



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0131320
 (43) 공개일자 2013년12월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/16 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7008523
 (22) 출원일자(국제) 2010년09월07일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년04월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/047974
 (87) 국제공개번호 WO 2012/033483
 국제공개일자 2012년03월15일

- (71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
 수와 도시히로
 일본 158-8583 도쿄 세타가야 다마가와다이 2-쵸
 메 33,1
 하따나까 히데유끼
 일본 158-8583 도쿄 세타가야 다마가와다이 2-쵸
 메 33,1
- (74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 경화성 수지 조성물 및 그것을 사용하여 제조된 다층 라미네이트

(57) 요 약

다층 라미네이트는 기재 및 수지 층을 포함한다. 기재는 적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는다. 수지 층은 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 형성되고, 경화성 수지 조성물의 중합 생성물을 포함한다. 경화성 수지 조성물은 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 분자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트 및 광개시제를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재; 및
아크릴 마모방지 코팅 층 상에 형성된 수지 층을 포함하며, 여기서
수지 층은

- (i) 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트;
- (ii) 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴레이트;
- (iii) 분자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트; 및
- (iv) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물의 중합 생성물을 포함하는 다층 라미네이트.

청구항 2

제1항에 있어서, 수지 층은 (v) 충전제로서 실리카 나노입자를 추가로 포함하는 다층 라미네이트.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 기재는 (메트)아크릴 수지 층 및/또는 폴리카르보네이트 층을 포함하는 다층 라미네이트.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아이소시아네이트 (iii)은 바이우레트 폴리아이소시아네이트인 다층 라미네이트.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (i)과 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴레이트는 동일한 분자인 다층 라미네이트.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 수지 조성물의 중합 생성물을 포함하는 수지 층은 경화성 수지 조성물의 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 방사선 경화 및 열 경화를 수행함으로써 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 형성되는 다층 라미네이트.

청구항 7

적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재를 제조하는 단계;

(i) 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, (ii) 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트, (iii) 분자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트, 및 (iv) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물을 제조하는 단계; 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 경화성 수지 조성을 적용하는 단계;

경화성 수지 조성을 방사선 경화시키는 단계; 및

경화성 수지 조성을 열 경화시키는 단계를 포함하는 다층 라미네이트의 제조 방법.

청구항 8

적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재를 제조하는 단계;

(i) 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, (ii) 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트, (iii) 분자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아

이소시아네이트, (iv) 충전제로서의 실리카 나노입자, 및 (v) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물을 제조하는 단계;

아크릴 마모방지 코팅 층 상에 경화성 수지 조성물을 적용하는 단계;

경화성 수지 조성물을 방사선 경화시키는 단계; 및

경화성 수지 조성물을 열 경화시키는 단계를 포함하는 다층 라미네이트의 제조 방법.

청구항 9

(i) 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트;

(ii) 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트;

(iii) 분자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트; 및

(iv) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, (v) 충전제로서 실리카 나노입자를 추가로 포함하는 경화성 수지 조성물.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 폴리아이소시아네이트 (iii)은 바이우레트 폴리아이소시아네이트인 경화성 수지 조성물.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트

(i)과 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트 (ii)는 동일한 분자인 경화성 수지 조성물.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 마모방지 코팅 층을 갖는 기재(substrate) 상으로의 탁월한 접착력을 나타내는 경화성 수지 조성물 및 그것을 사용하여 제조된 다층 라미네이트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

메틸 메타크릴레이트 (MMA)로 주로 구성된 (메트)아크릴 수지 시트는 탁월한 투명도(clarity), 내후성 (weathering resistance) 및 기계적 강도를 가지며, 용이하게 가공될 수 있다. 따라서, 이들은 광학 제품, 조명 장치(lighting fixture), 간판(signboard), 및 건축 재료와 같은 다양한 분야에서 사용된다. 특히 이들의 잘 균형잡힌 광학 성능을 고려할 때, 이들 (메트)아크릴 수지 시트는 휴대폰, 휴대용 게임 시스템 등을 위한 보호 스크린 커버로서 특히 사용된다. 반면에, (메트)아크릴 수지는 충분한 내마모성 및 표면 경도가 부족하며, 따라서 (메트)아크릴 수지 시트는 보호 커버로서 사용될 때 일반적으로 표면 상에 마모방지 코팅 층이 구비되어 있다. 종래에 널리 사용되어 온 마모방지 코팅 층의 한 예는 아크릴 마모방지 코팅 층이며, 이는 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합성 조성물이 열 경화 또는 방사선 경화에 의해 경화된다.

[0003]

한편, 종래에는, 인쇄 층을 충전시키기 위한 UV-경화성 수지가 일반적으로 투명 수지 시트의 후면 상에 또는 다시 말해서 접착 시트(PSA 시트)가 접착되는 면 상에 형성되어 왔다. 그러나, 최근에, 요철(asperity) 등이 투명 수지 시트의 최외측 표면 상에 형성되고 있다.

[0004]

일본 특허 출원 공개 제2004-010728호는 "아이소시아네이트 화합물, 하이드록실 기 개질된 폴리오가노실록산, 및 하이드록실 기-함유 다작용성 (메트)아크릴레이트 화합물을 반응시킴으로써 얻어진 UV-경화성 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 광개시제를 포함하는, 탁월한 내마모성을 갖고 베이스 재료에 대한 탁월한 접착성을 갖는 경화된 코팅을 형성할 수 있는 UV-경화성 조성물"을 기술하고 있다.

[0005] 일본 특허 출원 공개 제2009-214546호는 "투명 수지 시트의 상부에 3차원의 경화된 수지 층을 라미네이팅함으로써 형성된 미세 장식 패턴을 갖는 수지 시트"를 기술하고 있다.

발명의 내용

[0006] 마모방지 코팅 층의 상부에 접착된 수지 층이 추가로 제공된 다층 라미네이트 및 마모방지 코팅 층 상으로의 탁월한 접착성을 갖는 경화성 수지 조성물, 바람직하게는 마모방지 코팅 층 상의 토포그래피(topography)를 충전시키는 능력을 갖는 경화성 수지 조성물, 또는 바람직하게는 마모방지 코팅 층의 최외측 표면 층 상에 3차원의 미세 구조체를 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물이 필요하다.

[0007] 본 발명의 일 태양에 따르면, 적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재 및 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 형성된 수지 층을 포함하는 다층 라미네이트가 제공되며, 여기서 수지 층은 (i) 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트; (ii) 문자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴레이트; (iii) 문자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트; 및 (iv) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물의 중합 생성물을 포함한다.

[0008] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 수지 층이 (v) 실리카 나노입자 (충전제)를 추가로 포함하는 다층 라미네이트가 제공된다.

[0009] 추가적으로, 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 다층 라미네이트의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은 적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재를 제조하는 단계; (i) 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, (ii) 문자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트, (iii) 문자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트, 및 (iv) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물을 제조하는 단계; 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 경화성 수지 조성물을 적용하는 단계; 경화성 수지 조성물을 방사선 경화시키는 단계; 및 경화성 수지 조성물을 열 경화시키는 단계를 포함한다.

[0010] 추가적으로, 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 다층 라미네이트의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은 적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재를 제조하는 단계; (i) 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, (ii) 문자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트, (iii) 문자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트, (iv) 실리카 나노입자 (충전제), 및 (v) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물을 제조하는 단계; 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 경화성 수지 조성물을 적용하는 단계; 경화성 수지 조성물을 방사선 경화시키는 단계; 및 경화성 수지 조성물을 열 경화시키는 단계를 포함한다.

[0011] 추가적으로, 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, (i) 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, (ii) 문자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트, (iii) 문자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트, 및 (iv) 광개시제를 포함하는 경화성 수지 조성물이 제공된다.

[0012] 추가적으로, 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, (v) 실리카 나노입자 (충전제)를 추가로 포함하는 경화성 수지 조성물이 제공된다.

[0013] 본 발명의 다층 라미네이트는 아크릴 마모방지 코팅 층과 수지 층 사이의 탁월한 접착성을 갖는다. 따라서, 수지 층은 굽힘(bending) 또는 기계가공(machining) 시에 기재로부터 쉽게 분리되거나 손상되게 되지 않을 것이다. 추가적으로, 수지 층을 비교적 두껍게 (즉, 약 10 내지 100 μm 로) 제조하는 것이 가능하다. 따라서, 다층 라미네이트는 충전된 기재 상에 토포그래피를 갖는 (예를 들어, 약 1 내지 50 μm 의 높이를 갖는) 표면 또는 기재 상에 3차원의 미세 구조체를 갖는 표면을 가질 것이다.

[0014] 추가적으로, 본 발명의 다층 라미네이트가 실리카 나노입자 (충전제)를 함유할 때, 이는 수지 층의 충분한 표면 내금속성이 얻어질 수 있기 때문에 탁월한 표면 경도를 갖는 구조용 재료 층으로서 추가로 사용될 수 있다.

[0015] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 사용함으로써, 아크릴 마모방지 코팅 층에 대한 탁월한 접착성을 갖는 수지 층이 형성될 수 있다. 더욱이, 실리카 나노입자 (충전제)가 포함될 때, 동시에 충분한 표면 경도를 갖는 수지 층이 형성될 수 있다. 추가적으로, 이 경화성 수지 조성물을 사용함으로써, 필름 기재 상의 고르지 않은 미세 표면이 충전될 수 있거나 또는 3차원의 미세 구조체가 기재 상에 형성될 수 있다.

[0016] 상기 설명이 본 발명의 모든 실시 형태 및 이득을 개시하는 것으로 해석되어서는 안 된다는 것을 알아야 한다.

도면의 간단한 설명

[0017] <도 1>

도 1은 본 발명의 일 태양의 다층 라미네이트의 단면도.

<도 2>

도 2는 화상 표시 장치 또는 광학 부재를 위한 보호 필름으로서 사용하기 위한, 본 발명의 일 태양에 따른 다층 라미네이트, 화상 표시 장치 또는 광학 부재, 및 이들 사이의 접착제 층을 나타내고 있는 간략화된 단면도.

<도 3>

도 3은 반사방지 특징부(feature)를 갖고 표면 상에 3차원 미세 구조체가 제공된 수지 층을 나타내고 있는 본 발명의 일 태양의 다층 라미네이트의 단면도.

<도 4>

도 4는 장식 목적으로 수지 층의 표면 상에 형성된 미세 홈부(groove)를 나타내고 있는 본 발명의 일 태양의 다층 라미네이트의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 대표적인 실시 형태의 예시를 목적으로 하는 상세한 설명이 이하에서 주어지지만, 이를 실시 형태는 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0019] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴", "(메트)아크릴레이트" 및 "(메트)아크릴로일"은 각각 아크릴 및 메타크릴, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 아크릴로일 및 메타크릴로일을 포함한다.

[0020] 본 발명의 다층 라미네이트는 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재 및 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 제공된 수지 층을 포함한다. 수지 층이 아크릴 마모방지 코팅 층에 접착되기 때문에, 수지 층은 굽힘 또는 기계가공 시에 기재로부터 쉽게 박리되거나 분리되지 않을 것이다. 더욱이, 다층 라미네이트 내에 실리카 나노입자 (충전제)를 포함함으로써 다층 라미네이트는 만족스러운 표면 경도를 가지게 된다.

[0021] 기재는 필름, 시트, 패널, 또는 다른 성형 제품과 같은 임의의 형상의 것일 수 있다. 기재는, 아크릴 마모방지 코팅 층이 일 표면 상에 제공될 수 있는 재료로부터 제조되며, 이의 예에는 (메트)아크릴 수지(예를 들어, 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)), 폴리카르보네이트, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌), 유리, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합이 포함된다. 탁월한 경도 및/또는 강도를 갖는 다층 라미네이트를 위한 기재, 예를 들어 (메트)아크릴 수지, 폴리카르보네이트, 유리, 세라믹 또는 금속이 바람직하다. 투명도가 필요한 응용에 있어서는, (메트)아크릴 수지, 폴리카르보네이트, 또는 유리가 특히 바람직하다. 기재 그 자체는 하나 이상의 층들로부터 형성된 구조물(예를 들어, 라미네이트 시트)일 수 있으며, 그러한 층들의 예에는 (메트)아크릴 수지 층, 폴리카르보네이트 층 등이 포함된다. 기재로서 폴리카르보네이트 필름 또는 시트를 사용할 때, 경도를 증가시키기 위하여 한쪽 면 또는 양쪽 면 상에 (메트)아크릴 수지 층을 제공하는 것이 유익하다.

[0022] 기재의 표면 상에 제공된 아크릴 마모방지 코팅 층은 주 성분으로서의 다작용성 (메트)아크릴레이트 및 광개시제 또는 열개시제; 다른 중합성 단량체, 예를 들어 규소 개질된 아크릴레이트; 희석 단량체; 무기 성분, 예를 들어 실리카 젤, 안료, 금속 산화물 등; 및 필요에 따라 첨가될 수 있는 다른 첨가제를 갖는 중합성 조성물로부터 형성된 층이다. 종래에 사용된 아크릴 마모방지 코팅 층의 두께는 약 1 μm 이상 또는 약 5 μm 이상이고 약 30 μm 이하 또는 10 μm 이하이다. 아크릴 마모방지 코팅 층은, 예를 들어 기재에 중합성 조성물을 적용하고, 이어서 열 또는 방사선을 가하여 중합성 조성물을 경화시킴으로써 형성된다. 기재가 필름, 시트, 패널 등인 경우에, 아크릴 마모방지 코팅 층은 기재의 단지 한쪽 면 상에 또는 양쪽 면 상에 제공될 수 있다. 아크릴 마모방지 코팅 층이 기재의 양쪽 면 상에 제공될 때, 마모방지 코팅 층의 재료 및/또는 두께는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0023] 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 그러한 구매가능한 기재의 예에는 (메트)아크릴 수지 기재, 예를 들어 아크릴라이트(ACRYLITE)(등록상표) MR-200 (미츠비시 레이온 컴퍼니, 리미티드(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)에 의해

제조), 스미펙스(SUMIPEX)(등록상표) E MR (스미토모 케미칼 컴퍼니, 리미티드(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)에 의해 제조), 스미엘렉(SUMIELEC)(등록상표) II (스미토모 케미칼 컴퍼니, 리미티드에 의해 제조), 델라글라스(Delaglas)TM HAS (아사이 카세이 코포레이션(Asahi Kasei Corporation)) 등; 및 폴리카르보네이트/(메트)아크릴 수지 복합체 플레이트(composite plate), 예를 들어 스미엘렉(등록상표) CW06 (스미토모 케미칼 컴퍼니, 리미티드에 의해 제조) 등이 포함된다.

[0024] 수지 층은 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 제공되고 경화성 수지 조성물의 중합 생성물에 의해 형성된다. 경화성 수지 조성물은 하기 성분들을 포함한다: (i) 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트; (ii) 문자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴레이트; (iii) 문자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트; 및 (iv) 광개시제. 더욱이, 필요에 따라, 수지 층의 경화성 수지 조성물의 중합 생성물은 실리카 나노입자 (충전제)를 포함할 수 있다.

[0025] (i) 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트의 (메트)아크릴로일 부분은 방사선 경화 및/또는 열 경화 - 방사선 경화가 바람직함 - 시에 성분 (ii)의 (메트)아크릴레이트 및 다른 중합성 성분들과 중합하여 중합체 사슬을 형성한다. 하이드록실 기는 열 경화 시에 아이소시아네이트 기와 반응하여 우레탄 결합을 형성한다. 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트의 예에는, 예를 들어 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트 등; 다이올 화합물, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 네오펜틸 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 등과 카르복실 기-함유 불포화 단량체, 예컨대 (메트)아크릴산 등의 에스테르화 반응으로부터 얻어진 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트; 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 산, 예컨대 아세트산, 프로피온산, p-tert-부틸 벤조산, 지방산 등 또는 모노아민, 예컨대 알킬아민 등과 반응시킴으로써 얻어진 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트; 비스 (아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸 아이소시아누레이트; 및 이들의 조합이 포함된다. 상기 언급된 (메트)아크릴레이트 중, 작은 문자량을 갖는 것들은 또한 동시에 희석제로서 기능할 수 있다. 특히, 비스 (아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸 아이소시아누레이트가 유리하게는 사용될 수 있는데, 그 이유는 이는 경화 수축을 거의 나타내지 않으며 탁월한 접착성을 나타내기 때문이다.

[0026] (ii) 문자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴레이트는 방사선 경화 및/또는 열 경화 - 방사선 경화가 바람직함 - 시에 중합하여 중합체 사슬 내에 가교결합된 부분을 형성하며, 이는 수지 층의 특성, 예컨대 표면 경도, 강도, 필름/막 성형성 등에 관련된다. 이 (메트)아크릴레이트의 예에는, 예를 들어 이작용성 아크릴레이트, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 프로폭실화 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 1,10-데칸다이올 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트, 에톡실화 2-메틸-1,3-프로판다이올 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시 프로필 아크릴레이트, 프로폭실화 에톡실화 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 1,9-노난다이올 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸 아이소시아누레이트 등; 이작용성 메타크릴레이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 1,3-부탄다이올 다이메타크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이메타크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이메타크릴레이트, 1,9-노난다이올 다이메타크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄다이올 다이메타크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 다이메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이사이클로데칸 다이메틸올 다이메타크릴레이트, 에톡실화 폴리프로필렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 글리세린 다이메타크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이메타크릴레이트 등; 삼작용성 아크릴레이트, 예컨대 에톡실화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 프로폭실화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 트리스(아크릴로일옥시에틸) 아이소시아누레이트 등; 삼작용성 메타크릴레이트, 예컨대 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트, 에톡실화 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트 등; 4개 이상의 아크릴로일 기를 갖는 아크릴레이트, 예컨대 에톡실화 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 다이(트라이메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 프로폭실화 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 다이웬타에리트리톨 헥사아크릴레이트 등이 포함된다. 상기 언급된 (메트)아크릴레이트 중, 낮은 수축률 및 고리구조를 갖는 것들이 특히 유용한데, 그 이유는 이들이 수지 층의 접착성 및/또는 강도를 증가시키는 역할을 하기 때문이다. 그러한 (메트)아크릴레이트의 예에는, 예를 들어 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸 아이소시아누레이트, 트리스(아크릴로일옥시에틸) 아이소시아누레이트, 트라이사이클로데칸 다이메틸올 다이(메트)

아크릴레이트 등이 포함된다.

[0027] 추가적으로, (i) (메트)아크릴레이트 성분 및 (ii) (메트)아크릴레이트 성분은 동일한 분자일 수 있다. 구체적으로, 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기 및 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴레이트가 성분 (i) 및 성분 (ii)로서 사용될 수 있다. 그러한 (메트)아크릴레이트의 예에는, 예를 들어 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 화합물, 예컨대 트라이메틸프로판 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에탄 (메트)아크릴레이트, 글리세린 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필 (메트)아크릴레이트, 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸 아이소시아누레이트 등; 3개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 화합물, 예컨대 테트라메틸올메탄 트라이(메트)아크릴레이트 등; 4개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 화합물, 예컨대 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등이 포함된다.

[0028] (iii) 분자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트의 분자 내의 아이소시아네이트기는 열 경화시에 또는 시간 경과에 따라 성분 (i)의 하이드록실 기와 반응하여 우레탄 결합을 형성한다. 추가적으로, 아이소시아네이트기는 삼량화된 아이소시아누레이트 결합을 형성할 수 있다. 임의의 이론에 의해 구애되고자 함은 없지만, 성분 (iii)의 아이소시아네이트기가 아크릴 마모방지 코팅 층의 표면 상에 존재할 수 있는 작용기(즉, 하이드록실 기, 카르복실산 기 등)와 또한 반응하여 마모방지 코팅 층에 대한 수지 층의 접착성을 개선할 것임을 생각할 수 있다.

[0029] 그러한 폴리아이소시아네이트의 예에는, 예를 들어 지방족, 지환족, 또는 방향족 폴리아이소시아네이트 화합물과 같은 우레탄 화합물에서의 원료로서 사용하기 위한 공지된 폴리아이소시아네이트 화합물이 포함된다. 광학응용에 사용될 때에는, 지방족 또는 지환족 폴리아이소시아네이트가 특히 유용하다.

[0030] 지방족 폴리아이소시아네이트 화합물은 일반적으로 1 내지 20개 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소 기를 포함한다. 포화 탄화수소기는 1개, 2개, 또는 그 초과의 치환체로 치환될 수 있다. 그러한 치환체의 예에는, 예를 들어 아이소포론, 사이클로헥산 등으로부터 유도된 1개 이상을 갖는 기가 포함된다. 지방족 폴리아이소시아네이트 화합물의 구체적인 예에는 1,4,8-트라이아이소시아나토옥탄, 1,6,11-트라이아이소시아나토운데칸, 1,8-다이아이소시아나토-4-아이소시아나토메틸옥탄, 1,3,6-트라이아이소시아나토헥산, 2,5,7-트라이메틸-1,8-다이아이소시아나토-5-아이소시아나토메틸옥탄 등이 포함된다.

[0031] 지환족 폴리아이소시아네이트 화합물은 일반적으로 3 내지 20개 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지환족 탄화수소 기를 포함한다. 둘 이상의 지환족 탄화수소 기가 존재할 수 있고 융합 고리가 형성될 수 있거나, 또는 둘 이상의 지환족 탄화수소 기가 존재할 수 있고 메틸렌 기를 통해 함께 결합될 수 있다. 지환족 탄화수소기는 1개, 2개, 또는 그 초과의 치환체로 치환될 수 있다. 그러한 치환체의 예에는 4 내지 12개 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 등이 포함된다. 지환족 폴리아이소시아네이트 화합물의 구체적인 예에는 1,3,5-트라이아이소시아나토사이클로헥산, 1,3,5-트리스(아이소시아나토메틸)사이클로헥산, 2-(3-아이소시아나토프로필)-2,5-다이(아이소시아나토메틸)바이사이클로[2.2.1] 헵탄, 2-(3-아이소시아나토프로필)-2,6-다이(아이소시아나토메틸)바이사이클로[2.2.1] 헵탄, 5-(2-아이소시아나토에틸)-2-(아이소시아나토메틸)-3-(3-(아이소시아나토프로필)바이사이클로[2.2.1] 헵탄, 6-(2-아이소시아나토에틸)-2-(아이소시아나토메틸)-3-(3-아이소시아나토프로필)바이사이클로[2.2.1] 헵탄, 5-(2-아이소시아나토에틸)-2-(아이소시아나토메틸)-2-(3-아이소시아나토프로필)바이사이클로[2.2.1] 헵탄, 6-(2-아이소시아나토에틸)-2-(아이소시아나토메틸)-2-(3-아이소시아나토프로필)바이사이클로[2.2.1] 헵탄 등이 포함된다.

[0032] 방향족 폴리아이소시아네이트 화합물의 방향족 고리는 일반적으로 벤젠 또는 나프탈렌이다. 둘 이상의 방향족 고리가 존재할 수 있으며, 이러한 경우에, 방향족 고리들은 2 내지 20개 또는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 등을 통해 결합되거나 공유 결합될 수 있다. 방향족 고리는 1개, 2개, 또는 그 초과의 치환체로 치환될 수 있다. 그러한 치환체의 예에는, 예를 들어 2 내지 20개 또는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 등이 포함된다. 방향족 폴리아이소시아네이트 화합물의 구체적인 예에는 트라이페닐메탄-4,4',4'-트라이아이소시아네이트, 1,3,5-트라이아이소시아나토벤젠, 2,4,6-트라이아이소시아나토톨루엔, 4,4'-다이페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이아이소시아네이트, 1,3,5-트라이아이소시아나토메틸벤젠 등이 포함된다.

[0033] 추가적으로, 지방족, 지환족, 또는 방향족 다이아이소시아네이트 화합물, 및 상기 언급된 지방족, 지환족, 또는 방향족 폴리아이소시아네이트 화합물의 변형물(variant), 예를 들어 바이우레트, 아이소시아누레이트, 폴리하이드록시 화합물의 우레탄화 반응을 통해 얻어진 부가물, 알로파네이트, 옥사다이아진트라이온, 우레트다이온 등

이 성분 (iii)의 폴리아이소시아네이트로서 사용될 수 있다. 이들 중에서, 바이우레트 및 아이소시아누레이트, 특히 바이우레트가 유리하게는 사용될 수 있는데, 그 이유는 이들이 아크릴 마모방지 코팅 층에 대한 수지 층의 탁월한 접착성을 나타내기 때문이다.

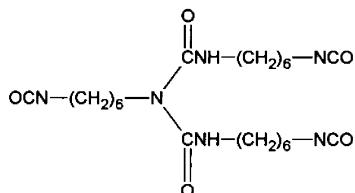
[0034] 상기 언급된 변형물을 구성하는 지방족 다이아이소시아네이트 화합물은 일반적으로 1 내지 20개 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소 기를 포함한다. 포화 탄화수소기는 1개, 2개, 또는 그 초과의 치환체로 치환될 수 있다. 그러한 치환체의 예에는, 예를 들어 아이소포론, 메틸렌 비스사이클로헥산 등으로부터 유도된 1가 이상을 갖는 기; 카르복실 기 등이 포함된다. 지방족 다이아이소시아네이트 화합물의 구체적인 예에는, 예를 들어 트라이메틸렌 다이아이소시아네이트, 테트라메틸렌 다이아이소시아네이트, 펜타메틸렌 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,2-프로필렌 다이아이소시아네이트, 1,2-부틸렌 다이아이소시아네이트, 2,3-부틸렌 다이아이소시아네이트, 1,3-부틸렌 다이아이소시아네이트, 2,4,4- 또는 2,2,4- 트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 리신 다이아이소시아네이트 등이 포함된다.

[0035] 상기 언급된 변형물을 구성하는 지환족 다이아이소시아네이트 화합물은 일반적으로 3 내지 20개 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소 기를 포함한다. 둘 이상의 지환족 탄화수소기가 존재할 수 있으며, 이러한 경우에, 지환족 탄화수소기들은 1 내지 12개 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 등을 통해 결합될 수 있다. 지환족 탄화수소기는 1개, 2개, 또는 그 초과의 치환체로 치환될 수 있다. 그러한 치환체의 예에는, 예를 들어 4 내지 12개 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 등이 포함된다. 지환족 다이아이소시아네이트 화합물의 구체적인 예에는, 예를 들어 1,3-사이클로펜탄 다이아이소시아네이트, 1,4-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 1,3-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 1,3-비스(아이소시아나토메틸)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산, 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실 아이소시아네이트), 2,4-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 1,3-비스(아이소시아나토메틸) 사이클로헥산, 1,4-비스(아이소시아나토메틸) 사이클로헥산, 노르보르난 다이아이소시아네이트 (2,5(2,6)-비스(아이소시아나토메틸)바이사이클로[2.2.1]헵탄으로도 알려짐), 아이소포론 다이아이소시아네이트 등이 포함된다.

[0036] 상기 언급된 변형물을 구성하는 방향족 다이아이소시아네이트 화합물의 방향족 고리는 일반적으로 벤젠 또는 나프탈렌이다. 둘 이상의 방향족 고리가 존재할 수 있으며, 이러한 경우에, 방향족 고리들은 1 내지 20개 또는 2 내지 12개의 탄소 원자 및 산소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 등을 통해 결합되거나 공유 결합될 수 있다. 방향족 고리는 1개, 2개, 또는 그 초과의 치환체로 치환될 수 있다. 그러한 치환체의 예에는, 예를 들어 2 내지 20개 또는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기, 아미노 기 등이 포함된다. 방향족 다이아이소시아네이트 화합물의 구체적인 예에는, 예를 들어 m-페닐렌 다이아이소시아네이트, p-페닐렌 다이아이소시아네이트, 4,4'-바이페닐 다이아이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 2,4-톨루렌 다이아이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이페닐에테르 다이아이소시아네이트, 1,3-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 1,4-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 1,3-자일릴렌 다이아이소시아네이트 및 1,4-자일릴렌 다이아이소시아네이트의 혼합물, ω, ω' -다이아이소시아나토-1,4-다이에틸벤젠, 1,3-비스(1-아이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠, 1,4-비스(1-아이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠, 1,3-비스(1-아이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠 및 1,4-비스(1-아이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠의 혼합물 등이 포함된다.

[0037] 바이우레트의 구체적인 예에는, 예를 들어 하기 화학식 I로 나타낸 것들이 포함된다:

[화학식 I]

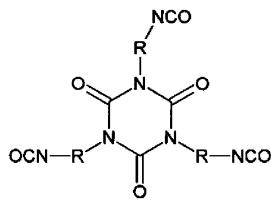


[0039]

아이소시아누레이트의 구체적인 예에는, 예를 들어 하기 화학식 II로 나타낸 것들이 포함된다:

[0041]

[화학식 II]



[0042]

[0043]

(여기서, R은 2 내지 20개 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 예를 들어 에틸, 부틸, 또는 헥실 기 등이다.)

[0044]

(v) 실리카 나노입자 (충전제)는 건식 실리카, 콜로이드성 실리카, 또는 비정질 실리카일 수 있다. 상기 언급된 실리카 나노입자 (충전제) 범위 내에 속하는 종래의 구매가능한 실리카는 에어로실(Aerosil) R-972 및 에어로실 R-812 (데구사(Degussa)로부터 구매가능함), IPA-ST, IPA-ST-L, IPA-ST-ZL, MEK-ST, MEK-ST-L 및 MEK-ST-ZL (닛산 케미칼(Nissan Chemical)로부터 구매가능함), 및 캡-오-실(CAB-O-SIL)(등록상표) TS-610 (캐보트(Cabot)로부터 구매가능함)이다.

[0045]

수지 층은 반응성 성분들의 중량을 기준으로 1 중량% 이상 또는 5 중량% 이상이고 50 중량% 이하 또는 20 중량% 이하의 실리카 나노입자 (충전제)를 포함한다. 실리카 나노입자 (충전제)의 입자 크기는 약 1 내지 500 nm이다.

[0046]

분산성을 개선하기 위하여, 다이메틸다이클로로실란, 헥사메틸다이실라잔, 알킬실란, 메타크릴옥시실란 등과 같은 반응성 실릴 기로 표면 처리된 실리카 나노입자 (충전제)가 사용될 수 있다.

[0047]

(메트)아크릴레이트의 라디칼 중합 반응을 유도하는 종래의 화합물이 (iv) 광개시제로서 사용될 수 있다. 그러한 광개시제에는, 예를 들어 벤질 다이메틸 케탈, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 비스아실포스핀 옥사이드, 아실포스핀 옥사이드, 2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드, 2,6-다이메틸벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드, 벤조일 디에톡시포스핀 옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸 포스핀 옥사이드, 벤조인 알킬 에테르 (즉, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 아이소프로필에테르, 벤조인 아이소부틸에테르, n-부틸 벤조인 에테르 등), 1-(4-아이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, p-tert-부틸 트라이클로로아세토페논, p-tert-부틸 디아클로로아세토페논, 벤질, 벤조일, 아세토페논, 벤조페논, 티옥산톤 (2-클로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2,4-다이에틸티옥산톤, 2,4-다이아이소프로필티옥산톤), 다이벤조수베론, 4,4'-다이클로로벤조페논, 4,4'-비스(다이메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸페온시카르보닐)벤조페논, 벤잘아세톤, 바이아세틸, α, α-다이클로로-4-페녹시 아세토페논, 테트라메틸티우람 디아실파이드, α, α'-아조비스아이소부티로니트릴, 벤조일 퍼옥사이드, 3,3'-다이메틸-4-메톡시벤조페논, 메틸 벤조일 포르메이트, 2,2-다이에톡시 아세토페논, 아실옥심 에스테르, 염소화 아세토페논, 하이드록시아세토페논, 아세토페논 디아에틸 케탈, 4'-아이소프로필-2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 페닐글리옥실산 메틸, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 메틸 p-다이메틸아미노벤조에이트, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,5,4',5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 10-부틸-2-클로로아크리돈, 캄포퀴논, 3-케토쿠마린, 안트라퀴논류 (즉, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, α-클로로안트라퀴논, 2-tert-부틸 안트라퀴논 등), 아세나프텐, 4,4'-다이메톡시벤질, 4,4'-다이클로로벤질 등이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 사용되거나, 둘 이상을 조합하여 사용되거나, 또는 중감제(sensitizing agent)와 조합하여 사용될 수 있다. 종래에, 사용되는 광개시제의 양은 경화성 수지 조성물의 질량을 기준으로 하며, 약 0.01 질량% 이상 또는 약 0.1 질량% 이상이고 약 10 질량% 이하 또는 약 5 질량% 이하이다.

[0048]

필요에 따라, 경화성 수지 조성물은 희석 단량체를 포함할 수 있다. 경화성 수지 조성물의 점도는 희석 단량체를 포함시킴으로써 낮출 수 있다. 무용매 조성물을 필요로 하는 응용에서, 희석 단량체는 용매 대신 사용될 수 있다. 경화 후의 수지 층의 물리적 특성이 현저히 손상되지 않는 한, 다양한 희석 단량체가 사용될 수 있다. 그러한 희석 단량체의 예에는, 예를 들어 스티렌 화합물, 예컨대 스티렌, 알파-메틸스티렌, 치환된 스티렌 등; 비닐 화합물, 예컨대 비닐 에스테르, 비닐 에테르, N-비닐-2-파롤리돈, N-비닐카프로락탐 등; (메트)아크릴아미드 화합물, 예컨대 (메트)아크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드 등; (메트)아크릴레이트 화합물, 예컨대

옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐페놀에톡실레이트 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시 에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, β -카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데데실 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트 등; (메트)아크릴로니트릴; 말레산 무수물, 말레이미드 및 그의 유도체; 이타콘산, (메트)아크릴산; 이들의 조합 등이 포함된다. 이를 중에서, (메트)아크릴레이트 화합물들이 이들의 반응성 및 다른 특성들이 경화성 수지 조성물의 나머지 다른 성분들과 유사하기 때문에 일반적으로 사용될 수 있으며, 낮은 수축률 및 고리 구조를 갖는 것들이 수지 층의 접착성 및/또는 강도를 증가시키기 때문에 바람직하다. 그러한 (메트)아크릴레이트 화합물의 예에는 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐 (메트)아크릴레이트 등이 포함된다.

[0049] 필요에 따라, 경화성 수지 조성물은 용매를 포함할 수 있다. 용매는 바람직하게는 단량체에 대하여 불활성이며, 반응에 유해한 영향을 주지 않으며, 수지 층으로부터 용이하게 제거된다. 용매는 일반적으로 사용되는 온도에서 액체인 것이 바람직하다. 그러한 용매의 예에는, 예를 들어 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 부탄올 등이 포함된다.

[0050] 필요에 따라, 경화성 수지 조성물은 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제의 예에는, 예를 들어 실리카 나노입자 (충전제) 이외의 유기 충전제 또는 무기 충전제, 산화방지제, 열안정제, 광안정제, 정전기 방지제, 난연제, 및 이들의 조합이 포함된다. 이를 첨가제는 원하는 효과를 얻는 데 필요한 범위 내의 양으로 배합될 수 있다.

[0051] 경화성 수지 조성물의 하이드록실 기 당량은 용매를 뺀 경화성 수지 조성물의 고형물 함량 질량을 기준으로 하며, 일반적으로 약 0.1 mol/kg 이상, 약 0.2 mol/kg 이상, 또는 약 0.3 mol/kg 이상이고 약 5 mol/kg 이하, 약 3 mol/kg 이하, 또는 약 2 mol/kg 이하이다. 경화성 수지 조성물의 아이소시아네이트 기 당량은 용매를 뺀 경화성 수지 조성물의 고형물 함량 질량을 기준으로 하며, 일반적으로 약 0.02 mol/kg 이상, 약 0.05 mol/kg 이상, 또는 약 0.1 mol/kg 이상이고 약 2.0 mol/kg 이하, 약 1.5 mol/kg 이하, 또는 약 1.0 mol/kg 이하이다. 하이드록실 기 당량에 대한 아이소시아네이트 기 당량의 비는 하이드록실 기 1 당량당 일반적으로 약 0.05 당량 이상, 약 0.1 당량 이상, 또는 약 0.2 당량 이상이고 약 5.0 당량 이하, 약 3.0 당량 이하, 또는 약 2.0 당량 이하의 아이소시아네이트 기 당량이다. 수지 층은 하이드록실 기 당량, 아이소시아네이트 기 당량, 및 이들의 비를 상기 언급된 값으로 설정함으로써 아크릴 마모방지 코팅 층에 완전히 접착될 수 있다. 응용에 따라, 아이소시아네이트 기가 하이드록실 기를 크게 초과하지 않는 조성물을 사용함으로써, 미반응 폴리아이소시아네이트 화합물이 수지 층으로부터 유리되게 되고 다른 영역으로 이동하는 것, 사용 중에 수분과의 반응 및 이산화탄소 (배출 가스(out gas))의 발생, 및 수분과의 반응에 의해 생성된 아민으로 인한 수지 층의 환변의 억제 또는 방지가 가능하다.

[0052] 경화성 수지 조성물은 필요에 따라 성분 (i) 내지 성분 (iv), 및 원한다면 성분 (v)를 혼합함으로써 제조된다. 혼합 방법은 혼합될 성분들의 양 및 특성에 기초하여 원하는 대로, 예를 들어 기계적 교반, 진탕(shaking) 등이 선택될 수 있다.

[0053] 특히, 실리카 나노입자 (충전제)가 분산되어 있는 UV-경화성 단량체 액체 혼합물은, 먼저 (i) 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, (ii) 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트, 희석 단량체, 및 (iv) 광개시제를 충분히 혼합하고, 이어서, (v) 실리카 나노입자 (충전제)를 첨가하고; 이어서 실리카 나노입자 (충전제)가 충분히 분산되었음을 확인한 후에 (iii) 폴리아이소시아네이트를 첨가함으로써 제조될 수 있다.

[0054] 다중 라미네이트는 앞서 논의된 바와 같이 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용하여 제조될 수 있다. 다중 라미네이트의 제조 방법은 적어도 하나의 표면 상에 아크릴 마모방지 코팅 층을 갖는 기재를 제조하는 단계; (i) 분자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트, (ii) 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트, (iii) 분자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트, 및 (iv) 광개시제를 포함하거나, 또는 (v) 실리카 나노입자 (충전제)를 추가로 포함하는 경화성 수지 조성물을 제조하는 단계; 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 경화성 수지 조성물을 적용하는 단계; 경화성 수지 조성물을 방사선 경화시키는 단계; 및 경화성 수지 조성물을 열 경화시키는 단계를 포함한다.

[0055] 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 경화성 수지 조성물을 적용하는 단계 및 그 이전의 단계들에서, 성분 (i) 및 성

분 (ii) 내에 함유된 미반응 (메트)아크릴로일 기, 성분 (i) 내에 함유된 미반응 하이드록시 기, 및 성분 (iii) 내에 함유된 미반응 아이소시아네이트 기가 경화성 수지 조성물을 중에 존재한다. 경화성 수지 조성물을 방사선 경화시키는 단계에서, 광개시제는 방사선 경화로 인해 라디칼을 발생시킬 것이며, 그 결과 (메트)아크릴로일기가 중합될 것이며, 적어도 부분적으로 경화된 수지 층이 형성될 것이다. 경화성 수지 조성물을 열 경화시키는 단계에서, 하이드록실 기와 아이소시아네이트기는 반응하고 우레탄 결합을 형성할 것이며, 동시에 수지 층은 아크릴 마모방지 코팅 층에 접착될 것이다. 따라서, 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 있는 경화성 수지 조성물을 방사선 경화 및 열 경화시킴으로써, 경화성 수지 조성물의 중합 생성물이 얻어지며, 아크릴 마모방지 코팅 층 상에 있는 이러한 중합 생성물을 포함하는 수지 층이 마모방지 코팅 층에 접착된 상태가 형성된다. (v) 실리카나노입자 (충전제)가 경화성 수지 조성물 내에 포함될 때, 입자 크기가 나노 정도(nano order)이기 때문에, 수지 층의 투명도가 유지될 수 있으며, 연필 경도 3H 이상의 이의 표면 경도가 얻어질 수 있다.

[0056] 이런 식으로 제조된 다층 라미네이트의 일 실시 형태의 단면도가 도 1에 도시되어 있다. 다층 라미네이트(10)에 기재(20) 상에 아크릴 마모방지 코팅 층(30)이 있도록 제공되어 있으며, 경화성 수지 조성물로부터 형성된 수지 층(40)이 아크릴 마모방지 코팅 층(30) 상에 접착된다.

[0057] 경화성 수지 조성물은, 예를 들어 캐스팅(casting), 바 코팅(bar coating), 스크린 인쇄, 스피너 코팅 등을 포함한 공지된 방법을 이용하여 기재의 아크릴 마모방지 코팅 층에 적용될 수 있다. 일반적으로, 200 내지 400 nm의 파장 범위의 스펙트럼 분포를 갖는 UV 램프가 방사선 경화를 위해 사용된다. 그러한 UV 램프의 예에는, 예를 들어 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 금속 할라이드 램프, 마이크로파-유도 수은 램프 등이 포함된다. 전자 빔이 또한 방사선 경화를 수행하는 데 사용될 수 있다. 당업자는 경화성 수지 조성물의 성분들, 배합량 및 적용량(코팅 두께)을 고려하여 필요에 따라 방사선 조건을 조정할 수 있다. 방사선 경화는 라디칼 중합을 촉진시키려는 목적으로 불활성 분위기(즉, 질소, 아르곤 등) 하에서 수행될 수 있다. 열 경화는 기재의 내열성을 고려하여 일반적으로 약 20°C 이상 또는 약 40°C 이상이고 약 90°C 이하 또는 약 120°C 이하에서 수행된다. 열 경화의 지속시간은 일반적으로 약 1시간 이상 또는 약 12시간 이상이고 약 2일 이하 또는 5일 이하이지만, 1주 이상에 걸쳐 수행될 수 있다. 열 경화는 방사선 경화 전 및/또는 후에 행해질 수 있으며, 방사선 경화 시의 대기 온도를 상기 언급된 열 경화 온도로 설정함으로써, 방사선 경화와 열 경화가 동시에 수행될 수 있다. 이런 식으로 형성된 수지 층의 두께는 일반적으로 약 2 μm 이상 또는 약 10 μm 이상이고 약 50 μm 이하 또는 약 100 μm 이하이다.

[0058] 예를 들어, 우레탄 결합을 형성하는 반응이 원료의 특성으로 인해 충분히 진행되지 않는 경우에, 이 반응을 촉진시키기 위한 촉매가 사용될 수 있다. 저온에서 우레탄 결합을 형성할 때, 그러한 촉매가 효과적으로 사용될 수 있다. 적합한 촉매의 예에는, 예를 들어 유기주석 화합물, 예컨대 다이부틸주석 라우레이트, 다이부틸주석 옥테이트, 다이부틸주석 다이메톡사이드 등; 아민 화합물, 예컨대 트라이에틸아민, 다이에탄올아민, 다이메틸부틸 에탄올아민 등; 그리고 여타의 것이 포함된다. 이들 이외에, 티타늄 화합물, 알루미늄 화합물, 지르코늄 화합물 등이 또한 사용될 수 있다. 사용되는 촉매의 양은 원료의 유형 및 양에 따라 필요에 따라 조정될 수 있지만, 일반적으로 경화성 수지 조성물의 질량을 기준으로 하며 약 0.01 질량% 이상 또는 약 0.1 질량% 이상이고 약 2.5 질량% 이하 또는 약 1.5 질량% 이하이다.

[0059] 본 발명의 다층 라미네이트의 응용의 다수의 구체적인 예가 이하에서 설명되지만, 본 발명의 응용은 이로 한정되지 않는다.

[0060] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 다층 라미네이트는 유리하게는 LCD와 같은 화상 표시 장치 또는 터치 패널과 같은 광학 부재를 위한 보호 필름으로서 사용될 수 있는데, 이 보호 필름은 인쇄 부분(즉, 화상 표시 영역 주위의 경계 패턴)과 비인쇄 부분 사이의 고르지 않은 표면을 충전시킬 수 있고, 접착제 층에 대한 응력을 균등하게 할 수 있다. 그러한 보호 필름 및 화상 표시 장치 또는 광학 부재가 간략화된 단면도로서 도 2에 도시되어 있다. 보호 필름(10)은 마모방지 코팅 층(30)이 제공된 플라스틱 필름 기재(20), 예를 들어 (메트)아크릴 수지 또는 폴리카르보네이트로부터 형성되며, 예를 들어 흑색 안료 등을 포함하는 인쇄 층(50)이 화상 표시 영역 주위에 부분적으로 제공되어 있다. 인쇄 층이 흑색이라면, 인쇄 층(50)의 두께는 일반적으로 약 5 내지 30 μm, 예를 들어 약 10 μm이며; 인쇄 층이 백색이라면, 그 두께는 50 μm 이상일 수 있다. 인쇄 층은, 예를 들어 장식 및/또는 투과광 차단을 목적으로 제공된다. 이들 도면에서, 개시의 명확함을 위하여, 수지 층(40)이 제공된 플라스틱 필름 기재(20)의 표면의 반대쪽 표면 상의 마모방지 코팅 층이 생략되어 있지만, 보호 필름(10)의 경우, 마모방지 코팅 층이 일반적으로 이 표면 상에도 마찬가지로 제공된다.

[0061] 보호 필름(10)은, 마모방지 코팅 층(30) 상에 본 발명에 따른 경화성 수지 조성물을 적용하여 이와 동시에 인쇄

층(50)을 덮도록 하는 단계, 적용된 조성물을 편평한 유리 플레이트 등을 사용하여 평활화(leveling)하는 단계, 및 이어서 상기 언급된 방법에 따라 조성물을 방사선 경화 및 열 경화시켜 수지 층(40)을 형성하는 단계에 의해 제조된다. 수지 층(40)은 마모방지 코팅 층(30)에 탁월하게 접착되며, 응력이 집중되기 쉬운 영역, 예를 들어 인쇄 부분과 비인쇄 부분 사이의 경계 영역 또는 드릴가공, 기계가공, 절삭 등과 같은 처리를 받은 영역 및 이들을 둘러싸는 영역에서 조차도 마모방지 코팅 층(30)으로부터 쉽게 박리되지 않을 것이다. 열 경화성 접착제, 고온-용융 접착제, 2액형(two-pack) 접착제, 감압 접착제 등으로부터 제조된 접착제 층(60)을 통해 LCD와 같은 화상 표시 장치 또는 터치 패널과 같은 광학 부재(70)에 보호 필름(10)을 접착시킴으로써, 화상 표시 장치 또는 광학 부재(70)의 표면이 보호될 수 있다. 인쇄 부분(인쇄 층(50))과 비인쇄 부분 사이의 고르지 않은 표면이 수지 층(40)에 의해 충전되기 때문에, 접착제 층(60)은 보호 필름(10)에 균일하게 적용될 수 있다. LCD와 같은 화상 표시 장치(70) 상에 보호 필름(10)을 사용할 때, 접착제 층(60)에 대한 응력이 전체 화상 표시 영역에 걸쳐 균등해진다. 따라서, 화상 표시 영역에서의 색상 비균일성의 발생이 방지되거나 감소될 수 있다. 터치 패널과 같은 광학 부재(70) 상에 보호 필름(10)을 사용할 때, 앞서 기술된 바와 같이, 보호 필름(10)의 표면의 고르지 못함이 제거될 수 있다. 따라서, 기포 혼입(air bubble contamination)과 같은 임의의 결함 없이 보호 필름(10)이 광학 부재(70)에 말끔하게 적용될 수 있다.

[0062]

본 발명의 다른 실시 형태에 따른 다층 라미네이트가, 기재의 표면 상에 제공된 미세 표면 구조체를 갖는 수지 층 및 마모방지 코팅 층을 갖는 유리 또는 플라스틱 렌즈 또는 플레이트와 같은 기재로부터 형성된 반사방지 기능을 갖는 구조물로서, 카메라 렌즈 및 광학 장치 픽업 렌즈와 같은 응용에서 사용될 수 있다. 그러한 구조물(10)의 단면도가 도 3에 도시되어 있다. 마모방지 코팅 층(30)이 임의적인 표면 형상(즉, 편평한 표면 또는 만곡된 표면)을 갖는 기재(20) 상에 제공되어 있으며, 미세 표면 구조체를 갖는 수지 층(40)이 마모방지 코팅 층(30) 상에 형성되어 있다. 미세 표면 구조체는, 예를 들어 쇄기형, 원추형, 또는 피라미드형 구조체와 같은, 기재(20)의 표면 상의 일 라인의 다수의 구조체들이다. 이들 구조체의 크기는 이들이 고려하고자 하는 광의 파장, 예를 들어 가시광의 파장(350 nm 내지 800 nm)보다 더 작다. 이들 구조체보다 큰 파장을 갖는 광이 미세 표면 구조체에 진입할 때, 상기 광은 수직 입사 및 경사 입자 둘 모두의 경우에 단지 약간의 반사를 갖고서 기재(20)에 진입한다.

[0063]

그러한 미세 표면 구조체는, 예를 들어 기재(20)의 마모방지 코팅 층(30)에 경화성 수지 조성물을 적용하는 단계, 미세 표면 구조체의 역 패턴(inverted pattern)을 갖는 주형을 경화성 수지 조성물 상에 가압하는 단계, 및 그러한 상태로 경화성 수지 조성물을 경화시켜 주형의 패턴을 수지 층(40)의 표면에 전사시키는 단계("나노 임프린팅(nano imprinting)"이라고도 함)에 의해 형성될 수 있다.

[0064]

본 발명의 다른 실시 형태에 따른 다층 라미네이트가 PCT 국제공개 WO2006/112044호에 기재된 것과 같은 미세 장식 패턴을 갖는 수지 시트로서 차량의 계기판, 표시 패널 등, 전기/전자 장치 등에 사용될 수 있다. 그러한 수지 시트(10)의 단면도가 도 4에 도시되어 있다. 미세 홈부를 갖는 수지 층(40)이 (메트)아크릴 수지, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 등으로부터 제조된 투명 기재(20)의 마모방지 코팅 층(30) 상에 형성되어 있다. 이들 미세 홈부는 미세 장식 패턴의 일부분을 형성한다. 이들 도면에 도시되어 있지는 않지만, 문자, 숫자 등과 같은 패턴이 기재(20) 또는 수지 층(40) 상에 또는 마모방지 코팅 층(30)과 수지 층(40) 사이에 인쇄될 수 있으며, 미러 잉크(mirror ink)를 사용하여 수지 층(40) 상에 투명 인쇄가 수행될 수 있거나 또는 금속 필름이 기재(20) 상에 침착될 수 있다.

[0065]

그러한 수지 시트(10)는, 예를 들어 기재(20)의 마모방지 코팅 층(30)에 경화성 수지 조성물을 적용하는 단계; 예를 들어, 헤어라인 가공(hairline processing)에 의해 미세 장식 패턴의 역 패턴이 표면 상에 형성된 금속 플레이트(즉, 알루미늄 플레이트, 구리 플레이트, 스테인리스 강 플레이트 등)를 경화성 수지 조성물 상으로 가압하는 단계; 및 투명 기재(20) 측으로부터 방사선 경화에 의해 경화성 수지 조성물을 경화시켜 금속 플레이트의 패턴을 수지 층(40)의 표면에 전사하는 단계에 의해 형성될 수 있다.

[0066]

본 발명을 실시예를 참조하여 하기에 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주는 이를 실시예에 한정되지 않는다.

실시예

[0068]

(I) 경화성 수지 조성물 내에 포함된 원료가 하기에 나타나 있다.

[0069]

아로닉스(Aronix)(등록상표) M-313 (토아고세이 컴퍼니, 리미티드(Toagosei Co., Ltd.)): 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸 아이소시아누레이트와 트리스(아크릴로일옥시에틸) 아이소시아누레이트의 혼합물. 이 혼합물 내의 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸 아이소시아누레이트의 함량 백분율은 30 내지 40 질량%

(카탈로그로부터 얻은 값)이다.

- [0070] 카야라드(KAYARAD) R-684 (니폰 카야쿠 컴퍼니, 리미티드(Nippon Kayaku Co., Ltd.)): 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트
- [0071] TMPTA: 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트 (라이트-아크릴레이트(LIGHT-ACRYLATE)(등록상표) TMP-A (쿄에이샤 케미칼 컴퍼니, 리미티드(Kyoehsha Chemical Co., Ltd.)))
- [0072] D-TMPTA: 다이(트라이메틸올프로판) 테트라아크릴레이트 (엔케이 에스테르(NK Ester) AD-TMP (신-나카무라 케미칼 컴퍼니, 리미티드(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)))
- [0073] DPBA: 다이펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (엔케이 에스테르 A-DPH (신-나카무라 케미칼 컴퍼니, 리미티드))
- [0074] 듀라네이트(Duranate)TM 22A-100 (아사이 카세이 케미칼스 코포레이션(Asahi Kasei Chemicals Corporation)): 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 유도 폴리아이소시아네이트, 바이우레트, 아이소시아네이트 함량 백분율 = 22.0 질량%
- [0075] 듀라네이트TM 24A-100 (아사이 카세이 케미칼스 코포레이션): 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 유도 폴리아이소시아네이트, 바이우레트, 아이소시아네이트 함량 백분율 = 23.5 질량%
- [0076] 듀라네이트TM TPA-100 (아사이 카세이 케미칼스 코포레이션): 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 유도 폴리아이소시아네이트, 아이소시아누레이트, 아이소시아네이트 함량 백분율 = 23.1 질량%
- [0077] 듀라네이트TM TSE-100 (아사이 카세이 케미칼스 코포레이션): 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 유도 폴리아이소시아네이트, 아이소시아누레이트, 아이소시아네이트 함량 백분율 = 12.0 질량%
- [0078] 듀라네이트TM D201 (아사이 카세이 케미칼스 코포레이션): 이작용성 예비중합체의 아이소시아네이트, 아이소시아네이트 함량 백분율 = 15.8 질량%
- [0079] 이르가큐어(IRGACURE) 907 (시바·저팬 컴퍼니, 리미티드(Chiba · Japan Co., Ltd.)): 광개시제
- [0080] HEA: 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (오사카 오가닉 케미칼 인더스트리, 리미티드(Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.))
- [0081] IBXA: 아이소보르닐 아크릴레이트 (쿄에이샤 케미칼 컴퍼니, 리미티드)
- [0082] 시코(Shikoh)(등록상표) UV-7600B (니폰 신테틱 케미칼 인더스트리 컴퍼니, 리미티드(Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)): 우레탄 아크릴레이트
- [0083] 에베크릴(EBECRYL) 4858 (다이셀-사이텍 컴퍼니, 리미티드(DAICEL-CYTEC Co. Ltd.)): 우레탄 아크릴레이트
- [0084] 에어로실TM R972 (니폰 에어로실 컴퍼니, 리미티드(Nippon Aerosil Co., Ltd.)에 의해 제조)
- [0085] 캡-오-실TM TS-6108 (캐보트 스페셜티 케미칼스 인크.(Cabot Specialty Chemicals Inc.)에 의해 제조)
- [0086] (III) 마모방지 코팅 층을 갖는 기재로서 평가에 사용된 아크릴 수지 시트 및 폴리카르보네이트 복합체 플레이트가 표 1에 나타나 있다.
- [0087] (IV) 데이터 측정 및 평가 방법이 하기에 나타나 있다.
- [0088] 접착성 시험
- [0089] 마모방지 코팅 층을 갖는 기재의 표면에 경화성 수지 조성물을 적용함으로써 형성된 수지 층(경화된 필름)의 접착성을 일반적으로 JIS K5600-5-6 (1999)에 따라 하기와 같이 평가하였다. 마모방지 코팅 층의 표면 상에 수지 층이 형성된 기재 상에, 다용도 칼/utility knife)을 사용하여 1 mm 간격으로 25개의 정사각형을 만들었으며, 접착 테이프(멘딩 테이프(Mending Tape) 810, 스미토모 쓰리엠 리미티드(Sumitomo 3M Limited)에 의해 제조)를 실온에서 적용하였다. 이어서, 이 테이프를 대략 60°의 각도로 기재로부터 재빨리 박리하였으며, 정사각형의 상태를 조사하였다. 접착성을 하기와 같이 평가하였다.
- [0090] A (매우 우수한 접착성): 수지 층이 25개의 정사각형 상에 남아 있음 (박리 없음)
- [0091] B (우수한 접착성): 수지 층이 23 내지 24개의 정사각형 상에 남아 있음
- [0092] NG (불량한 접착성): 3개 이상의 정사각형이 박리를 나타냄

- [0093] 경화된 필름이 형성된 아크릴 수지 시트 및 폴리카르보네이트 복합체 플레이트의 긁힘 경도(연필 경도)를 JIS K 5600-5-4에 따라 평가하였다.
- [0094] 탁도 값 및 투과율의 평가
- [0095] JIS K7136 (ISO14782) 및 JIS K7361-1 (ISO13468-1)을 따르는 NDH2000 (니폰 덴쇼쿠 인더스트리즈 컴퍼니, 리미티드(Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.)에 의해 제조)을 사용하여, 경화된 필름이 형성된 아크릴 수지 시트의 탁도 값 및 투과율을 측정하였다.
- [0096] 용액 접도 측정
- [0097] 브룩필드(Brookfield) 회전 접도계를 사용하여 실온에서 용액의 접도를 측정하였다. 측정 조건은 하기와 같았다.
- [0098] 유형: B (BM 모델, 토키 산교 컴퍼니, 리미티드(Toki Sangyo Co., Ltd.))
- [0099] 로터 번호: 2번
- [0100] 회전 속도: 30 rpm
- [0101] (V) 하기 방법에 따라 시험 샘플을 제조하였다.
- [0102] 실시예 1 내지 실시예 11 및 비교예 1 내지 비교예 11
- [0103] 경화성 수지 조성물의 제조 - 1 (실리카 나노입자 (충전제)를 함유하지 않는 경화성 수지 조성물의 제조)
- [0104] 표 2a의 좌측 컬럼을 따라, 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 아크릴레이트 (A1, A2; A2는 또한 희석 단량체로서 기능함), 문자 내에 2개 이상의 아크릴로일 기를 갖는 다작용성 아크릴레이트 (B1, B2), 선택적 성분으로서의 희석 단량체 (C), 문자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트 (D), 및 광개시제 (E)를 함유하는 원료를 완전히 혼합함으로써 경화성 수지 조성물을 제조하였다. 이들 표에서, 조성물과 관련된 모든 수치는, 달리 언급되지 않는 한, 질량부로 표현된다.
- [0105] 마모방지 코팅 층을 갖는 기재의 응용
- [0106] 아크릴라이트(등록상표) MR-200 (미츠비시 레이온 컴퍼니, 리미티드(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)에 의해 제조) 아크릴 수지 시트 ($40 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$, 두께 = 0.8 mm)를 마모방지 코팅 층을 갖는 기재로서 사용하였다. 폭이 약 2 mm 인 접착 테이프 (토메이 비쇼쿠(Tomei Bishoku)(등록상표), 스미토모 쓰리엠 리미티드에 의해 제조)를 스페이서로서 이 시트의 짧은 예지에 적용하였다. 이 접착 테이프의 두께는 약 50 마이크로미터였다. 표 2a에 따른 경화성 수지 조성물을 이 시트 상에 코팅하고, 이어서 플로트 유리 ($55 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 두께 = 2.0 mm)를 수지 조성물에 대고 아래로 가압하였다. 이 용액을 충분히 펼친 후, 이를 F-300 UV-광 조사 장치 (D-전구, 120 W/cm ; 퓨전 유브이 시스템즈 저팬 케이케이(Fusion UV Systems Japan KK)에 의해 제조)를 사용하여 UV 광 조사에 의해 경화시켰다. 경화 조건을 $60 \text{ m/min} \times 20\text{회 패스}(pass)$ 로 설정하였다. 유브이 파워 퍽(UV Power Puck)(등록상표) II 광량계(actinometer) (이아이티, 잉크.(EIT, Inc.)에 의해 제조)에 의해 측정했을 때 조사시 1회 패스당 UVA의 UV 에너지의 양은 86 mJ/cm^2 였다. 다음으로, 플로트 유리를 제거함으로써, 마모방지 코팅 층 상에 평활한 표면이 형성된 UV 경화된 조성물 (수지 층)에 의해 구성된 아크릴 수지 시트를 얻었다.
- [0107] 다음으로, 이 시트를 3일 동안 60°C 에서 오븐 내에 두어 열 경화시켰다.
- [0108] 이어서, 수지 층의 접착성 및 긁힘 경도를 전술된 바와 같이 얻어진 시트에 대해 평가하였다. 평가 결과가 표 2b의 우측 컬럼에 나타나 있다.
- [0109] 실시예 12 내지 실시예 15 및 비교예 12 내지 비교예 15
- [0110] 마모방지 코팅 층을 갖는 기재로서 아크릴라이트(등록상표) MR-200 대신에 표 3에 나타낸 아크릴 수지 시트 또는 폴리카르보네이트 접합 플레이트(conjugate plate)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 및 비교예 1에 사용된 것들과 동일한 경화성 수지 조성물을 각각 실시예 12 내지 실시예 15 및 비교예 12 내지 비교예 15에 사용하였다. 표 3의 우측 컬럼은 실시예 1 및 비교예 1의 평가 결과와 함께 이들 실시예 및 비교예의 평가 결과를 보여준다.
- [0111] 비교예 16 및 비교예 17
- [0112] 마모방지 코팅 층을 갖는 아크릴 수지 시트 상의 경화성 수지 조성물 내에 함유된 하이드록실 기와 아이소시아

네이트 기로부터 열 경화를 통해 우레탄 결합을 형성하는 대신에 우레탄 결합을 이미 갖는 단량체, 구체적으로 우레탄 아크릴레이트(F)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 비교예 16 및 비교예 17을 수행하였다. 평가 결과가 표 4의 우측 컬럼에 나타나 있다.

[0113] 비교예 18

폴리아이소시아네이트 화합물인 듀라네이트™ 24A-100 (아사이 카세이 캐미칼스 코포레이션)을 톨루엔 및 메틸 에틸 케톤(MEK)의 혼합 용매 (톨루엔/MEK = 50 질량%/50 질량%)를 사용하여 3 질량%가 되도록 준비하였다. 이 코팅 용액을 로드(Rod) 4번 바 코터 (니폰 세아두스 서비스(Nippon Seadus Service)에 의해 제조)를 사용하여 아크릴라이트(등록상표) MR-200 상에 코팅한 후, 용매를 건조시켰다.

이어서, 비교예 3의 경화성 수지 조성물 (폴리아이소시아네이트가 첨가되지 않음)을 폴리아이소시아네이트로 코팅된 아크릴 수지 시트 상에 코팅하고, UV 경화시키고 열 경화시켰다. 평가 결과가 표 5의 우측 컬럼에 나타나 있다.

[0116] 실시예 16 내지 실시예 22와 비교예 19 및 비교예 20

[0117] 경화성 수지 조성물의 제조 - 2 (실리카 나노입자 (충전제)를 함유하는 경화성 수지 조성물의 제조)

표 6a, 표 7a 및 표 8a의 좌측 컬럼을 따라, 문자 내에 1개 이상의 하이드록실 기를 갖는 아크릴레이트(A1, A2; A2는 또한 희석 단량체로서 기능함), 문자 내에 2개 이상의 아크릴로일 기를 갖는 다작용성 아크릴레이트(B1, B2), 선택적 성분으로서의 희석 단량체(C), 실리카 나노입자(충전제)(F), 및 광개시제(E)를 함유하는 원료를 완전히 혼합하고, 이후에 마지막으로 문자 내에 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트(D)를 첨가하고, 다시 완전히 혼합함으로써 경화성 수지 조성물을 제조하였다. 이들 표에서, 조성물과 관련된 모든 수치는, 달리 언급되지 않는 한, 질량부로 표현된다. 평가 결과가 표 6b, 표 7b 및 표 8b의 우측 컬럼에 나타나 있다.

[0119] [표 1]

기재	공급업체	급 힘 정도 ^{a)}	특성 ^{a)}
아크릴라이트(등록상표) MR-200	미츠비시 레이온 컴퍼니, 리미티드	6H 내지 7H	내 금속성
스비페스(등록상표) E MR	스비토모 캐미칼 컴퍼니, 리미티드	5H	내 금속성
스비엘렉(등록상표) II	스비토모 캐미칼 컴퍼니, 리미티드	4H	내 금속성 정전기 방지 성능
엘라글라스™ HAS	아사이 카세이 코포레이션	4H	내 금속성 정전기 방지 성능
스비엘렉(등록상표) CW06	스비토모 캐미칼 컴퍼니, 리미티드	4H	내 금속성 코팅 메타크릴 수지/폴리카르보네이트 복합제 플레이트 마모방지 코팅/PMMA/PC/PMMA/ 마모방지 코팅

^{a)} 공급업체 매이터 시트

[0120]

[0121] [표 2a]

제료	제형												
	A1	A2	B1	B2			C	D	E				
	M-313	HEA	R-684	TMPTA	D-TMPTA	DPHA	IBXA	24A-100	22A-100	TPA-100	TSE-100	D-201	Trg907
실시예 1	40	-	60	-	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
실시예 2	40	-	60	-	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
실시예 3	40	-	60	-	-	-	-	-	2.4	-	-	-	0.5
실시예 4	40	-	60	-	-	-	-	-	-	4.8	-	-	0.5
실시예 5	36.4	9.1	54.5	-	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
실시예 6	33.3	16.7	50	-	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
실시예 7	36.4	-	54.5	-	-	-	9.1	2.4	-	-	-	-	0.5
비교예 1	40	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
비교예 2	40	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	3.6	0.5
비교예 3	36.4	9.1	54.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
비교예 4	36.4	-	54.5	-	-	-	9.1	-	-	-	-	-	0.5
실시예 8	-	9.1	60	36.4	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
비교예 5	-	-	60	40	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
비교예 6	-	-	60	40	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
비교예 7	-	9.1	60	36.4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
실시예 9	-	9.1	60	-	36.4	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
비교예 8	-	-	60	-	40	-	-	-	-	-	-	-	0.5
비교예 9	-	-	60	-	40	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
실시예 10	-	18.2	36.3	-	-	36.4	9.1	4.8	-	-	-	-	0.5
비교예 10	-	-	60	-	-	40	-	-	-	-	-	-	0.5
비교예 11	-	-	60	-	-	40	-	4.8	-	-	-	-	0.5
실시예 11	30	10	-	-	40	-	20	4.8	-	-	-	-	0.5

[0122]

[0123]

[표 2b]

	OH 부피 ^{a)} (m³/kg)	NCO 부пи (m³/kg)	NCO/OH (mol/mol)	접착성		접도 ^{b)} (mPa·s)
				열 경화 전	열 경화 후	
실시 예 1	약 0.32	약 0.13	약 0.4	NG	A	730
실시 예 2	약 0.32	약 0.12	약 0.4	NG	A	N.A.
실시 예 3	약 0.32	약 0.13	약 0.4	NG	B	N.A.
실시 예 4	약 0.31	약 0.13	약 0.4	NG	B	N.A.
실시 예 5	약 1.0	약 0.13	약 0.1	NG	A	260
실시 예 6	약 1.7	약 0.13	약 0.08	NG	A	130
실시 예 7	약 0.29	약 0.13	약 0.4	NG	A	430
비교 예 1	약 0.32	N.A.	N.A.	NG	NG	N.A.
비교 예 2	약 0.31	약 0.13	약 0.4	NG	NG	N.A.
비교 예 3	약 1.1	N.A.	N.A.	NG	NG	245
비교 예 4	약 0.29	N.A.	N.A.	NG	NG	400
실시 예 8	약 0.76	약 0.13	약 0.2	NG	A	N.A.
비교 예 5	N.A.	N.A.	N.A.	NG	NG	N.A.
비교 예 6	N.A.	약 0.13	N.A.	NG	NG	N.A.
비교 예 7	약 0.78	N.A.	N.A.	NG	NG	N.A.
실시 예 9	약 0.76	약 0.13	약 0.2	NG	A	N.A.
비교 예 8	N.A.	N.A.	N.A.	NG	NG	N.A.
비교 예 9	N.A.	약 0.13	N.A.	NG	NG	N.A.
실시 예 10	약 1.5	약 0.25	약 0.2	NG	A	N.A.
비교 예 10	N.A.	N.A.	N.A.	NG	NG	N.A.
비교 예 11	N.A.	약 0.25	N.A.	NG	NG	N.A.
실시 예 11	약 1.1	약 0.25	약 0.2	NG	A	N.A.

^{a)} 미스아크릴보입속시에밀) 하이드록시에틸 아이소시아노레이크릴리스(아크릴보입속시에밀) 아이소시아노레이크릴 = 30 전량% / 70 질량%로 해석 계산됨^{b)} "N.A."는 측정을 행하지 않았거나 적용된 수치가 없었음을 의미한다.

[0124]

[0125]

[표 3]

	기재	풀리아이소시아네이트	접착성 (열 경화 후)	
			첨가됨	첨가되지 않음
실시 예 1	아크릴라이트(등록상표) MR-200		첨가됨	A
비교 예 1			첨가되지 않음	NG
실시 예 12	스미웨스(등록상표) E		첨가됨	A
비교 예 12	MR		첨가되지 않음	NG
실시 예 13	스미엘렉(등록상표) II		첨가됨	A
비교 예 13			첨가되지 않음	NG
실시 예 14	텔라글라스™ HAS		첨가됨	A
비교 예 14			첨가되지 않음	NG
실시 예 15	스미엘렉(등록상표)		첨가됨	A
비교 예 15	CW06		첨가되지 않음	NG

[0126]

[0127]

[표 4]

	재료/제형 (상부/하부)						접착성		
	A1	A2	B1	C	D	E	F	열 경화 전	열 경화 후
비교 예 16	M-313 40	-	R-684 60	-	-	Irg907 0.6	UV-7600B 24	NG	NG
비교 예 17	M-313 40	-	R-684 60	-	-	Irg907 0.6	에페크릴 4858 24	NG	NG

[0128]

[0129]

[표 5]

	재료/제형 (상부/하부)						접착성	
	A1	A2	B1	C	D	E	(열 경화 후)	
비교 예 18	M-313 36.4	HEA 9.1	R-684 54.5	-	-	Irg907 0.5	NG	

[0130]

[0131]

[표 6a]

	재료					
	A-1	B-1	C	D	E	F
단량체 혼합물	M-313	R-684	IBXA	Irg907	에어로실 (등록상표) R 972	듀라네이트™ 22A-100
실시 예 16	40	60	10	2	0	3
실시 예 17	40	60	10	2	10	3
실시 예 18	40	60	10	2	15	3
실시 예 19	40	60	10	2	20	3
비교 예 19	40	60	10	2	0	0
비교 예 20	40	60	10	2	20	0

[0132]

[0133]

[표 6b]

	OH 부피 ^{a)} (mol/kg)	NCO 부피 (mol/kg)	NCO/O H (mol/mol)	결과		탁도	투과율 (%)
				접착성 ^{b)}	연필 경도		
실시 예 16	약 0.28	약 0.15	약 0.53	A	2H-3H	0.23	91.61
실시 예 17	약 0.26	약 0.14	약 0.53	A	3H	0.84	91.1
실시 예 18	약 0.25	약 0.13	약 0.53	A	3H	0.95	90.73
실시 예 19	약 0.24	약 0.13	약 0.53	A	4H	1.18	89.93
비교 예 19	약 0.29	N.A.	N.A.	C	N.A.	0.24	91.85
비교 예 20	약 0.24	N.A.	N.A.	C	N.A.	1.06	90.2

^{a)} 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸

아이소시아누레이트/트리스(아크릴로일옥시에틸) 아이소시아누레이트 = 30 질량%/70

질량%로 해서 계산됨

^{b)} "접착성"은 열 경화 후에 측정된 데이터를 말한다.

[0134]

[0135]

[표 7a]

	재료					
	A-1	B-1	C	D	E	F
단량체 혼합물	M-313	R-684	IBXA	Irg907	에어로실(등록상표) R 972	듀라네이트™ 22A-100
실시 예 20	40	60	15	2	20	6

[0136]

[표 7b]

	OH 부피 ^{a)} (mol/kg)	NCO 부피 (mol/kg)	NCO/O H (mol/mol)	결과		탁도	투과율 (%)
				접착성 ^{b)}	연필 경도		
실시 예 20	약 0.22	약 0.26	약 1.2	A	4H	1.60	89.39

^{a)} 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸

아이소시아누레이트/트리스(아크릴로일옥시에틸) 아이소시아누레이트 = 30 질량%/70

질량%로 해서 계산됨

^{b)} "접착성"은 열 경화 후에 측정된 데이터를 말한다.

[0138]

[표 8a]

	재료					
	A-1	B-1	C	D	E	F
단량체 혼합물	M-313	R-684	IBXA	Irg907	에어로실(등록상표) R 972	듀라네이트™ 22A-100
실시 예 21	40	60	10	2	20	3
실시 예 22	40	60	10	2	25	6

[0140]

[0141]

[표 8b]

	OH 부 류 a)	NCO 부 류	NCO/O H	결과		탁 도	투과율 (%)
	(mol/kg)	(mol/kg)	(mol/mol)	접착성 b)	연필 경도		
실시 예 21	약 0.24	약 0.13	약 0.56	A	4H	2.49	89.72
실시 예 22	약 0.22	약 0.25	약 1.1	A	4H	4.36	88.22

^{a)} 비스(아크릴로일옥시에틸) 하이드록시에틸

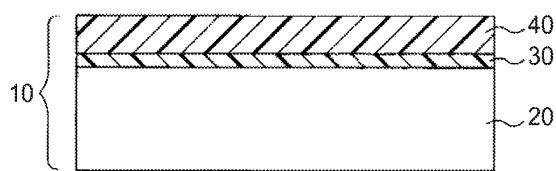
아이소시아누레이트/트리스(아크릴로일옥시에틸) 아이소시아누레이트 = 30 질량%/70 질량%로 해서 계산됨

^{b)} "접착성"은 열 경화 후에 측정된 테이터를 말한다.

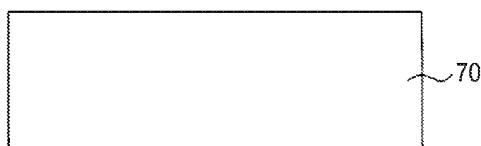
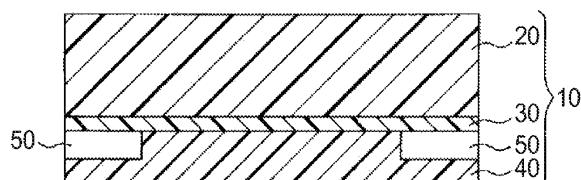
[0142]

도면

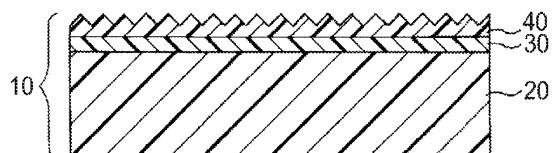
도면1



도면2



도면3



도면4

