

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2020 년 5 월 22 일 (22.05.2020) **WIPO | PCT**

(10) 국제공개번호
WO 2020/101253 A1

(51) 국제특허분류: *C09D 4/00* (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01) MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
C09D 7/63 (2018.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014976

공개:

(22) 국제출원일: 2019 년 11 월 6 일 (06.11.2019)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0138238 2018 년 11 월 12 일 (12.11.2018)KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (**KCC CORPORATION**)
[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김용주 (**KIM, Yong Joo**); 16930 경기도 용인시 수지구 만현로 99, 606-602, Gyeonggi-do (KR). 박규엽 (**PARK, Kyu Yeob**); 17079 경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 31, 209-501, Gyeonggi-do (KR). 김강수 (**KIM, Kang Soo**); 16902 경기도 용인시 기흥구 죽현로 12, 309-1502, Gyeonggi-do (KR). 박창만 (**PARK, Chang Man**); 48447 부산시 남구 진남로 159, 105-402, Busan (KR). 류석화 (**RYU, Suk Hwa**); 16874 경기도 용인시 수지구 푸른솔로 56, Gyeonggi-do (KR). 차준호 (**CHA, June Ho**); 16891 경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1, Gyeonggi-do (KR). 조창현 (**CHO, Chang Hyun**); 17056 경기도 용인시 처인구 명지로40번길 35-16, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 성암 (**SUNGAM SUH INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM**); 06252 서울시 강남구 역삼로 114, 9층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: HARD COATING COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 하드코팅 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to: a solventless hard coating composition having excellent weather resistance and workability; and a molded product to which same is applied so as to form a coating layer thereon.

(57) 요약서: 본 발명은 내후성 및 작업성이 우수한 무용제 하드코팅 조성물 및 이를 적용하여 형성된 코팅층을 포함하는 성형품에 관한 것이다.



WO 2020/101253 A1

명세서

발명의 명칭: 하드코팅 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 내후성 및 작업성이 우수한 하드코팅 조성물 및 이를 적용하여 형성된 코팅층을 포함하는 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 자동차용 성형품, 예를 들어 헤드램프 PC 렌즈(polycarbonate lens) 등의 자동차 부품의 하드코팅 용도로 사용되는 도료 조성물에는 우수한 생산성, 부착성, 내수성, 내후성 등이 요구된다. 또한, 자동차 부품용의 경우, 스프레이(Air Spray) 도장 등의 방법으로 도장이 가능하여야 우수한 외관, 작업성 및 생산성을 확보할 수 있다. 이러한 스프레이(Air spray)나 플로우 코팅(Flow coating) 등의 도장용 도료 조성물은 고형분(NV) 함량이 낮고 상대적으로 용제 함량이 높기 때문에, 환경설비가 갖춰지지 않은 곳에서 도장 시 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)이 많이 발생되어 환경오염을 야기하는 문제가 있다.
- [4] 휘발성 유기화합물은 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 휘발성 유기화합물을 지칭한다. 휘발성 유기화합물은 대기 중에서 광화학 반응을 일으켜 오존 등의 광화학 산화성 물질 생성 및 광화학 스모그 유발을 초래하며, 발암물질이기도 하다. 따라서, 근래 유럽 등 선진국을 중심으로 휘발성 유기화합물의 함량에 대한 규제가 엄격해졌고, 이러한 규제에 따라 휘발성 유기화합물을 제거하는 설비의 운용이 필요할 뿐만 아니라 폐기비용 및 환경비용이 지속적으로 발생하는 문제점이 있다.
- [5] 휘발성 유기화합물을 줄이기 위한 방법으로 물을 용매로 사용하는 수계 도료, 용제를 전혀 사용하지 않는 분체도료, 도료의 고형분을 늘린 하이솔리드형 도료를 사용하는 기술이 지속적으로 개발되고 있다. 일례로 일본 공개특허공보 JP 2006-036985 A에는 무용제화 및 하이솔리드화가 가능한 2액 상온 경화형 오르가노 폴리실록산계 도료 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 종래의 도료 조성물은 무용제 도료의 단점인 외관 특성, 작업성 등의 문제를 극복하는 동시에 우수한 외관 확보를 위한 워 스프레이(Warm Spray) 공법을 적용하기에 충분한 물성을 확보하지 못하고 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 휘발성 유기화합물을 사용하지 않으면서도, 내후성 및 작업성이 우수한 무용제 하드코팅 조성물을 제공한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 무용제 하드코팅 조성물을 적용하여 형성된 코팅층을

포함하는 성형품(예를 들어, 자동차 헤드램프용 렌즈)을 제공한다.

[9]

과제 해결 수단

[10] 본 발명은 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 모노머 및 광개시제를 포함하고, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 6관능 이상의 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, 3관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 및 2관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 하드코팅 조성물을 제공한다.

[11]

발명의 효과

[12] 본 발명은 휘발성 유기화합물을 포함하지 않아 환경 오염을 경감시키면서도, 내후성 및 작업성이 우수한 하드코팅 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 도료의 재활용이 가능하여 도료 폐기물 발생을 최소화할 수 있으므로, 생산성 및 경제성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 워밍 스프레이(Warm Spray) 공법이 적용 가능하여, 도막의 우수한 외관 확보가 가능한 하드코팅 조성물을 제공한다.

[13] 본 발명에 따른 무용제 하드코팅 조성물을 적용한 고내후성 코팅층을 포함하는 자동차 헤드램프용 렌즈는 외관 품질이 우수하고 야간 주행 안정성이 확보된다.

[14]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[15] 본 발명에서 사용된 수지의 분자량 및 중량평균분자량은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 방법으로 측정할 수 있다. 또한, 올리고머 및 모노머의 유리전이온도는 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC)으로 측정할 수 있다.

[16] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다. 그러나, 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[17]

[18] <하드코팅 조성물>

[19] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 모노머 및 광개시제를 포함하고, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 6관능 이상의 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, 3관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 및 2관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머를 포함한다. 필요에 따라 자외선 흡수제, 광 안정제, 실리콘 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이하 본 발명의 하드코팅 조성물의

조성을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[20]

[21] 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머

[22] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머를 도막을 형성하는 주(主)성분으로서 포함한다. 상기 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는 도막 전체의 가교밀도를 컨트롤하여 하드코팅 도막의 강도, 고온 내구성 및 부착성을 발현하는 역할을 수행한다.

[23] 본 발명의 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머, 3관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머 및 2관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머를 포함한다. 위와 같이 3종의 올리고머를 혼용하여 사용하는 경우, 도료 내 고형분이 높아져서 내열성, 내후성, 경도 면에서 우수한 도막 물성을 나타낼 수 있다.

[24] 상기 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는 중합 가능한 불포화 그룹인 중합성 관능기를 6개 이상, 예를 들어 6 내지 16개, 다른 예로 6 내지 10개, 또 다른 예로 6개 가질 수 있다. 상기 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 내지 3,700 g/mol일 수 있으며, 예를 들어 1,500 내지 2,000 g/mol일 수 있다. 상기 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머가 전술한 중량평균분자량 범위를 가질 경우, 반응성이 우수하고 건조도막의 내열성, 내후성 및 경도 등의 물성이 우수하다.

[25] 상기 3관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는 중합성 관능기를 3개 포함하고 있는 것을 말한다. 상기 3관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 내지 3,500 g/mol, 예를 들어 1,200 내지 2,500 g/mol, 다른 예로 1,500 내지 2,500 g/mol일 수 있다. 상기 3관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머가 전술한 중량평균분자량 범위를 가질 경우, 건조도막의 내열성, 내후성 및 부착성 등의 물성이 우수하다.

[26] 상기 2관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는 중합성 관능기를 2개 포함하고 있는 것을 말한다. 상기 2관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머의 함량을 조정함으로써, 코팅층의 경화 밀도 조절이 가능하며, 이를 통해 건조도막이 우수한 물성을 확보할 수 있다. 상기 2관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는 하드코팅 조성물의 점도를 적절한 수준으로 형성하여 우수한 가공성을 구현할 수 있고, 코팅층의 경화 밀도를 조절하여 내스크래치성을 향상시키는 역할을 한다. 상기 2관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머의 중량평균분자량(Mw)은 100 내지 800 g/mol일 수 있으며, 예를 들어 100 내지 500 g/mol일 수 있다. 상기 2관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머가 전술한 중량평균분자량 범위를 가질 경우, 건조도막의 내열성, 내후성 및 경도 등의 물성이 우수하다.

[27] 일례로, 상기 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머, 3관능성 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머 및 2관능성 우레탄(메타)아크릴레이트

올리고머의 혼합 비율은 1 : 0.05 내지 0.5 : 0.05 내지 0.5의 중량비일 수 있다.

- [28] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 하드코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 6관능 이상의 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 20 내지 40 중량%, 3관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 1 내지 10 중량% 및 2관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 1 내지 10 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머가 전술한 배합비로 혼용되는 경우, 도막의 우수한 강도와 내열성이 발현되고, 기재와의 부착성을 개선시킬 수 있다.

[29]

[30] (메타)아크릴레이트 모노머

- [31] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 및 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머 중 1종 이상을 포함한다. 상기 (메타)아크릴레이트 모노머는 고분자간 가교밀도를 조절하는 가교제 역할을 하며, 도막의 경도, 부착성, 외관 특성, 작업성 등의 경화물성을 보조하는 작용을 한다.

- [32] 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머는 중합성 관능기를 3개 이상, 예를 들어 3 내지 10개, 다른 예로 3 내지 5개 갖는 것일 수 있다. 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머의 분자량은 200 내지 400 g/mol일 수 있으며, 유리전이온도(Tg)는 40 내지 80°C일 수 있다.

- [33] 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머의 비제한적인 예로는, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트(TMPTMA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(PETA), 글리세릴프로폭시레이티드 트리아크릴레이트(GPTA), 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(PETTA), 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트(DPPA), 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 또는 이들의 혼합물이 있다.

- [34] 상기 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머는 중합성 관능기를 2개 이하, 예컨대 2개 포함하는 것을 말한다. 상기 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머의 분자량은 150 내지 300 g/mol일 수 있으며, 유리전이온도(Tg)는 25 내지 60°C일 수 있다.

- [35] 상기 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머의 비제한적인 예로는, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 1,6-헥산디올 디메타아크릴레이트(HDDMA), 부탄디올 디아크릴레이트(BDDA), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트(NPGDA), 폴리에틸렌글리콜 400 디아크릴레이트(PEG400DA), 폴리에틸렌글리콜 200 디아크릴레이트(PEG200DA), 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 테트라에틸렌글리콜

디메타아크릴레이트(TTEGDMA), 9-에틸렌글리콜 디아크릴레이트(9-EGDA), 트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트(TEGDMA) 또는 이들의 혼합물이 있다.

[36] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물의 일 실시예로써, 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 및 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머를 혼용하여 사용할 수 있다. 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 및 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머를 혼용함으로써, 도료의 작업성, 외관 특성 및 경화도를 조절할 수 있다. 일례로, 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 및 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머의 혼합 비율은 1 : 0.2 내지 1의 중량비일 수 있다.

[37] 본 발명에서, 상기 (메타)아크릴레이트 모노머의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 일례로 당해 하드코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 30 내지 75 중량%일 수 있다. 상기 (메타)아크릴레이트 모노머의 함량이 전술한 범위에 해당될 경우, 도막의 고온 접착력이 향상되며, 우수한 강도, 내열성 및 외관 특성을 발현하고, 다른 기재와의 부착성을 개선할 수 있다. 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 및 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머를 혼용하는 경우, 하드코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머의 함량은 20 내지 45 중량%, 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머의 함량은 9 내지 30 중량%일 수 있다.

[38]

[39] 광개시제

[40] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 광개시제를 포함한다. 상기 광개시제는 자외선(UV) 등에 의해 여기되어 광중합을 개시하는 역할을 하는 성분으로서, 당 분야의 통상적인 광개시제를 제한 없이 사용할 수 있다.

[41] 사용 가능한 광개시제의 비제한적인 예를 들면, Irgacure 184, Irgacure 369, Irgacure 651, Irgacure 819, Irgacure 907, 벤지온알킬에테르(Benzionalkylether), 벤조페논(Benzophenone), 벤질디메틸카탈(Benzyl dimethyl katal), 하이드록시사이클로헥실페닐아세톤(Hydroxycyclohexyl phenylacetone), 클로로아세토펜논(Chloroacetophenone), 1,1-디클로로아세토펜논(1,1-Dichloro acetophenone), 디에톡시아세토펜논(Diethoxy acetophenone), 하이드록시아세토펜논(Hydroxy Acetophenone), 2-클로로티옥산톤(2-Choro thioxanthone), 2-ETAQ(2-EthylAnthraquinone), 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판논(2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl-1-propanone), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스파인옥사이드(Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide), 메틸벤조일포메이트(methylbenzoylformate) 등이 있으며,

이들을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼용할 수 있다.

- [42] 본 발명에서, 상기 광개시제의 함량은 하드코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 광개시제의 함량이 전술한 범위에 해당될 경우, 도막의 물성 저하 없이 광중합 반응이 충분히 이루어질 수 있다.

[43]

[44] 첨가제

- [45] 전술한 성분들 이외에, 본 발명의 하드코팅 조성물은 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 당 분야에 공지된 첨가제를 제한 없이 사용할 수 있다.

첨가제로서 자외선 흡수제, 광안정제, 실리콘계 레벨링제 등을 1종 이상 혼용함으로써 도료의 평활성 및 도막의 외관 특성, 내후성 등을 개선할 수 있다.

- [46] 본 발명의 하드코팅 조성물은 당 분야에 알려진 통상적인 자외선 흡수제를 포함한다. 상기 자외선 흡수제는 둘 이상의 자외선 흡수기를 갖는 트리아진계 자외선 흡수제일 수 있으며, 예를 들어 자외선 흡수성 에스테르기를 둘 이상 갖는 하이드록시 페닐 트리아진 유도체를 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- [47] 상기 자외선 흡수제의 분자량은 500 g/mol 이상(예컨대, 500 내지 2,000 g/mol)일 수 있다. 상기 자외선 흡수제의 분자량이 500 g/mol 미만이면 휘발성과 추출성이 커서 옥외 폭로 시 자외선 흡수제 성분이 도막에 잔존하기 어렵고, 이에 따라 도막의 내구성 및 내후성이 저하될 수 있다.

- [48] 본 발명에서, 상기 자외선 흡수제의 함량은 하드코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 5 중량%일 수 있다. 상기 자외선 흡수제의 함량이 전술한 범위를 벗어날 경우 도막의 내후성 향상 효과가 얻어지기 어려우며, 자외선 경화 시 경화장애가 초래될 수 있다.

- [49] 사용 가능한 다른 첨가제로는 광안정제(예컨대, HALS), 산화방지제(예컨대, 페놀계 산화방지제), 습윤제(예컨대, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산), 레벨링제(예컨대, 실리콘 디아크릴레이트계 및 실리콘 폴리아크릴레이트계 화합물), 윤활제, 표면 조정제, 계면 활성제, 소포제(예컨대, 디메틸폴리실록산), 슬립제, 얼룩 방지제, 유연제, 증점제, 폴리머 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼용할 수 있다. 이러한 첨가제 성분들은 도료의 작업성 및 도막의 평활성을 강화시킨다.

- [50] 본 발명에서, 상기 첨가제의 함량은 당 분야에 공지된 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다. 일례로, 상기 첨가제 각각의 사용량은 당해 하드코팅 조성물 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%일 수 있다.

[51]

[52] <성형품>

- [53] 본 발명은 전술한 하드코팅 조성물로부터 형성된 코팅층을 포함하는 성형품(예를 들어, 자동차용 헤드램프)를 제공한다.

- [54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 자동차 헤드램프는 플라스틱 기재 및 상기

플라스틱 기재의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 전술한 하드코팅 조성물로부터 형성된 코팅층을 포함한다.

- [55] 상기 플라스틱 기재는 헤드램프 분야에 사용되는 통상적인 기재(substrate) 성분을 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 열가소성 플라스틱, 열경화성 플라스틱 등이 있다. 사용 가능한 플라스틱 기재의 비제한적인 예로는, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에테르설폰(PES), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리염화비닐(PVC) 또는 이들의 2종 이상 조합 등이 있다. 전술한 성분의 플라스틱 기재를 사용할 경우, 본 발명의 하드코팅 조성물과의 초기 및 고온 부착성이 우수하다.
- [56] 상기 조성물로 이루어지는 코팅층의 두께는 용도에 따라 다양하게 조절할 수 있으며, 일례로 5 내지 25 μm , 다른 예로 5 내지 20 μm 범위일 수 있다. 전술한 두께 범위를 가질 경우, 플라스틱 기재 표면과의 부착성이 우수하고 외관 불량을 방지할 수 있다.
- [57] 상기 하드코팅 조성물을 플라스틱 기재 상에 도포하는 방법은 당 분야의 통상적인 도포 방법, 예컨대 스프레이 코팅, 브러싱, 플로우 코팅, 딥 코팅, 스펀 코트 등을 채용할 수 있다. 일례로 상기 하드코팅 조성물은 워 스프레이(Warm Spray) 공법을 적용하여 플라스틱 기재에 도포될 수 있다. 상기 하드코팅 조성물은 용제를 포함하지 않음에도 불구하고, 워 스프레이 코팅법을 적용할 수 있는 점도를 가지고 있으며, 도포 시 우수한 외관을 확보할 수 있다.
- [58] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물로 형성된 코팅층은 플라스틱 기재(예컨대, PC 소재)와의 부착성이 뛰어날 뿐만 아니라, 외관, 내열성, 내습성, 내냉열성 등 도막의 전반적인 물성 면에서 우수하다. 따라서, 이러한 고내후성 코팅층을 포함하는 자동차 헤드램프용 렌즈는 외관 품질이 우수하고 야간 주행 안정성이 확보된다.

[59]

발명의 실시를 위한 형태

- [60] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[61]

[실시예 1-10]

- [63] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라, 6관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A), 3관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(B), 2관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(C), 아크릴레이트 모노머(D), 광개시제(E 및 F), 자외선 흡수제(G), 광안정제(H), 실리콘 첨가제(I)를 사용하여, 실시예 1-10의 하드코팅 조성물을

제조하였다.

[64] [표1]

성분		실시예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	A-1	30	20	40				17	45	30	30
	A-2				30						
	A-3					30					
	A-4						30				
B		5	2	3	5	5	5	6	5	6	4
C		5	8	3	5	5	5	7	6	7	5
D	D-1	30	40	27	30	30	30	40	22	40	20
	D-2	20	20	17	20	20	20	20	12	7	31
E		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
F		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
G		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
H		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
I		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TOTAL		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

- [65] A-1: 6관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(CN968NS, Sartomer社, 중량평균분자량: 2,000 g/mol)
- [66] A-2: 6관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(CN9010, Sartomer社, 중량평균분자량: 2,500 g/mol)
- [67] A-3: 6관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(EB8301, Sartomer社, 중량평균분자량: 1,300 g/mol)
- [68] A-4: 6관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(EB9310, Cytec社, 중량평균분자량: 3,600 g/mol)
- [69] B: 3관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(EB8301, Cytec社, 중량평균분자량: 1,350 g/mol)

- [70] C: 2관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(UO-HE02, KCC社, 중량평균분자량: 275 g/mol)
- [71] D-1: 3관능성 (메타)아크릴레이트 모노머(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA, 분자량: 296 g/mol)
- [72] D-2: 2관능성 (메타)아크릴레이트 모노머(1,6-hexanediol diacrylate, 분자량: 226 g/mol)
- [73] E: 광개시제(1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, Micure CP-4, 미원상사社)
- [74] F: 광개시제(비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스파인옥사이드, Irgacure 819, BASF社)
- [75] G: 자외선 흡수제(Hydroxyphenyl Triazines, HPT)
- [76] H: 광안정제(HALS, TINUVIN123, BASF社)
- [77] I: 실리콘 첨가제(BYK-333, BYK社)
- [78]
- [79] **[비교예 1-3]**
- [80] 하기 표 2에 기재된 구성에 따라 배합한 것을 제외하고는, 실시예 1-10과 동일한 방법으로 비교예 1-3의 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[81] [표2]

성분		비교예		
		1	2	3
A	A-1	30	30	
	A-2			
	A-3			
	A-4			
B		10		10
C			10	10
D	D-1	30	30	42
	D-2	20	20	28
E		3	3	3
F		2	2	2
G		3	3	3
H		1	1	1
I		1	1	1
TOTAL		100	100	100

[82] [실험예 - 물성 평가]

[83] 실시예 1-10 및 비교예 1-3에서 제조된 하드코팅 조성물을 투명 폴리카보네이트(PC) 시편에 약 12 μm (Top layer, 건조 도막 두께 기준)로 웨 스프레이 코팅한 후, 80°C의 온도 조건에서 30분 건조한 후, 24시간 동안 자연 건조하였다. 하기 표 3에 기재된 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 4 및 표 5에 나타내었다.

[84] [표3]

항목	평가 방법
부착성 시험	ASTM D3359에 의거 크로스 컷 테이프 테스트(cross cut tape test)를 시행하여 평가
내습성 시험	50±2°C, 98±2%안 조건에서 240시간 동안 방치한 후, 꺼내어 1시간 동안 방치하여 관찰 시, 도막에 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택 저하 등이 없고, 부착성에 이상이 없는지 평가
내수성 시험	40±2°C, 조건에서 240시간 동안 침적한 후, 꺼내어 수분을 제거하고 1시간 동안 방치하여 관찰 시, 도막에 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택 저하 등이 없고, 부착성에 이상이 없는지 평가
내열성 시험	120±2°C 조건 하에서 240시간 방치 후 꺼내어 실온에서 1시간 동안 방치한 후, 도막에 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택 저하 등이 없고, 부착성에 이상이 없는지 평가
냉냉열 사이클(Cycle) 시험	시편을 (80±2°C, 95% RH 조건에서 4hrs 방치 → -40±2°C, 95% RH 조건에서 4hrs 방치)하는 일련의 과정을 5회 반복하고, 실온 조건에서 1h 방치한 후, 도막에 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택 저하 등이 없고, 부착성에 이상이 없는지 평가
외 관	변색, 광택 저하, 내저짐(Sagging)성, Orange Peel 등 육안으로 식별 가능한 결함이 없는지 평가
레벨링	Orange Peel 육안으로 관찰하여 평가
내후성 시험	내후성 테스트 이후의 외관 평가(측정장비: Weather-O-Meter, CI 5000, ATLAS,) SAE J2527 및 PV3930 Spec. 만족할 것
평가 기준	매우 우수 (◎), 양호 (○), 불량 (×)

[85] [표4]

	실시예									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
초기부착	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	80/ 100	80/ 100	100/ 100	100/ 100
내습성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
내수성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○
내열성	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎
내냉열 Cycle성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
외관평가 (마이크로레이션)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
레벨링	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
내후성(△E)	2.9	2.9	2.9	3.1	3.1	3.3	3.5	3.2	2.9	3.4
내후성(크랙)	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○

[86] [표5]

	비교예		
	1	2	3
초기부착	100/100	70/100	70/100
내습성	○	◎	○
내수성	○	○	○
내열성	○	X	X
내냉열 Cycle성	◎	○	◎
외관평가 (마이그레이션)	X	X	○
레벨링	X	X	○
내후성(△E)	3.5	3.8	4.2
내후성(크랙)	○	X	X

[87] 상기 표 4 및 표 5에 나타낸 바와 같이, 6관능 이상의 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 3관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머 및 2관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머 3종을 모두 포함하는 하드코팅 조성물을 적용한 실시예 1-10의 도막은 측정된 모든 항목에서 우수한 물성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 반면 6관능 이상의 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 3관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머 및 2관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머 중 2종만을 포함하는 하드코팅 조성물을 적용한 비교예 1-3의 도막은 측정된 물성 중 하나 이상이 열악한 것으로 나타났다.

[88]

산업상 이용가능성

[89]

본 발명은 휘발성 유기화합물을 포함하지 않아 환경 오염을 경감시키면서도, 내후성 및 작업성이 우수한 하드코팅 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 도료의 재활용이 가능하여 도료 폐기물 발생을 최소화할 수 있으므로, 생산성 및 경제성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 워밍스프레이(Warm Spray) 공법이 적용 가능하여, 도막의 우수한 외관 확보가 가능한 하드코팅 조성물을 제공한다.

청구범위

- [청구항 1] 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 모노머 및 광개시제를 포함하고,
상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 6관능 이상의 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, 3관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 및 2관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 하드코팅 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 하드코팅 조성물 총 중량을 기준으로, 6관능 이상의 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 20 내지 40 중량%, 3관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 1 내지 10 중량% 및 2관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 1 내지 10 중량%를 포함하는 하드코팅 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, (메타)아크릴레이트 모노머는 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 및 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머 중 1종 이상을 포함하는 하드코팅 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 및 2관능 이하의 (메타)아크릴레이트 모노머의 혼합 비율은 1 : 0.2 내지 1의 중량비인 하드코팅 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 하드코팅 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 22 내지 60 중량% 및 (메타)아크릴레이트 모노머 30 내지 75 중량% 및 광개시제 1 내지 10 중량%를 포함하는 하드코팅 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 하드코팅 조성물을 적용하여 형성된 코팅층을 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014976**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09D 4/00(2006.01)i, C09D 7/63(2018.01)i, C09D 7/40(2018.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 4/00; B05D 1/36; B32B 27/08; C09D 175/04; C09D 183/02; C09D 4/02; C09D 4/06; C09D 7/40; G02B 1/14; C09D 7/63

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: urethane acrylate, oligomer, hard coating, acrylate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0050296 A (GAEMA TECH) 29 April 2014 See claims 1-3, 13; paragraph [0013].	1-6
X	KR 10-2017-0084396 A (LG CHEM, LTD.) 20 July 2017 See claims 1, 2; paragraph [0015].	1,2,5
Y		3,4,6
Y	KR 10-2016-0139206 A (CHO KWANG PAINT CO., LTD.) 07 December 2016 See claim 1.	3,4,6
A	KR 10-2018-0082880 A (KCC CORPORATION) 19 July 2018 See the entire document.	1-6
A	KR 10-2017-0130866 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 29 November 2017 See the entire document.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 FEBRUARY 2020 (11.02.2020)

Date of mailing of the international search report

12 FEBRUARY 2020 (12.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/014976

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0050296 A	29/04/2014	KR 10-1402105 B1	02/06/2014
KR 10-2017-0084396 A	20/07/2017	None	
KR 10-2016-0139206 A	07/12/2016	KR 10-1739072 B1	26/05/2017
KR 10-2018-0082880 A	19/07/2018	KR 10-1975885 B1	10/05/2019
KR 10-2017-0130866 A	29/11/2017	CN 107402414 A	28/11/2017
		JP 2017-207754 A	24/11/2017
		KR 10-2031659 B1	14/10/2019
		TW 201742882 A	16/12/2017
		US 2017-0335136 A1	23/11/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 4/00(2006.01)i, C09D 7/63(2018.01)i, C09D 7/40(2018.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 4/00; B05D 1/36; B32B 27/08; C09D 175/04; C09D 183/02; C09D 4/02; C09D 4/06; C09D 7/40; G02B 1/14; C09D 7/63

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate), 올리고머(oligomer), 하드코팅(hard coating), 아크릴레이트(acrylate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0050296 A ((주) 개마텍) 2014.04.29 청구항 1-3, 13; 단락[0013]	1-6
X	KR 10-2017-0084396 A (주식회사 엘지화학) 2017.07.20 청구항 1, 2; 단락 [0015]	1, 2, 5
Y		3, 4, 6
Y	KR 10-2016-0139206 A (조광페인트주식회사) 2016.12.07 청구항 1	3, 4, 6
A	KR 10-2018-0082880 A (주식회사 케이씨씨) 2018.07.19 전체 문헌	1-6
A	KR 10-2017-0130866 A (동우 화인켐 주식회사) 2017.11.29 전체 문헌	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 02월 11일 (11.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 12일 (12.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



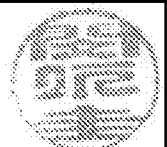
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0050296 A	2014/04/29	KR 10-1402105 B1	2014/06/02
KR 10-2017-0084396 A	2017/07/20	없음	
KR 10-2016-0139206 A	2016/12/07	KR 10-1739072 B1	2017/05/26
KR 10-2018-0082880 A	2018/07/19	KR 10-1975885 B1	2019/05/10
KR 10-2017-0130866 A	2017/11/29	CN 107402414 A	2017/11/28
		JP 2017-207754 A	2017/11/24
		KR 10-2031659 B1	2019/10/14
		TW 201742882 A	2017/12/16
		US 2017-0335136 A1	2017/11/23