層（layer）形態、または基材層上に積層／形成された積層フィルムの形態などになってもよい。

【0048】

一方、上述した他の実施形態のコーティング層は、各成分を混合して一実施形態の組成物を形成し、このような組成物を基材層上に塗布および乾燥し、前記乾燥した組成物をUV硬化させる方法により形成される。この時、前記コーティング層が単独でフィルム形態になる場合、前記基材層として離型フィルムなどを用いて、前記UV硬化後、コーティング層を分離してこれをフィルム形態として得ることができる。

20

【0049】

このようなコーティング層の形成方法において、各成分の混合段階では、有機化合物の混合に通常使用されることが知られた攪拌装置または混合方法などを用いて前記成分を均一に混合し、一実施形態の組成物を得ることができる。

【0050】

また、このような一実施形態の組成物を基材層上に塗布する段階では、例えば、Meyer barコーティング法、applicatorコーティング法、rollコーティング法などの通常のコーティング方法を特別な制限なく全て用いて、基材層上に組成物を塗布することができる。その後、約20～80の温度で、約1～30分間乾燥して、前記組成物に含まれている有機溶媒を実質的に全て除去することができる。

30

【0051】

そして、後のUV硬化段階では、約50～2,000mJ/cm²の光量でUV（例えば、約200～400nmの波長を有する紫外線）を照射して、前記基材層上の組成物をUV硬化させることができ、これにより、他の実施形態に係る自己復元特性を有するコーティング層を形成することができる。

【0052】

一方、発明のさらに他の実施形態によれば、上述した他の実施形態のコーティング層を含む自己復元特性を有するフィルムが提供される。すでに上述したように、このようなフィルムは、上述したコーティング層のみを含む単一層フィルムの形態になってもよいが、前記コーティング層を支持する基材層などをさらに含む積層フィルムの形態になってもよい。

40

【0053】

このようなフィルムにおいて、前記基材層は、ガラス、金属、または樹脂などの多様な材質からなってもよいが、より好適には、樹脂基材層または樹脂基材フィルムの形態になってもよい。このような樹脂基材層または樹脂基材フィルムは、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）のようなポリエステル系樹脂、PEまたはPPのようなポリオレフィン系樹脂、PMMAのようなポリ（メタ）アクリレート系樹脂、TACのようなセルロース系樹脂、ポリイミド系樹脂、またはCOCまたはCOPのような環状オレフィン系樹脂などの高分子樹脂を含むことができる。

【0054】

50

このような基材層に上述した方法で自己復元特性を有する他の実施形態のコーティング層を形成することによって（あるいはこのようなコーティング層の形成後に基材層から分離することによって）、前記さらに他の実施形態に係るフィルムが得られる。このようなフィルムは、優れた機械的物性および自己復元特性を共に示すコーティング層を含むことによって、このようなフィルムを冷蔵庫や洗濯機などの各種家電製品または加飾成形品の外観や、携帯電話またはディスプレイ素子の画面保護、外装材、多様な自動車用内装材、または各種プラスチック製品などの多様な成形品の外観に非常に好ましく適用することができる。

【0055】

このようなフィルムのより具体的な例において、前記基材層は、約50～400 μm 、あるいは約70～400 μm 、あるいは約100～300 μm の厚さを有し、前記コーティング層は、約10～100 μm 、あるいは約15～50 μm の厚さを有してもよい。したがって、前記フィルムが適切な機械的物性を示し、家電製品などの外観に好ましく付着および適用可能である。

10

【0056】

一方、上述したさらに他の実施形態のフィルムは、前記コーティング層上に形成された保護フィルム層と、コーティング層および保護フィルム層の間の粘着層とをさらに含むことができる。このような保護フィルム層は、既に離型フィルムなどとして使用可能と知られたPETフィルムなどを特別な制限なく全て使用して積層され、このような保護フィルム層を前記自己復元特性を有するコーティング層上に粘着するために、適切な粘着層が適用可能である。このような粘着層は、約5～50 μm 、あるいは約10～30 μm の厚さを有してもよい。

20

【0057】

前記さらに他の実施形態のフィルムは、このような保護フィルム層がコーティング層上に粘着された形態で、例えば、家電製品メーカーなどに供給され、家電製品の外観などに前記フィルムを適用する時、前記保護フィルム層および粘着層を除去することができる。

【0058】

付加して、このようなフィルムは、前記基材層の下部に形成された印刷層と、前記印刷層の下部に形成された接着層とをさらに含むことができ、このような形態で各種家電製品などの成形品の外装に付着できる。この時、前記印刷層には、前記家電製品などの外観を美しくするための各種文様が印刷される。

30

【0059】

上述したフィルムは、冷蔵庫や洗濯機などの各種家電製品、加飾成形品、または自動車用内装材の外観に付着して適用されたり、携帯電話またはディスプレイ素子の外装に付着して適用可能である。より具体的な例において、携帯電話またはディスプレイ素子の画面保護のための外装材（例えば、バックカバー）、または各種プラスチック製品などの多様な成形品の外装に好ましく適用可能であり、したがって、外部の刺激によってスクラッチなどの損傷が発生しても自ら復元する優れた自己復元特性を示す一方、優れた機械的物性を示し、前記各種家電製品、ディスプレイ素子、自動車用内装材、または携帯電話などの各種成形品の外装を適切に保護する役割を果たすことができる。

40

【発明の効果】

【0060】

本発明によれば、優れた自己復元特性と共に、より向上した硬度、耐摩耗性または塗膜強度などの機械的物性を共に示す自己復元特性を有するコーティング層およびこれを含むフィルムなどが提供される。

【0061】

したがって、このようなコーティング層と、これを含むフィルムなどを冷蔵庫や洗濯機などの各種家電製品または加飾成形品の外観や、携帯電話またはディスプレイ素子の画面保護、または自動車用内装材などの各種成形品の外観に非常に好ましく適用することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】製造例1において、ポリエチレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーの製造のためのウレタン反応を進行させる前と、進行させた後のFT-IRスペクトルを比較して示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0063】

発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例によって限定されるものではない。

【0064】

製造例1：ポリエチレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーの製造

HDI系トリマーである愛敬化学のDN980Sを3官能以上の多価イソシアネート系化合物として用い、ポリエチレングリコール変性(メタ)アクリレート系化合物として、互いに異なる繰り返し数のポリエチレングリコール繰り返し単位を含み、互いに異なる数平均分子量を有するポリエチレングリコールモノアクリレート($M_n = 300$)と、ポリエチレングリコールモノアクリレート($M_n = 500$)とをそれぞれ使用した。

【0065】

このような多価イソシアネート系化合物の40g、ポリエチレングリコールモノアクリレート($M_n = 300$)の30g、ポリエチレングリコールモノアクリレート($M_n = 500$)の30gを、DBTDL(Dibutyl tin dilaurate)0.1gおよびメチルエチルケトン(methyl ethyl ketone)200gと共に混合し、60℃で約5時間攪拌してウレタン反応を進行させた。

【0066】

このようなウレタン反応の終了によって、製造例1のポリエチレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーを製造した。前記ウレタン反応の進行の有無およびバインダーの生成は、FT-IRを通して確認した。参照として、前記ウレタン反応前後のFT-IRスペクトルを、図1に示した。図1を参照すれば、約 2268.5 cm^{-1} の位置に現れるイソシアネート基(-NCO)由来のピークが無くなるのを確認して、前記ウレタン反応の進行の有無およびバインダーの生成が確認できる。

【0067】

製造例2：ポリプロピレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーの製造

HDI系トリマーである愛敬化学のDN980Sを3官能以上の多価イソシアネート系化合物として用い、ポリプロピレングリコール変性(メタ)アクリレート系化合物として、互いに異なる繰り返し数のポリプロピレングリコール繰り返し単位を含み、互いに異なる数平均分子量を有するポリプロピレングリコールモノアクリレート($M_n = 400$)と、ポリプロピレングリコールモノアクリレート($M_n = 600$)とをそれぞれ使用した。

【0068】

このような多価イソシアネート系化合物の40g、ポリプロピレングリコールモノアクリレート($M_n = 400$)の40g、ポリプロピレングリコールモノアクリレート($M_n = 600$)の40gを、DBTDL(Dibutyl tin dilaurate)0.15gおよびメチルエチルケトン(methyl ethyl ketone)300gと共に混合し、60℃で約5時間攪拌してウレタン反応を進行させた。

【0069】

このようなウレタン反応の終了によって、製造例2のポリプロピレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダーを製造した。前記ウレタン反応の進行の有無およびバインダーの生成は、製造例1と同様に、FT-IRを通して、約 2268.5 cm^{-1} の位置に現れるイソシアネート基(-NCO)由来のピークが無くなるか否かにより確認した。

10

20

30

40

50

【0070】

比較製造例1：ポリエチレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダーの製造

製造例1において、ポリエチレングリコールモノアクリレート（ $M_n = 300$ ）を使用せず、ポリエチレングリコールモノアクリレート（ $M_n = 500$ ）の60gのみを用いたことを除けば、製造例1と同様の方法でポリエチレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダーを製造した。前記ウレタン反応の進行の有無およびバインダーの生成は、FT-IRを通して確認した。

【0071】

比較製造例2：ポリエチレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダーの製造

製造例1において、HDI系トリマーである愛敬化学のDN980Sの代わりに2官能を有するHDI（ジソシアネート化合物）を用いたことを除けば、製造例1と同様の方法でポリエチレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダーを製造した。前記ウレタン反応の進行の有無およびバインダーの生成は、FT-IRを通して確認した。

【0072】

実施例1および2：自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物の製造

製造例1で得られたポリエチレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダー、2官能以上の多官能（メタ）アクリレート系化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート（*pentaerythritol triacrylate*; PETA）、および30nmの粒径を有するシリカナノ粒子を下記表1に記載された含有量で混合して、バインダー形成用組成物を形成した。

【0073】

前記バインダー形成用組成物の100重量部に対して、UV開始剤（Irgacure 184）の2重量部、レベリング剤1重量部、およびメチルエチルケトン35重量部を混合して、実施例1および2の組成物を製造した。

【0074】

実施例3：自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物の製造

製造例2で得られたポリプロピレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダー、2官能以上の多官能（メタ）アクリレート系化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート（*pentaerythritol triacrylate*; PETA）、および30nmの粒径を有するシリカナノ粒子を下記表1に記載された含有量で混合して、バインダー形成用組成物を形成した。

【0075】

前記バインダー形成用組成物の100重量部に対して、UV開始剤（Irgacure 184）の2重量部、レベリング剤1重量部、およびメチルエチルケトン35重量部を混合して、実施例3の組成物を製造した。

【0076】

実施例4：自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物の製造

製造例1および2でそれぞれ得られたポリエチレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダーおよびポリプロピレングリコール変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート系バインダー、2官能以上の多官能（メタ）アクリレート系化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート（*pentaerythritol triacrylate*; PETA）、および30nmの粒径を有するシリカナノ粒子を下記表1に記載された含有量で混合して、バインダー形成用組成物を形成した。

【0077】

前記バインダー形成用組成物の100重量部に対して、UV開始剤（Irgacure 184）の2重量部、レベリング剤1重量部、およびメチルエチルケトン35重量部を混合して、実施例4の組成物を製造した。

10

20

30

40

50

【0078】

実施例5：自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物の製造

製造例1で得られたポリエチレングリコール変性多官能ウレタン(メタ)アクリレート系バインダー、2官能以上の多官能(メタ)アクリレート系化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(dipentaerythritol hexa-acrylate; DPHA)、および30nmの粒径を有するシリカナノ粒子を下記表1に記載された含有量で混合して、バインダー形成用組成物を形成した。

【0079】

前記バインダー形成用組成物の100重量部に対して、UV開始剤(Irgacure 184)の2重量部、レベリング剤1重量部、およびメチルエチルケトン35重量部を混合して、実施例5の組成物を製造した。

10

【0080】

比較例1および2：自己復元特性を有するコーティング層形成用組成物の製造

実施例1において、製造例1のバインダーの代わりに比較製造例1および2のバインダーを用いたことを除けば、実施例1と同様の方法で比較例1および2のバインダーをそれぞれ製造した。

【0081】

【表1】

実施例1～5、比較例1および2の具体的な組成

	バインダーの種類	バインダーの含有量(重量%;バインダー形成用組成物中の含有量)	PETA含有量(重量%;バインダー形成用組成物中の含有量)	DPHA含有量(重量%;バインダー形成用組成物中の含有量)	シリカナノ粒子の含有量(重量%;バインダー形成用組成物中の含有量)
実施例1	製造例1	85	10		5
実施例2	製造例1	75	20		5
実施例3	製造例2	75	20		5
実施例4	製造例1+製造例2	35+35	25		5
実施例5	製造例1	75		20	5
比較例1	比較製造例1	85	10		5
比較例2	比較製造例2	85	10		5

20

30

【0082】

試験例：コーティング層およびフィルムの形成と、物性評価

実施例1～5と、比較例1および2で得られた組成物をそれぞれPETフィルムにmeyer bar 40回でコーティングした後、60のオープンで2分間乾燥し、100mJ/cm²の紫外線を照射して、自己復元特性を有するコーティング層と、フィルムをそれぞれ形成した。

40

【0083】

このようなコーティング層の物性を次の方法で測定および評価した。

【0084】

1. 架橋密度：前記コーティング層をswellingさせて、Flory-Rehner equationにより測定および評価した。より具体的には、コーティング層サンプル(サンプル規格：横2cm、縦7cm、厚さ100μm)の初期質量(Mi)を測定した後、当該サンプルを50mLトルエン溶媒に168時間浸漬した後、取り出して、swellingされたサンプルの最終質量(Mf)を測定した。このような初期および

50

最終質量から、 $M = M_f - M_i$ の式から質量変化分を算出した。このような質量変化分（ M ）からコーティング層サンプルの swelling された体積変化の百分率を計算し、Flory - Rehner equation に算出された値を導入して、最終的に架橋密度を計算した。

【0085】

2. Tg: DSC を用いてコーティング層のガラス転移温度を測定した。

【0086】

3. 自己復元特性: コーティング層の表面を 750 g の荷重を有する銅ブラシで 30 回往復して擦った後、スクラッチが常温で復元される時間を肉眼で確認および測定した。

【0087】

4. 鉛筆硬度: 500 g の荷重で JIS K5400 に準じてコーティング層の鉛筆硬度を測定した。

【0088】

5. 耐スクラッチ特性の測定: steel wool (#0000) に一定の荷重をかけて 10 回往復で擦った後、コーティング層の表面にスクラッチ発生の有無を肉眼で観察した。荷重を増加させながら繰り返し測定して、スクラッチが発生する直前の最大荷重で耐スクラッチ特性を評価した。

【0089】

以上で測定された物性評価の結果を、下記表 2 にまとめて示した。

【0090】

【表 2】

実施例 1～3、比較例 1 および 2 の物性評価の結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
架橋密度 (mol/kg)	5.55	5.96	6.62	6.23	9.10	3.25	1.20
Tg(°C)	13	17	23	21	35	10	-10
自己復元特性	<1 秒	75 秒	10 秒	15 秒	120 秒	復元されず	復元されず
鉛筆硬度	B	HB	HB	HB	HB	2B	2B
耐スクラッチ特性	200g OK	300g OK	300g OK	300g OK	300g OK	100g OK	50g OK

【0091】

前記表 2 を参照すれば、所定の架橋密度および Tg の範囲を満足する実施例 1～5 のコーティング層は、優れた自己復元特性を示しながらも、硬度および耐スクラッチ性などの機械的物性にも優れていることが確認された。これに対し、比較例 1 および 2 のコーティング層は、自己復元特性を示さないだけでなく、硬度および耐スクラッチ性などの機械的物性にも劣ることが確認された。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 7/61 (2018.01) C 0 9 D 7/61

- (72)発明者 キム、ヒエ ミン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
- (72)発明者 ユー、エウン サン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
- (72)発明者 キム、ヨウン スク
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開2014 - 111744 (JP, A)
特開2014 - 101444 (JP, A)
特開2011 - 219660 (JP, A)
中国特許出願公開第103804629 (CN, A)
国際公開第2014 / 103716 (WO, A1)
国際公開第2014 / 156814 (WO, A1)
特開2012 - 180487 (JP, A)
特開2013 - 184988 (JP, A)
国際公開第2014 / 156813 (WO, A1)
特開平01 - 164437 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 9 D 1 7 5 / 1 4
C 0 9 D 1 7 5 / 0 8
C 0 9 D 4 / 0 2
C 0 9 D 7 / 6 1