



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월24일

(11) 등록번호 10-1821719

(24) 등록일자 2018년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 7/12 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01) C09D 7/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0022605

(22) 출원일자 2011년03월15일

심사청구일자 2015년08월31일

(65) 공개번호 10-2011-0103885

(43) 공개일자 2011년09월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-057329 2010년03월15일 일본(JP)

JP-P-2011-014475 2011년01월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003201444 A\*

JP2005126453 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키가이샤 니데크

일본국 아이치엔 가마고리시 히로이시쵸 마에하마  
34-14

(72) 발명자

나카네, 아사키

일본 아이치 443-0038, 가마고리-시, 히로이시-  
쵸, 마에하마, 34-14, 가부시키가이샤 니데크 내  
코이테, 시게히로일본 아이치 443-0038, 가마고리-시, 히로이시-  
쵸, 마에하마, 34-14, 가부시키가이샤 니데크 내  
야마다, 야스하루일본 가나가와 227-0034, 요코하마-시, 아오바-  
쿠, 카즈라다이, 1-6-46

(74) 대리인

특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 하드코트용 수지조성물의 제조방법 및 하드코트용 수지조성물

**(57) 요 약**

[과제] 내마찰성 및 표면경도 등의 기계적 물성이나 내후성, 보존안정성 등의 각종 성능조건을 만족시킬 수 있는 하드코트용 수지조성물의 제조방법 및 당해 방법을 이용하여 얻어지는 하드코트 수지조성물을 제공한다.

[해결수단] 하드코트용 수지조성물을 제조하는 방법에 있어서, 티올기를 가지는 수식제와 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 부가반응을 이용하여 티올기와 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 공유결합시켜서 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제를 얻는 제1 스텝과, 제1 스텝에서 얻어진 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제를 금속산화물 미립자에 수식시키는 제2 스텝을 가진다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

티올기를 가지는 수식제(modifier)와 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 부가반응을 이용하여 티올기; 와 아크릴로일기 및 메타크릴로일기 중 적어도 하나;를 공유결합시켜서 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제를 얻는 제1 스텝,

상기 제1 스텝에서 얻어진 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제를 금속산화물 미립자에 수식시키는 제2 스텝, 및

불소 수지; 및 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제에 대하여 10~25중량%의 2관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노머;를 첨가하는 제3 스텝을 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코트용 수지조성물의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 스텝의 상기 공유결합은 상기 티올기를 가지는 수식제와 상기 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머와의 설피드 결합(-R-S-R'-; R 및 R'는 지방족 및 방향족 탄화수소쇄 중 적어도 하나)인 것을 특징으로 하는 하드코트용 수지조성물의 제조방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 수식제는 티올기를 가지는 실란 커플링제인 것을 특징으로 하는 하드코트용 수지조성물의 제조방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 스텝은 알칼리성 조건 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 하드코트용 수지조성물의 제조방법.

#### 청구항 6

유기-무기 하이브리드의 하드코트용 수지조성물로서,

하이브리드 재료가 티올기를 가지는 실란 커플링제의 상기 티올기;와 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머의 아크릴로일기 및 메타크릴로일기 중 적어도 하나;와 설피드 결합(R-S-R'-; R 및 R'는 지방족 및 방향족 탄화수소쇄 중 적어도 하나)하여 이루어진 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머-변성 수식제로 수식된 금속산화물 미립자이며,

상기 하드코트용 수지조성물은 불소 수지; 및 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제에 대하여 10~25중량%의 2관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노머;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코트용 수지조성물..

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

작제

발명의 설명

기술분야

- 본 발명은 무기입자가 배합된 (메트)아크릴레이트계 하드코트용 수지조성물의 제조방법 및 하드코트용 수지조성물에 관한 것이다.

배경기술

- 폴리메틸메트아크릴레이트(이하, 'PMMA'라 한다) 등의 아크릴 수지의 기계적 물성, 내열성 등을 향상시킬 목적으로, 수지 중에 무기미립자를 배합한 수지 조성물이 알려져 있다. 이와 같은 수지조성물에는 알록시 시릴기를 가지는 아크릴계 폴리머와 금속 알록시드를 솔-겔 반응시켜, 기계적 물성을 향상시키는 수지조성물이 알려져 있다(특허문현 1 참조). 이와 같은 수지조성물은 하드코트액으로서, 플라스틱 시트, 플라스틱 렌즈, 플라스틱 필름 등의 수지기판에 도포하여, 기판의 기계적 물성을 높이기 위해 사용될 수 있다. 또한, 이와 같은 유기-무기로 이루어진 하드코트용 도포액으로서는, 유기수지 매트릭스 성분과 폴리머 실란 커플링제로 꾸며져 이루어진 껍복 금속산화물 미립자로부터 이루어진 하드코트용 도포액이 알려져 있다(특허문현 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본공개특허 2004-277512호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본공개특허 2009-083223호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- 상술한 수지조성물은 수지기판에 도포하여, 하드코트로서의 기능을 가지는 것을 기대할 수 있다. 일반적으로 하드코트는 내마찰성이나 표면 경도 등의 기계적 물성을 향상시킬 수 있지만, 기계적 물성과 내후성의 양쪽을 동시에 향상시키는 것이 곤란하고, 또한 유기-무기로 이루어진 하드코트용 도포액에서는 도포액의 보존 안정성이 문제가 있는 경우가 많고, 이와 같은 각종 성능 조건을 만족시키는 것이 가능한 수지조성물이 요구되고 있다.

상기 종래 기술의 문제점을 감안하여, 내마찰성 및 표면 경도 등의 기계적 물성이나 내후성, 보존 안정성 등의 각종의 성능조건을 만족시킬 수 있는 하드코트용 수지조성물의 제조방법, 및 당해 방법을 이용하여 얻어진 하드코트 수지조성물을 제공하는 것을 기술과제로 한다.

## 과제의 해결 수단

- 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 티올기(메르캅토기)를 가지는 수식제(modifier)와, 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 부가반응시켜서 얻어진 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제로 수식한 금속산화물 미립자를 포함하는, 유기-무기의 하이브리드형의 수지조성물을, 간단한 방법으로 합성할 수 있음과 동시에, 표면 경도 및 내마찰성의 기계적 물성이거나, 내후성, 보존 안정성이 양호한, 하드코트용 수지조성물로서 특히 적당하게 사용할 수 있는 것을 견출하였다.

- 본 발명에 있어서, 사용된 수식제로서는 일반식 (1)로 표시되는 티올기를 가지는 실란 커플링제를 특히 적절하게 이용할 수 있다.

- $$\text{HS}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{Si}\left(\text{R}^1\right)_x\left(0\text{R}^2\right)_{3-x}$$

- $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 돌림한 턱수수 1~4의 전극 아크릴기 및 페널기에서 선택되는 기름 나타내다. n은 메틸레이기

의 연쇄수를 표시하는 1~11의 정수이고, x는 0, 1 또는 2이다.)

[0011] 티올기를 가지는 실란 커플링제로서는 예를 들면, 3-메르캅토 프로필 트리메톡시 실란, 3-메르캅토 프로필 트리에톡시 실란, 3-메르캅토 프로필 메틸 디메톡시 실란, 3-메르캅토 프로필 에틸 디에톡시 실란, 1-메르캅토 메틸 메틸 디메톡시 실란, 11-메르캅토 운데실 트리메톡시 실란 등을 들 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에서, 사용되는 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머는 이하에서 들은 것을 사용할 수 있다. 또한, 표기상 「…(메트)아크릴레이트」 어떤 것은 「…아크릴레이트」 또는 「…메타크릴레이트」로 표시한다.

[0013] 먼저, 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머로서는, 예를 들면, 트리메티롤프로판트리메타크릴레이트, 트리메티롤프로판트리아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성트리메티롤프로판트리아크릴레이트, 웬타에리스톨트리아크릴레이트, 웬타에리스톨테트라아크릴레이트, 디웬타에리스톨헥사아크릴레이트, 테트라메티롤메탄트리아크릴레이트, 테트라메티롤메탄테트라아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아네이트아크릴레이트 등의 분기쇄 형상, 환상의 (메트)아크릴레이트류, 또는 우레тан아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 여기서 예로 들은 것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이것들을 1종류 또는 복수 조합하여 사용할 수 있다.

[0014] 또한, 사용하는 금속산화물 미립자로서는, 예를 들면, 실리카(SiO<sub>2</sub>), 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>), 티타니아(TiO<sub>2</sub>), ITO(주석도프산화인듐), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO), 산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등), 및 이들의 복수 미립자 등을 들 수 있다. 또한, 이와 같은 금속산화물 미립자는 표면에 수산기를 가진다.

[0015] 본 실시형태에서 사용되는 금속산화물 미립자의 입경으로서는 평균 1차 입자 지름이 100nm 이하이고, 바람직하게는 30nm 이하이다. 그 평균 1차 입자 지름이 100nm 이하인 것을 하드코트 수지조성물을 자외선으로 경화시킨 후에도 (메트)아크릴레이트 수지 특유의 투명성이 유지된다.

[0016] 또한, 금속산화물 미립자의 함유량은, 다관능(3관능 이상) (메트)아크릴레이트 모노머와 표면에 수산기를 가지는 금속산화물 미립자와의 혼합량에 대하여, 바람직하게 20중량%~70중량%, 더 바람직하게는 40중량%~60중량%이다. 금속산화물 미립자가 20중량% 미만이면, 그 효과가 발현되기 어렵다. 또한, 60중량%를 초과하면, 얻어진 수지조성물이 무르기 쉽다. 또한, 규소, 티탄, 지르코늄, 알루미늄 등의 반응성이 높은 금속 알콕시드를 금속산화물 미립자와 함께 첨가하거나, 금속산화물 미립자를 대신하여 첨가하는 것도 가능하다.

[0017] 또한, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제로 수식한 금속산화물 미립자를 포함하는 수지조성물에 2관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노머나 불소수지를 첨가하여 내후견고성(내구성)이나 내마찰성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 본 발명의 하드코트용 수지조성물에 사용가능한 2관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노мер로서는, 예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, N-아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈이미드, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 2-히드록시3-아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 테트라히드로페프릴(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-헵坦디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 2-부틴-1,4-디(메트)아크릴레이트, 시클로헥산-1,4-디메탄올디(메트)아크릴레이트, 1,5-헥탄디(메트)아크릴레이트, 트리메티롤에탄디(메트)아크릴레이트, 트리메틸로프로판디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디옥산글리콜디아크릴레이트 등의 직쇄 형상, 분기쇄 형상, 환상의 (메트)아크릴레이트류, 또는 2관능 이하의 우레탄아크릴레이트류 등을 들 수 있지만, 여기에 예로서 든 것에 한정되는 것은 아니다. 또한 이들을 1종류 또는 복수 조합시켜 사용할 수 있다. 또한, 2관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노머의 함유량은 다관능(3관능 이상)의 (메트)아크릴레이트 모노머에 대하여 30중량% 이하, 더 바람직하게는 10중량%~25중량%이다. 2 관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노머가 30중량%를 넘으면 얻어진 수지조성물 도막(하드코트층)이 무르기 쉽다.

[0019] 또한, 본 발명의 하드코트용의 수지조성물에 사용가능한 불소 수지로서는, 페플루오로폴리에틸아크릴레이트, 페플루오로폴리에틸메타크릴레이트, 함불소폴리실록산, 함불소환상폴리실록산, 함불소환상폴리실록산아크릴레이트, 함불소환상폴리실록산메타크릴레이트 등의 불소계 수지를 들 수 있지만, 여기에 예로 든 것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들을 1종류 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수 있다.

[0020] 특히, 비불소계 유기화합물과의 상용성이 우수하고, 광경화 가능한 불소 수지가 바람직하며, 극소량의 첨가량으로도 내마찰성을 향상시킬 수 있다.

[0021] 특히, 얻어진 하드코트용의 수지조성물을 자외선으로 경화시키기 위한 광중합 개시제의 예로서, 트리스(클로로메틸)트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(4'-메톡시스틸)-6-트리아진, 2-[2-(프란-2-일)에티닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-S-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-S-트리아진 등의 트리아진계 화합물, 벤조일메틸에테르, 벤조일에틸에테르, 벤조일이소프로필에테르, 벤조일부틸에테르 등의 벤조일계 화합물, 디에톡시아세토페논, 4-페녹시디클로로아세토페논, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르포리노페닐)-부탄-1-올(2-benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)1-butanol), 벤조페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 1-히드록시시클로헥실아세토페논 등의 아세토페논계 화합물, 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물, 벤질디메틸케탈, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, N,N-디메틸아미노안식향산이소아밀, 아실포스핀옥사이드 등을 들 수 있지만, 이들을 1종류 또는 2종류 이상을 병용하여 이용하여도 좋다. 첨가량은 (메트)아크릴레이트 모노머에 대하여 10중량% 이하로, 바람직하게는 0.5~5중량%로 사용한다.

[0022] 다음으로, 본 발명의 수지조성물의 제조방법에 관하여 설명한다.

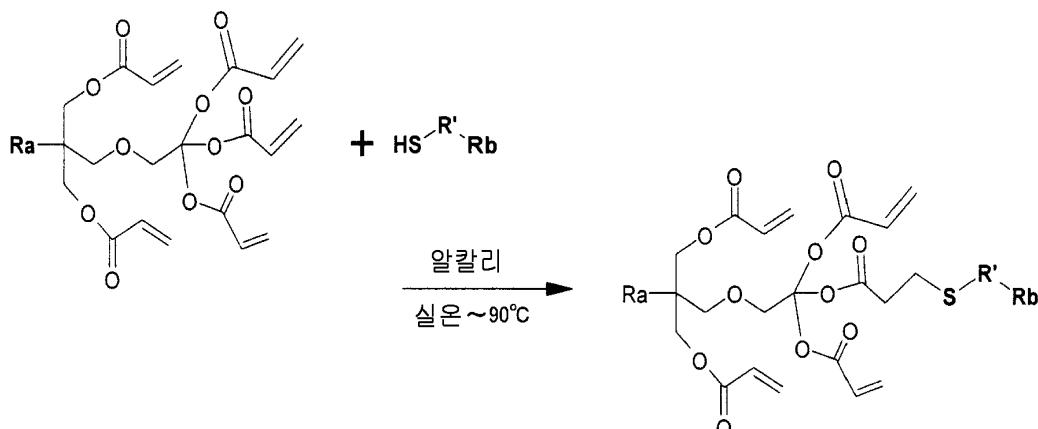
[0023] 먼저, 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제로 수식한 금속산화물 미립자를 연기 위해, 티올기(메르캅토기)를 가지는 수식제와, 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 소정량 혼합하여 혼합물을 제작한다.

[0024] 얻어진 혼합물을 알칼리 조건하에서 반응시키기 위해, 예를 들면 트리에틸아민을 소량 첨가하여, 실온~90°C의 범위에서 소정시간 반응시켜, 부가반응을 시킨다. 이와 같은 알칼리 조건 하에 의한 첨가반응에서, 수식제가 가지는 티올기와 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머가 가지는 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기가 공유결합(설피드 결합, -R-S-R'-; R 및 R'는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소쇄)되는 마이를 부가반응이 이루어져, 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성수식제가 얻어진다.

[0025] 이 반응은, 하기 화학식 1에서 표시한 것처럼, 수식제가 가지는 티올기와 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머가 가지는 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기가, 1:1로 부가반응하기 때문에, 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제에는 미반응의 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기가 남는다.

[0026] 또한, 이 반응에 의해 얻어지는 설피드 결합(-R-S-R'-; R 및 R'는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소쇄)에 의해, 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제에는 유연성(柔軟性)이 부여된다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] (여기서, Ra는 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머의 잔기, Rb는 티올기를 가지는 수식제의 잔기를 각각 나타내며, R'은 지방족 및/또는 방향족 탄화수소쇄를 나타낸다.)

[0030] 얻어진 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제에, 유기용매 중에 분산되는 표면에 수산기를 가지는 금속산화물 미립자를 소정량 첨가한다. 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제와 금속산화물 미립자와의 축합반응을 진행시키기 위해, 물로 희석한 알칼리 또는 산을 첨가하고 교반한다. 교반하면서 반응시키는 것에

의해, 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제로 수식된 금속산화물 미립자를 포함하는 용액이 얻어진다. 얻어진 용액에 상술한 중합개시제를 소정량 첨가하여, 목적의 하드코트용 수지조성물을 얻는다.

[0031] 본 발명에서는 실리카 입자 표면의 수산기수를 1.68mmol/g(참고: Polymer, Volume 47, Issue 11, 2006, 3754-3759)로 하여, 실리카 입자 표면의 수산기의 몇%가 다관능 (메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제에 치환된 것을 계산하여, 표면수식율로 하였다.

[0032] 표면수식율이 너무 낮으면 표면 경도, 내마찰성이 열악해지고, 너무 높으면 수지조성물의 보존안정성이 열악해진다. 금속산화물 미립자의 표면수식율은 바람직하게 10~85%의 범위, 더 바람직하게는 40~65%의 범위이다.

[0033] 또한, 내마찰성, 내후성 또는 내충격성을 더 향상시키는 경우에는, 중합개시제의 첨가시에 아울러 2관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노머 또는 불소 수지를 첨가한다. 본 발명의 하드코트용 수지조성물에 이용되는 2관능 이하의 (메트)아크릴레이트 모노머는, 다관능(3관능 이상)의 (메트)아크릴레이트 모노머에 대하여 30중량% 이하, 또한, 바람직하게는 10중량%~25중량%이다. 또한, 본 발명의 하드코트용 수지조성물에 이용되는 불소 수지는 수지조성물 전량에 대하여 0.01~1중량%이다.

[0034] 또한, 본 발명의 하드코트용 수지조성물에는, 필요에 따라서 광증감제, 레벨링제, 소포제, 유동성 조절제, 광안정제, 산화방지제, 착색제, 안료 등을 적절 배합하여도 좋다.

[0035] 또한, 본 발명의 하드코트용 수지조성물은 제조 프로세스도 간단하고, 저렴하게 제조할 수 있다. 이 하드코트용 수지조성물을 기재의 표면에 스판 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 플로우 코팅, 캡 코팅, 나이프 코팅, 다이 코팅, 롤 코팅, 그라비어 코팅법, 스크린 인쇄, 솔칠 등을 이용하여 소정의 두께만큼 도포한 후, 자외선을 조사하여 광 중합시키고 경화시켜서, 표면 경도나 내마찰성을 향상시키는 효과를 가지는 하드코트층이 기판 위에 형성된다.

[0036] 또한, 하드코트용 수지조성물의 도장 전에, 기재에 대하여 코로나 방전, 플라즈마 처리 등을 행하여 하드코트층과 기재와의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0037] 본 발명의 하드코트용 수지조성물은 PMMA 수지 시트에 한정되지 않고, 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴부타디엔스틸렌수지, 염화비닐수지, 폴리시클로올레핀계 수지, 폴리에틸렌텔레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌텔레프탈레이트 수지, 트리아세틸셀룰로오스 수지, 폴리에틸렌 수지, PMMA 수지와 폴리카보네이트 수지를 접합한 2층 및 3층 수지 등의 각종 시트, 필름, 성막 재료로 이용될 수 있다. 시트는 일반적으로 두께가 0.3~100mm, 필름은 30~300μm이다.

[0038] 하드코트층의 성막은 1~50μm, 바람직하게는 1~20μm가 되도록 한다. UV 조사는 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 무전극 램프, 크세논 램프, 메탈 할라이드 램프, 카본 아크등, LED 램프, 텅스텐 램프 등의 광원에서 발생되는 자외선으로 성막한다.

[0039] 또한, 본 발명의 하드코트용 수지조성물을 이용하여 기판을 도포하고, 하드코트층을 형성한 후, 이 하드코트층의 위에 기준의 반사 방지막을 직접 형성할 수도 있다. 하드코트층 위에 직접 반사 방지막이 형성되어도 밀착성이 좋아 벗겨지지 않는다. 또한, 반사 방지막이 형성되어도 하드코트용 수지조성물이 가지는 성막성(내마찰성능이나 표면 경도 등)이 저하되기 어렵다. 또한, 본 발명의 하드코트용 수지조성물이 도포되는 하드코트층 위에 기준의 방오제를 도포하여, 유행성을 향상시킬 수도 있다.

## 발명의 효과

[0040] 본 발명의 하드코트용 수지조성물에 의하면, 높은 내마찰성능 및 표면 경도(연필경도)가 얻어짐과 동시에, 성막 후의 코팅층의 내후성 또는 하드코트액으로서의 보존 안정성을 만족시킬 수 있다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이어서, 본 발명에 관한 실시예 및 비교예를 들어, 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] <실시예 1>

[0043] 다관능의 우레탄아크릴레이트 모노머(공영사화학주식회사 제품, UA-510H) 90 g에, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(신에초화학공업주식회사 제품, KBM803) 6.42g을 첨가하고, 트리에틸아민(키시다화학주식회사 제품) 0.408g

을 가하고 70°C에서 2시간 동안 가열하여, 다관능(메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제를 제조하였다. 부가 반응을 NMR에서 확인하였다. 다관능(메트)아크릴레이트 모노머 변성 수식제에 실리카 입자 분산 MIBK(메틸이소부틸케톤) 용액(닛산화학공업주식회사 제품, MIBK-ST, SiO<sub>2</sub> 30중량%, 평균입자지름 10~20nm)을 300g 첨가하고, 실온에서 교반 후, 메틸에틸케톤 21g과 순수 2.64g의 혼합액을 가하고, 하룻밤 실온에서 교반하고, 다관능 우레탄 아크릴레이트 모노머 변성 수식제로 수식된 실리카 입자를 포함하는 반응 용액을 제조하였다. 이 용액을 증발기로 농축하고, 고형분을 55중량%로 한 후, 여과하였다.

[0044] 상기 농축액에 광라디칼 중합 개시제(치마·스페셜리티 케미컬즈 제품, 이르가큐어-184) 2.27g, 퍼플루오로폴리에틸아크릴레이트(솔베이 솔렉시스주식회사 제품, AD-1700) 1.26g, 이관능 우레탄아크릴레이트(동아합성주식회사 제품, ARONIX M-1700) 11.65g을 가하고 교반하여, 목적의 하드코트용 수지조성물(하드코트액)을 제조하였다.

[0045] 두께 2mm의 투명한 PMMA 기재(아사히화성테크노플러스주식회사 제품, 데라글라스)에 바 코팅기를 이용하여 상기 하드코트액을 도공(塗工)하고, 이것을 공기분위기 하, 고압 수은등을 이용하여 약 900mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사하여, 막 두께 약 11μm의 하드코트층을 형성하였다.

[0046] 이와 같이 하여 얻어진 PMMA 판 위의 하드코트층에 관하여 하기의 측정 및 시험을 하여, 평가하였다. 또한, 하드코트층 제작 후 24시간 이상 경과하고 나서 이러한 측정 및 시험을 하였다. 또한, 하기 실시예 2~14, 비교예 1에 관해서도 동일한 측정 및 시험을 하고 평가하고, 그 결과를 표 1에 표시하였다.

#### [연필경도 시험]

[0048] 하드코트층 표면에 관하여 JIS-K-5600에 따라 연필경도를 측정하였다.

[0049] 구체적으로는, 연필의 원통 형상의 심을 그대로 남기고, 나무 부분만 제거하고, 심을 5~6mm 남긴다. 그 후, 연마지에서 평탄하게 한다. JIS에서 정해진 시험기에 연필을 세팅한다. 이 시험기는 수평 위치에서 연필의 끝이 도막면에 대하여 45±1°, 750±10g의 하중이 되도록 되어 있다.

[0050] 연필의 선단을 도막면 위에 설치하고 나서, 상술한 하중을 유지하면서 0.5~1mm/s의 이동속도로 시험기를 7mm 이상 이동시킨다. 시험 부분을 변화하면서, 적어도 3mm 이상의 상흔이 생길 때까지 연필의 경도를 높여 시험하였다. 상흔이 생기기 않은 가장 단단한 연필의 경도를 이 시험의 연필경도로 한다.

[0051] 연필 경도는 하기의 순으로 높아진다(단단해진다).

[0052] (부드럽다) 6B · 5B · 4B · 3B · 2B · B · HB · F · H · 2H · 3H · 4H · 5H · 6H (단단하다)

#### [내강철솜성 시험]

[0054] 하드코트층 표면에 대하여 #0000 강철솜(본스타판매주식회사, 본스타)을 이용하여 1.5kg하중/cm<sup>2</sup>, 10 왕복 문지른 때의 상처의 수를 하기 기준으로 평가하였다.

[0055] 시험은 스트로크 길이 10cm, 1 왕복/초의 속도로 하였고, 상처의 가장 많은 5mm 각 내의 상처 수를 육안으로 카운트하였다.

[0056] 상처가 0개 :A

[0057] 상처가 없지만 흐림이 있다 :AB

[0058] 상처가 1~5개 :B

[0059] 상처가 6~10개 :C

[0060] 상처가 11~15개 :D

[0061] 상처가 16~20개 :E

[0062] 상처가 21개 이상 :F

#### [내광성 시험]

- [0064] 하드코트액을 도공(塗工)한 PMMA 기재에 대하여 슈퍼 키세논 웨더 미터 SX75(스가시험기사 제품)를 이용하여 블랙패널 온도 63°C에서 1000시간까지 폭로시험을 하고, 시험 후의 외관을 평가하였다.
- [0065] [내열성 시험]
- [0066] 하드코트액을 도공(塗工)한 PMMA 기재를 80°C로 일정하게 1000시간까지 보관하고, 시험 후 외관을 평가하였다.
- [0067] [액의 안정성]
- [0068] 하드코트액 50㎖를 어두운 곳, 50°C에서 보관하고, 3개월 후의 코팅액의 상태를 관찰하여 평가하였다.
- [0069] 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0070] 또한, 실시예 1의 하드코트용 수지조성물(하드코트액)에 다량의 프로필렌글리콘모노메틸에테르(이하, PGM)를 가한 후, 증발기로 농축하였다. 같은 동작을 반복하여 PGM 용매의 하드코트용 수지조성물도 얻었다.
- [0071] <실시예 2>
- [0072] 실시예 1과 동일하게 농축공정까지 행하여 고형분을 55중량%로 한 후, 이루카코어-184 2.27g을 가하고 교반하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험하여, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0073] <실시예 3>
- [0074] 실시예 1과 동일하게 농축공정까지 행하고 고형분을 55중량%로 한 후, 이루카코어-184 2.27g, ARONIX M-1700 11.65g을 가하고 교반하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험하여, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0075] <실시예 4>
- [0076] 실시예 1과 동일하게 농축공정까지 행하고 고형분을 55중량%로 한 후, 이루카코어-184 2.27g, AD-1700 1.26g을 가하고 교반하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험하여, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0077] <실시예 5>
- [0078] 실시예 1과 동일하게 UA-510H 90g에 KBM803 6.42g을 첨가하고, 트리에틸아민 0.408g부를 가하고 70°C에서 2시간 동안 가열하였다. 가열 후, 반응액을 70°C에서 감압하고 트리에틸아민을 제거하였다. 이 반응액에 MIBK-ST 300g을 첨가하고, 실온에서 교반 후, 메틸에틸케톤 21g과 0.5중량% 초산수 용액 2.64g의 혼합액을 가하고, 하룻밤 실온에서 교반하였다. 그 후 실시예 1과 동일하게 고형분을 55중량%로 하고 나서, 이루카코어-184 2.27g을 가하여 교반하고 하드코어액을 제조하였다. 이 하드코어액을 이용하여 실시예 1과 동일한 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0079] <실시예 6>
- [0080] UA-510H를 대신하여 사관능 우레탄아크릴레이트(다이세르 · 사이텍주식회사 제품, EBECRYL 8210) 90g을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0081] <실시예 7>

[0082] UA-510H를 대신하여 펜타에리스톨트리아크릴레이트(공영화학주식회사 제품, 라이트아크릴레이트 PE-3A) 90g을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0083] <실시예 8>

[0084] KBM803을 대신하여 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란(신에츠화학공업주식회사 제품, KBM802) 5.89g을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0085] <실시예 9>

[0086] UA-510H 72g, KBM803 7.70g, 트리에틸아민 0.490g, MIBK-ST 360g으로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0087] <실시예 10>

[0088] UA-510H 108g, KBM803 5.14g, 트리에틸아민 0.326g, MIBK-ST 240g으로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0089] <실시예 11>

[0090] KBM803 3.21g, 트리에틸아민 0.204g으로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0091] <실시예 12>

[0092] KBM803 12.48g, 트리에틸아민 0.912g으로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0093] <실시예 13>

[0094] ARONIX M-1700을 대신하여 1관능 아크릴레이트인 ARONIX M-140(동아합성주식회사 제품) 11.65g을 이용한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0095] <실시예 14>

[0096] ARONIX M-1700을 대신하여 2관능 우레탄아크릴레이트인 EBECRYL 4858(다이셀·사이텍주식회사 제품) 19.67g을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 두께 1mm의 투명한 PMMA 기재(아사히화성테크노플러스주식회사 제품, 데라글라스)에 딥 코팅기를 이용하여 도공(塗工)하고, 이 것을 공기분위기 하, 고압 수은등을 이용하여 약 600mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사하여, 막 두께 약 11μm의 하드코트층

을 형성하였다. 실시예 1과 동일하게 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0097] <비>교예 1>

[0098] UA-510H를 대신하여 메틸메타크릴레이트(공영화학주식회사 제품, 라이트에스테르M) 90g을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 하드코트액을 제조하였다. 이 하드코트액을 이용하여 실시예 1과 동일하게 PMMA 판에 도공(塗工), 측정 및 시험을 하고, 평가하였다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0099] <비>교예 2>

[0100] UA-510H 90g, KBM803 6.42g, 용매로서 테트라하이드로푸란 300mL, 열 중합개시제로서 아조이소부티로니트릴(키시 다화학주식회사 제품, AIBN) 0.245g을 첨가하고, 질소가스로 치환한 후 70°C로 가열하였다. 가열개시 후 20분까지 전체가 겔화되었다. 겔화물 1.5g을 아세톤 20g에 첨가하고 24시간 동안 교반하였지만 용해된 것이 없었다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

실시 예	실란 카울링제	(페트)아크릴레 이트 모노마	알칼리	실리카 2판등모노M	첨가제		연필경도 볼소수지	강철솔 시험	내광성 시험	80°C 내열	액의안정성 50°C
					1관능 또는 2관능모노M	AD-1700 1.26g					
1	KBM803	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	A	500시간까지 외관변화없음	500시간까지 외관변화없음	외관변화없음
2	KBM803	90g	0.408g	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
3	KBM803	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	500시간까지 외관변화없음	외관변화없음
4	KBM803	90g	0.408g	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	A	500시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
5	KBM803	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
6	KBM803	90g	0.408g	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
7	KBM803	PE-3A	트리에틸아민	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	100시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
8	KBM802	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	A	500시간까지 외관변화없음	500시간까지 외관변화없음	외관변화없음
9	KBM803	90g	0.408g	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
10	KBM803	72g	0.490g	MIBK-ST	360g	360g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	500시간까지 외관변화없음	외관변화없음
11	KBM803	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
12	KBM803	108g	0.326g	MIBK-ST	240g	240g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	100시간까지 외관변화없음	외관변화없음
13	KBM803	90g	0.204g	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	AB	500시간까지 외관변화없음	500시간까지 외관변화없음	외관변화없음
14	KBM803	90g	0.408g	MIBK-ST	300g	11.65g	6H	A	1000시간까지 외관변화없음	1000시간까지 외관변화없음	외관변화없음

비교 예	실란 카울링제	(페트)아크릴레 이트 모노마	알칼리	실리카 2판등모노M	첨가제		연필경도 볼소수지	강철솔 시험	내광성 시험	80°C 내열	액의안정성 50°C
					2판등모노M	볼소수지					
1	KBM803	90g	0.408g	MIBK-ST	300g	6H	F	미평가	미평가	미평가	미평가
2	KBM803	90g	0.150g	겔화	—	—	—	—	—	—	—

[0101]

[0102] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 PMMA 판 위의 하드코트층(실시 예 1, 2, 3, 4, 8, 13, 14)에 관하여 하기의 시험을 하여, 평가하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

## [내습성 시험]

[0104] 하드코트액을 도공(塗工)한 PMMA 기재를 85°C, 습도 85%로 일정하게 500시간부터 1000시간까지 보관하고, 시험 후 외관을 평가하였다.

[0105]

[열 사이클 시험]

[0106]

하드코트액을 도공(塗工)한 PMMA 기재를 -40°C에서 1시간, 그 후 85°C에서 시간 보관한 것을 1 사이클로 하여 10 사이클을 반복한 후, 외관을 평가하였다.

[0107]

[낙구시험]

[0108]

하드코트액을 도공(塗工)한 PMMA 기재를 원통 형상의 알루미늄 치구 위에 고정하고, 높이 20cm까지 중심으로 강구(중량 36g, 지름 13/16인치)를 자유낙하시켜, 시험 후 외관을 평가하였다.

표 2

시시에 시	실란 커플링제	(예트)아크릴레 이트 모노미	알칼리	실리카	충가제		내습성 시험	열사이클 시험	낙구시험
					1관능 또는 2관능모노미	불소수지			
1	KBM803	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST ARONIX M-1700	AD-1700	6H	A	120시간까지 외관변화 없음	적은파티클발생 기재피손 없음
	6.42g	90g	0.408g	300g	11.66g	1.26g			
2	KBM803	UA-510H	트리아이틸아민	MIBK-ST	없음	6H	AB	60시간까지 외관변화 없음	적은파티클발생 기재피손 없음
	6.42g	90g	0.408g	300g					
3	KBM803	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST ARONIX M-1700	없음	6H	AB	120시간까지 외관변화 없음	적은파티클발생 기재피손 없음
	6.42g	90g	0.408g	300g	11.66g	1.26g			
4	KBM803	UA-510H	트리아이틸아민	MIBK-ST	없음	AD-1700	6H	60시간까지 외관변화 없음	적은파티클발생 기재피손 없음
	6.42g	90g	0.408g	300g	1.26g				
8	KBM802	UA-510H	트리에틸아민	MIBK-ST ARONIX M-1700	AD-1700	6H	A	120시간까지 외관변화 없음	적은파티클발생 기재피손 없음
	5.88g	90g	0.408g	300g	11.66g	1.26g			
13	KBM803	UA-510H	트리아이틸아민	MIBK-ST ARONIX M-140	없음	6H	AB	120시간까지 외관변화 없음	적은파티클발생 기재피손 없음
	6.42g	90g	0.408g	300g	11.66g				
14	KBM803	UA-510H	트리아이틸아민	MIBK-ST EBECRYL 4858	AD-1700	6H	A	120시간까지 외관변화 없음	적은파티클발생 기재피손 없음
	6.42g	90g	0.408g	300g	19.67g	1.26g			

[0109]

(결과)

[0110]

표 1, 표 2에 도시한 것처럼, 실시예 1~14의 수지조성물은 높은 내마찰성능 및 표면 경도를 가짐과 동시에, 성

막 후, 코팅층의 내후성, 하드코트 도포액으로서의 보존안정성이 양호한 것을 알 수 있었다.