



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0067644
(43) 공개일자 2019년06월17일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09D 183/16</i> (2006.01) <i>B05D 3/02</i> (2006.01)
 <i>B05D 3/06</i> (2006.01) <i>B05D 7/02</i> (2006.01)
 <i>B05D 7/24</i> (2006.01) <i>C09D 7/00</i> (2018.01)
 <i>C09D 7/40</i> (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09D 183/16</i> (2013.01)
 <i>B05D 3/0254</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0167783
 (22) 출원일자 2017년12월07일
 심사청구일자 2017년12월07일</p> | <p>(71) 출원인
 건양대학교산학협력단
 충청남도 논산시 대학로 121 (내동)</p> <p>(72) 발명자
 송기창
 대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)
 양준호
 대전광역시 유성구 구죽로 16 한마을아파트 109동 1201호
 조용주
 경기도 화성시 병점3로 88 느치미마을주공3단지 301동 1305호</p> <p>(74) 대리인
 특허법인도담, 김대영</p> |
|---|--|

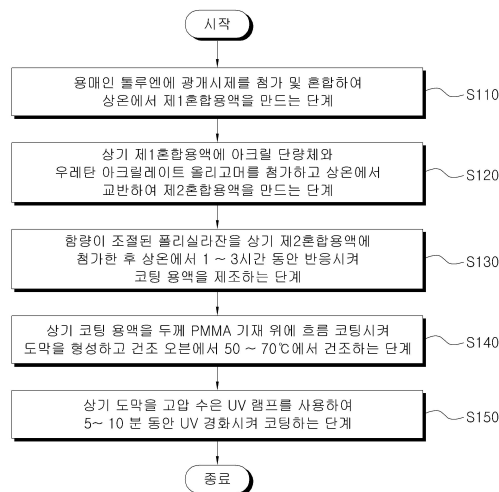
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드 코팅액 및 도막 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리실라잔을 우레탄 아크릴레이트와 혼합시킴에 따라 제조된 용액을 polymethylmethacrylate(PMMA) 시트에 흐름 코팅한 후 UV를 통해 경화시킴에 따른 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드코팅액 및 도막 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B05D 3/067 (2013.01)

B05D 7/02 (2013.01)

B05D 7/24 (2013.01)

C09D 7/20 (2018.01)

C09D 7/63 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0442274

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학협력기술개발사업

연구과제명 플라스틱 기재용 눈부심 방지 및 내지문성을 갖는 폴리실라잔계 고경도 하드코팅액 개발

기 여 율 1/1

주관기관 건양대학교산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

용매인 톨루엔 100 중량부에 광개시제 2 내지 2.5 중량부를 상온에서 혼합하여 제1혼합용액을 만드는 단계(S 110);

상기 제1혼합용액 100 중량부에 아크릴 단량체 2.5 내지 3.5 중량부와 우레탄 아크릴레이트 올리고머 40 내지 48 중량부를 첨가하고 상온에서 교반하여 제2혼합용액을 만드는 단계(S 120);

상기 제2혼합용액 100 중량부에 폴리실라잔 2 내지 15 중량부를 첨가한 후 상온에서 1 ~ 3시간 동안 반응시켜 코팅 용액을 제조하는 단계(S 130); 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드코팅액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광개시제는 하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(hydroxy cyclohexyl phenyl ketone)이고, 아크릴 단량체는 hexane-1,6 diol diarylate인 것을 특징으로 하는 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드코팅액의 제조방법.

청구항 3

제1항에 따른 하드 코팅액을 두께 PMMA 기재 위에 흐름 코팅시켜 도막을 형성하고 건조 오븐에서 50 ~ 70℃에서 건조하는 단계(S 140);

상기 도막을 고압 수은 UV 램프를 사용하여 5~ 10분 동안 UV 경화시켜 코팅하는 단계(S 150); 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드코팅 도막 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 UV 경화형 하드 코팅액 및 도막 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 폴리실라잔을 우레탄 아크릴레이트와 혼합시킴에 따라 제조된 용액을 polymethylmethacrylate(PMMA) 시트에 흐름 코팅한 후 UV를 통해 경화시킴에 따른 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드코팅액 및 도막 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] Polymethylmethacrylate(PMMA), polyethyleneterephthalate(PET)나 polycarbonate(PC)와 같은 플라스틱 소재의 경우 투명하고 유연하여 광학렌즈, 모바일 폰, 터치 패널과 같은 광학기기의 소재로 주목받고 있지만 표면경도 및 내충격 물성이 낮고 열 변형에 취약하므로 광학기기의 소재로 적용되기에 어려움이 있으므로 이를 보완하기 위해 투명 플라스틱 소재의 표면에 하드 코팅을 함에 의해 소재의 표면경도를 높이고 있다.

[0003] 하드 코팅 용액의 경화 방식으로는 열에너지를 이용해 경화시키는 열경화법과 가시광선 보다 파장이 짧은 UV 광을 이용해 경화시키는 UV 경화법이 있다.

[0004] 이 중 UV 경화법은 경화가 수분 내에 이루어지므로 건조 오븐 내에서 고온과 장시간의 경화 조건을 요구하는 열경화법에 비해 경화속도가 빨라 생산성이 향상되며, 에너지가 절감되는 장점이 있다.

[0005] 또한, UV 경화법은 열을 직접적으로 가하지 않으므로 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등의 고온 열경화가 곤란한 기재에도 코팅이 가능하다는 장점이 있다.

- [0006] 폴리실라잔(polysilazane)은 실리콘 화합물의 일종으로 Si-N 결합 골격을 갖는 고분자로 무기 폴리실라잔과 유기 폴리실라잔으로 구별된다. 무기 폴리실라잔(perhydropolysilazane, PHPS)은 탄소를 포함하지 않고 Si-H, N-H 및 Si-N만으로 구성되어 있는 “-(SiH₂-NH)-”을 반복 단위로 하는 무기 고분자이다. 무기 폴리실라잔은 공기 중의 수분 및 산소와의 반응성이 우수하므로 450℃ 이상의 고온에서 NH₃와 H₂ 분자를 방출하면서 치밀한 고경도 SiO₂ 막을 형성시킬 수 있으므로 각종 도막의 표면경도를 향상시키는데 많이 사용된다.
- [0007] 또한, 유기 폴리실라잔(polyorganosilazane)은 “-(SiR¹R²-NR³)-”(여기서 R¹, R², R³는 수소 원자나 유기물 치환체)을 반복 단위로 하는 무기 고분자로 무기 폴리실라잔에 비해 유기물과의 혼화성이 좋으며 하드코팅제로 많이 사용된다.
- [0008] 지금까지 많은 연구자가 폴리실라잔을 이용해 유리나 플라스틱 기재 위에 하드 코팅을 수행하였다. Zhang 등은 무기 폴리실라잔을 유리 기재 위에 코팅한 후 150℃에서 열처리 시 9H의 연필경도를 보이나 PET 기재 위에 코팅 후 100℃에서 열처리 시에는 4H의 연필경도를 보인다고 보고하였다.
- [0009] Kozuka 등은 Si 기재 위에 실리콘 알콕사이드인 tetraethylorthosilicate를 코팅하면 300℃의 열처리 시 9H의 연필경도를 보이나, 무기 폴리실라잔을 NH₃ 증기 분위기하에서 코팅하여 생성된 도막은 열처리 없이도 9H의 연필경도를 보인다고 보고하였다.
- [0010] 또한, Naganuma 등은 PET 필름 위에 무기 폴리실라잔을 코팅한 후 산소 분위기하에서 172nm의 파장으로 진공 UV 조사함에 의해 형성된 실리카 코팅 도막은 6H 이상의 연필경도를 보이며 PET 기재 위에 강력하게 부착된다고 보고하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 공개특허 제10-2014-0085264호 (2014.07.07)

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Marceaux, S., Bressy, C., Perrin, F. X., Martin C. and Margailan, A., "Development of Polyorganosilazane-Silicon Marine Coatings", Progress in Organic Coatings, 77, 1919-1928(2014).
- (비특허문헌 0002) Kozuka, H. and Fujita, M. and Tamoto, S., "Polysilazane as the Source of Silica: the Formation of Dense Silica Coatings at Room Temperature and the New Route to Organic-Inorganic Hybrids", J. Sol-Gel Sci. Technol., 48, 148-155(2008).
- (비특허문헌 0003) Naganuma, Y., Horiuchi, T., Kato, C. and Tanaka, S., "Low Temperature Synthesis of Silica Coating on a Poly(ethylene terephthalate) Film from Perhydropolysilazane Using Vacuum Ultraviolet Light Irradiation", Surface & Coatings Technology, 225, 40-46(2013).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 투명 플라스틱인 PMMA의 표면경도를 향상시키기 위하여 유기 및 무기 폴리실라잔을 각각 올리고머인 우레탄 아크릴레이트와 혼합시킴에 따른 UV 경화형 하드 코팅 용액 및 이를 활용한 코팅도막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기와 같은 목적을 위해 본 발명 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드 코팅액은 용매인 톨루엔 100 중량부에 광개시제 2 내지 2.5 중량부를 상온에서 혼합하여 제1혼합용액을 만드는 단계; 상기 제1혼합용액 100 중량부에 아크릴 단량체 2.5 내지 3.5 중량부와 우레탄 아크릴레이트 올리고머 40 내지 48 중량부를 첨가하고 상온에서

교반하여 제2혼합용액을 만드는 단계; 상기 제2혼합용액 100 중량부에 폴리실라잔 2 내지 15 중량부를 첨가한 후 상온에서 1 ~ 3시간 동안 반응시켜 코팅 용액을 제조하는 단계; 로 이루어져 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 이때 기 광개시제는 하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(hydroxy cyclohexyl phenyl ketone)이고, 아크릴 단량체는 hexane-1,6 diol diarylate인 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 본 발명 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드 코팅 도막은 상술한 방법에 따른 코팅용액을 두께 PMMA 기재 위에 흐름 코팅시켜 도막을 형성하고 건조 오븐에서 50 ~ 70℃에서 건조하는 단계; 상기 도막을 고압 수은 UV 램프를 사용하여 5~ 10분 동안 UV 경화시켜 코팅하는 단계; 로 제조되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명을 통해 플라스틱 표면에서 우수한 부착력 및 경도를 나타내며 코팅 도막의 발수 능력을 크게 향상시킬 수 있는 코팅액의 제조와 도막 형성이 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1의 (a)는 무기 폴리 실라 잔 DHC-18A (b)는 유기 폴리 실라 잔 Durazane 1800의 화학적 구조를 나타낸 화학식,

도 2는 폴리실라잔으로부터 자외선 경화형 하드 코팅 용액을 제조하기 위한 절차를 나타낸 순서도,

도 3은 다양한 양의 유기 폴리실라잔으로 제조된 UV 경화성 하드 코팅 용액의 사진,

도 4는 상이한 양의 유기 폴리실라잔으로 제조된 UV 경화성 하드 코팅 용액의 FT-IR 스펙트럼,

도 5는 [표 1] 의 유기 폴리실라잔으로 제조된 경질피막의 UV- 가시 투과율 스펙트럼,

도 6은 [표 1] 의 유기 폴리실라잔으로 제조된 경질피막의 수 접촉각을 나타낸 사진,

도 7은 [표 1] 의 유기 폴리실라잔으로 제조된 경질피막의 광학 현미경 사진,

도 8은 다른 양의 무기 폴리실라잔으로 제조된 UV 경화성 하드 코팅 용액의 사진,

도 9는 [표 1] 의 무기 폴리실라잔으로 제조된 경질 피막의 UV- 가시 투과율 스펙트럼,

도 10은 [표 1] 의 무기 폴리실라잔의 양을 달리하여 제조한 경질피막의 수 접촉각을 나타낸 사진,

도 11은 [표 1] 의 무기 폴리실라잔으로 제조된 경질 피막의 광학 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드 코팅액 및 도막 제조방법과 실시예 및 실험예를 구체적으로 설명한다.

[0020] 도 1의 (a)는 무기 폴리 실라 잔 DHC-18A (b)는 유기 폴리 실라 잔 Durazane 1800의 화학적 구조를 나타낸 화학식이다.

[0021] 먼저, 주요재료로서, 본 발명에서는 유기 폴리실라잔으로 Durazane 1800(Merck, Germany)과 무기 폴리실라잔으로서 과수소화 폴리실라잔(perhydropolysilazane, PHPS)인 DHC-18A(20 wt %, DNF Co., Korea)를 사용하였으며 두 종류의 폴리실라잔의 화학구조식은 도 1과 같다.

[0022] UV 경화 도료를 위한 용매로는 toluene(99.9%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 또한, UV 경화를 위한 올리고머로는 urethane acrylate(99.9%, Sigma-Aldrich)와 단량체로는 hexane-1,6 diol diarylate(99.9% Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 광개시제로는 hydroxy cyclohexyl phenyl ketone((99.9%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다.

[0023] 도 2는 폴리실라잔으로부터 자외선 경화형 하드 코팅 용액을 제조하기 위한 절차를 나타낸 순서도이다.

[0024] 먼저, 폴리실라잔을 이용한 UV 경화형 하드 코팅액의 제조방법을 살펴보면, 첫 번째 단계(S 110)에서는 용매인 톨루엔 100 중량부에 광개시제 2 내지 2.5 중량부를 상온에서 혼합하여 제1혼합용액을 만든다.

[0025] 이후 두 번째 단계(S 120)에서는 상기 제1혼합용액 100 중량부에 아크릴 단량체 2.5 내지 3.5 중량부와 우레탄

아크릴레이트 올리고머 40 내지 48 중량부를 첨가하고 상온에서 교반하여 제2혼합용액을 만들게 된다.

[0026] 다음 세 번째 단계(S 130)에서는 상기 제2혼합용액 100 중량부에 폴리실라잔 2 내지 15 중량부를 첨가한 후 상온에서 1 ~ 3시간 동안 반응시켜 코팅 용액을 제조하게 된다.

[0027] 실시예는 다음과 같다.

[0028] 먼저, 교반기와 냉각기, 온도계 등을 1ℓ 용량의 4구 반응기에 장착한 후 용매(toluene)에 광개시제를 첨가하여 상온에서 20분 동안 혼합하였다. 이 용액에 아크릴 단량체와 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 첨가하고 상온에서 20분 동안 교반하였다. 또한, 함량이 조절된 폴리실라잔을 이 용액에 첨가한 후 상온에서 2시간 동안 반응시켜 [표 1]의 조성을 갖는 UV 경화형 코팅 용액을 제조하였다.

[0029] 다음으로, 이와 같이 제조된 코팅액을 통한 도막 제조방법으로, 만들어진 하드 코팅액을 두께 PMMA 기재 위에 흐름 코팅시켜 도막을 형성하고 건조 오븐에서 50 ~ 70℃에서 건조(S 140)한 후, 상기 도막을 고압 수은 UV 램프를 사용하여 5~ 10분 동안 UV 경화시켜 코팅(S 150)하게 된다.

[0030] 즉 앞서 설명한 실시예를 통해 제조된 하드 코팅액을 두께 1mm인 PMMA 기재 위에 흐름 코팅(flow coating)시켜 도막을 형성하고 건조 오븐에서 60℃에서 3분 동안 건조하였다. 또한, UV 경화를 위해 이 도막을 고압 수은 UV 램프를 사용하여 10 min 동안 UV 경화시켜 최종의 코팅 도막을 제조하였으며 이때 수은 램프의 세기는 0.6 J/cm²로 조절하였다.

[0032] 본 발명에서는 상기와 같은 방법으로 만들어진 코팅도막은 다음과 같은 방법을 통해 분석하였다.

[0033] 1. FT-IR 분석

[0034] FT-IR(Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하여 폴리실라잔이 함유된 코팅 용액의 화학적 구조를 확인하였다.

[0035] 2. 투과율

[0036] 여러 조건으로 제조된 시료의 가시광선 영역에서의 투과율 변화를 측정하기 위해 코팅 용액들을 PMMA 기재 위에 코팅하고 UV 경화시켜 코팅 도막으로 제조한 뒤, UV-visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200~800nm 파장의 범위에서 투과율을 측정하였다.

[0037] 3. 접촉각

[0038] 코팅 도막의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 측정기 (Pheonix-Mini, Surface Electro Optics)를 사용하여 관찰하였다. Zoom microscope를 이용하여 표면의 영상을 최적의 배율이 되도록 확대시키고 표면에 물방울을 떨어뜨린 후 모니터와 SurfaceWare9 프로그램을 이용하여 정량적으로 해석하여 접촉각을 측정하였다. 그 후 컴퓨터와 CCD camera를 연결한 후 측정된 영상을 frame grabber를 이용하여 컴퓨터에 전송한 데이터를 PC 화면에서 관찰하여 접촉각을 측정하였다.

[0039] 4. 표면 형상

[0040] 코팅 도막의 표면 형상을 광학 현미경(OLYMPUS CX31)을 사용하여 400배로 관찰하였으며, 광학 현미경 영상을 최적의 배율이 되도록 설정하고 표면의 사진을 Panasis 프로그램을 이용하여 분석하였다.

[0041] 5. 연필경도

[0042] 연필경도는 연필경도 측정기 (CT-PC1, Core Tech., Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정 하중 (1kg)을 가하여 5회 정도 밀어 금힘 정도를 확인하면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, 6B~B, HB, F, H~9H 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

[0043] 6. 부착력

[0044] 코팅 도막의 부착력은 ASTM D 3359에 의하여 UV 경화된 코팅 도막 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 여러 번 떼어내어 코팅층과 기재와의 부착 정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상이면 4B, 85개

이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

[실시에 및 실험예]

1. 유기 폴리실라잔의 첨가가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

플라스틱 기재용 UV 경화는 우레탄 아크릴레이트와 같은 올리고머, hexane-1,6 diol diacrylate와 같은 아크릴계 단량체, 톨루엔과 같은 용매로 구성된 UV 경화 도료를 사용하여 플라스틱 기재 위에 코팅 후 UV 광의 조사에 의해 경화 반응이 일어나게 된다.

본 발명에서는 UV 경화 도료에 도 1에 나타난 유기 폴리실라잔(Durazane 1800)을 첨가하여 폴리실라잔 함량 변화가 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 가시광선 투과율 및 수접촉각 등의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

폴리실라잔으로부터의 UV 경화성 하드 코팅 용액의 합성 조건은 다음 [표 1] 과 같다.

표 1

Sample code	Type of polysilazane	Polysilazane (g)	Urethane acrylate(g)	Hexane-1,6 diol diacrylate(g)	Toluene (g)	Photo initiator(g)
M1	Durazane 1800	0	30	2.0	66.5	1.5
M2	Durazane 1800	2.0	30	2.0	66.5	1.5
M3	Durazane 1800	5.0	30	2.0	66.5	1.5
M4	Durazane 1800	10.0	30	2.0	66.5	1.5
M5	Durazane 1800	15.0	30	2.0	66.5	1.5
D1	DHC-18A	0.5	30	2.0	66.5	1.5
D2	DHC-18A	1.0	30	2.0	66.5	1.5
D3	DHC-18A	1.5	30	2.0	66.5	1.5
D4	DHC-18A	2.0	30	2.0	66.5	1.5
D5	DHC-18A	3.0	30	2.0	66.5	1.5

도 3은 다양한 양의 유기 폴리실라잔으로 제조된 UV 경화성 하드 코팅 용액의 사진으로, 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800의 첨가량을 다양하게 조절하여 제조된 [표 1] 의 M1, M2, M3, M4, M5 시료의 사진이다. 도 3과 같이 유기 폴리실라잔이 UV 경화 도료와 잘 혼합하여 모든 용액이 투명하며 안정된 상태를 나타내었으며 전체적으로 노란색을 띄고 있음을 알 수 있다.

도 4는 상이한 양의 유기 폴리실라잔으로 제조된 UV 경화성 하드 코팅 용액의 FT-IR 스펙트럼으로, 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 UV 경화형 하드 코팅 용액을 FT-IR 분석한 결과이다.

a)의 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800에서는 3380cm^{-1} 와 1160cm^{-1} 에서 N-H stretching vibration에 기인된 흡수 피크를 확인할 수 있고, 2140cm^{-1} 와 885cm^{-1} 에서의 Si-H stretching vibration에 기인된 흡수피크를 확인하였다.

한편, b)의 폴리실라잔이 첨가되지 않고 UV 경화 도료로만 제조된 시료에서는 N-H와 Si-H stretching vibration에 기인된 흡수피크를 발견할 수 없었다.

반면에 c)와 d)의 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800이 각각 5g과 15g이 첨가된 [표 1] 의 M3와 M5 시료에서는 3380cm^{-1} 와 1160cm^{-1} 에서의 N-H stretching vibration 피크와 2140cm^{-1} 와 885cm^{-1} 에서의 Si-H stretching vibration에 기인된 흡수 피크를 발견할 수 있었다. 이는 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800이 UV 경화 도료와 잘 혼합되어 있음을 의미한다.

도 5는 [표 1] 의 유기 폴리실라잔으로 제조된 경질피막의 UV- 가시 투과율 스펙트럼으로, 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 투과율이다.

첨가량의 변화와 관계없이 모든 시료가 높은 투과도를 나타내고 있다. 코팅되지 않은 PMMA 기재의 투과율은 93% 이나 UV 경화 도료만으로 코팅된 경우(M1)와 유기 폴리실라잔이 15g 코팅된 경우(M5)는 92% 으로 거의 비슷한 투과도를 나타냄을 알 수 있었다.

도 6은 [표 1] 의 유기 폴리실라잔으로 제조된 경질피막의 수 접촉각을 나타낸 사진으로, 유기 폴리실라잔 첨가

량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 수접촉각이다.

[0060] 코팅되지 않은 PMMA 기재의 접촉각은 73° 이고 UV 경화 도료로만 코팅된 M1 시료는 75° 의 수접촉각을 보인 반면 유기 폴리실라잔이 첨가된 M2, M3, M4, M5 시료는 각각 90° , 92° , 95° , 92° 의 높은 수접촉각을 보여 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 발수 능력을 크게 향상시킴을 알 수 있었다.

[0061] 이는 PET 필름 위에 과수소화 폴리실라잔(PHPS)을 코팅하여 102° 의 수접촉각을 보고하였던 Zhang 등의 연구 결과와 일치하며 그들은 폴리실라잔의 발수 특성을 코팅제의 구조 중에 있는 Si-H 결합의 존재에 기인한다고 설명하였다.

[0062] 도 7은 [표 1]의 유기 폴리실라잔으로 제조된 경질피막의 광학 현미경 사진으로, 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 표면을 나타낸 광학현미경 사진이다.

[0063] 대부분의 시료는 표면에 크랙이 없는 균일하고 매끄러운 도막 형상을 나타내나, 유기 폴리실라잔이 과량으로 첨가된 M5 시료의 경우 표면에 알갱이가 응집된 구조를 보임을 알 수 있었다. 이는 폴리실라잔이 과량으로 첨가된 경우(15g)에는 반응성이 좋아 UV 경화 전의 건조 오븐에서의 건조 과정 중에 공기 중의 수증기와 반응하여 입자를 형성했다고 판단된다.

[0064] [표 2]는 다양한 코팅 용액으로 제조된 코팅 필름의 연필 경도 및 접착력으로, 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 측정한 결과이다.

표 2

[0065]

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
PMMA plate	4H	-
M1	6H	5B
M2	7H	5B
M3	7H	5B
M4	7H	5B
M5	7H	5B
D1	8H	5B
D2	8H	5B
D3	8H	5B
D4	8H	5B
D5	8H	5B

[0066] 코팅되지 않은 PMMA 기재의 연필경도는 4H이지만 폴리실라잔이 첨가되지 않고 UV 경화 도료로만 제조된 M1의 경우 연필경도가 6H로 두 단계 상승하였다.

[0067] 그러나 유기 폴리실라잔이 첨가된 M2, M3, M4, M5의 경우 모두 7H로 연필경도가 M1 시료보다 한 단계 상승하므로 UV 경화 도료에 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 연필경도를 약간 향상시킴을 알 수 있었다.

[0068] 반면에 부착력은 모든 시료에 있어 5B를 나타내 코팅 도막이 기재에 잘 부착되어 있음을 알 수 있었다.

[0070] 2. 무기 폴리실라잔의 첨가가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

[0071] 이하에서는 무기 폴리실라잔인 과수소화 폴리실라잔(perhydropolysilazane, PHPS)을 UV 경화 도료에 첨가하여 무기 폴리실라잔의 첨가가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 살펴보기도 한다.

[0072] 도 8은 다른 양의 무기 폴리실라잔으로 제조된 UV 경화성 하드 코팅 용액의 사진으로, 무기 폴리실라잔인 DHC-18A의 첨가량을 다양하게 조절하여 제조된 [표 1]의 D1, D2, D3, D4, D5 시료의 코팅 용액 사진이다.

[0073] 도 8과 같이 모든 용액이 흰색 투명한 상태를 나타내 유기 폴리실라잔의 경우 노란색을 띄고 있는 상태와 대조를 보임을 알 수 있었다.

- [0074] 도 9는 [표 1]의 무기 폴리실라잔으로 제조된 경질 피막의 UV- 가시 투과율 스펙트럼으로, 무기 폴리실라잔의 첨가량을 변화하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 투과율이다.
- [0075] PMMA 기재의 투과율은 93%이나 무기 폴리실라잔이 코팅된 [표 1]의 D3와 D5 시료의 경우에는 PMMA 기재보다 약간 낮은 91%의 투과율을 나타내, 유기 폴리실라잔이 코팅된 경우(92%)와 비슷한 투과율을 보였다.
- [0076] 도 10은 [표 1]의 무기 폴리실라잔의 양을 달리하여 제조한 경질피막의 수 접촉각을 나타낸 사진으로, 무기 폴리실라잔의 첨가량을 변화하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 수접촉각이다.
- [0077] 코팅되지 않은 PMMA 기재의 경우 수접촉각은 73° 이고 무기 폴리실라잔이 첨가된 D1, D2, D3, D4, D5 시료의 경우 각각 73° , 77° , 81° , 82° , 81° 의 수접촉각을 보여 무기 폴리실라잔의 첨가량이 증가함에 따라 약간씩 접촉각이 증가하나 유기 폴리실라잔이 첨가된 경우에서 최대 95° 의 수접촉각을 보인 경우와 비교 시 발수 효과가 크지 못함을 알 수 있었다.
- [0078] 도 11은 [표 1]의 무기 폴리실라잔으로 제조된 경질 피막의 광학 현미경 사진으로, 무기 폴리실라잔의 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 광학 현미경 사진이다.
- [0079] 폴리실라잔이 첨가된 경우 균일하고 매끈한 표면 상태를 보였던 경우와는 달리 무기 폴리실라잔을 첨가 한 경우에는 표면에 크랙이 가거나 주름이 생겨 외관이 불량함을 알 수 있었다. 이는 무기 폴리실라잔은 수분과의 반응성이 좋으므로 무기 폴리실라잔을 첨가한 용액을 PMMA 기재 위에 코팅 시 건조 과정 중에 공기 중의 수분과 빨리 반응하므로 젤화가 촉진되어 크랙이나 주름이 발생함을 알 수 있었다.
- [0080] [표 2]는 무기 폴리실라잔의 양을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 측정한 결과를 포함한다.
- [0081] 코팅되지 않은 PMMA 기재의 연필경도는 4H이지만 무기 폴리실라잔이 첨가된 경우에는 모든 시료들이 8H의 연필경도를 보여 네 단계 상승하였으며, 유기 폴리실라잔이 첨가된 경우의 7H 보다 연필경도가 한 단계 더 향상되었음을 알 수 있었다.
- [0082] 또한, UV 경화 도료로만 코팅된 경우의 6H보다 두 단계 상승한 연필경도를 보여 무기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 연필경도를 크게 상승시킴을 알 수 있었다.
- [0083] 한편, 모든 시료들의 부착력은 5B로 코팅 도막이 PMMA 기재 위에 잘 부착되어 있음을 알 수 있었다.
- [0085] 상술한 바와 같이 UV 경화 도료에 폴리실라잔의 종류 및 첨가량을 달리하여 UV 경화형 하드 코팅 용액을 제조한 후 이를 PMMA 기재 위에 흐름 코팅한 후 UV 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다. 이 과정 중 여러 반응 변수가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.
- [0086] 1. 폴리실라잔의 함량을 변화시킨 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 UV 경화하여 얻어진 코팅 도막의 수접촉각을 측정한 결과 코팅하지 않은 PMMA 기재와 UV 경화 도료로만 코팅된 시료의 경우 각각 73° 와 75° 의 수접촉각을 보인 반면 유기 폴리실라잔이 첨가된 시료는 최대 95° 의 높은 수접촉각을 보여 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 발수 능력을 크게 향상시킴을 알 수 있다.
- [0087] 반면에 무기 폴리실라잔이 첨가된 경우 최대 82° 의 수접촉각을 보여 유기 폴리실라잔이 첨가된 경우와 비교 시 발수 효과가 크지 못했다.
- [0088] 2. 폴리실라잔의 첨가량을 조절하여 제조한 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 UV 경화하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도를 측정한 결과 코팅되지 않은 PMMA 기재의 연필경도는 4H이나 UV 경화 도료로만 제조된 시료의 연필경도는 6H로 두 단계 상승하였다. 유기 폴리실라잔이 첨가된 시료의 경우 첨가량에 상관없이 모두 7H로 동일해 UV 경화 도료에 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 연필경도를 한 단계 향상시켰다.
- [0089] 반면에 무기 폴리실라잔 첨가량을 변화시켜 제조된 경우에는 모든 시료들의 연필경도가 8H로 유기 폴리실라잔의 경우의 7H보다 연필경도가 한 단계 더 상승함을 알 수 있었다.
- [0090] 3. 유기 폴리실라잔의 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막

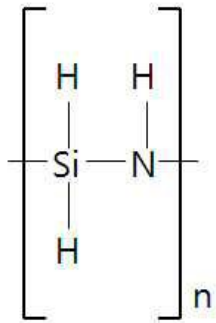
의 표면을 광학 현미경으로 측정한 결과 대부분의 시료는 크랙이 없는 균일하고 매끄러운 도막 형상을 나타내었으나, 무기 폴리실라잔을 첨가한 경우에는 표면에 크랙이 가거나 주름이 생겨 외관이 불량함을 알 수 있었다.

[0091]

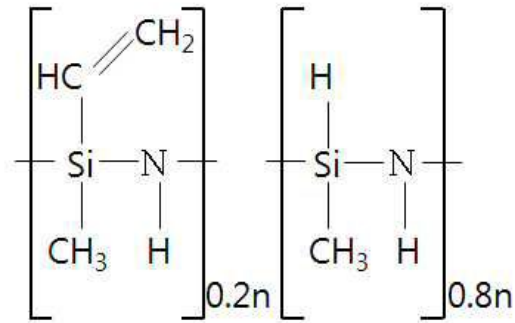
본 발명의 권리는 위에서 설명된 실시 예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

도면

도면1

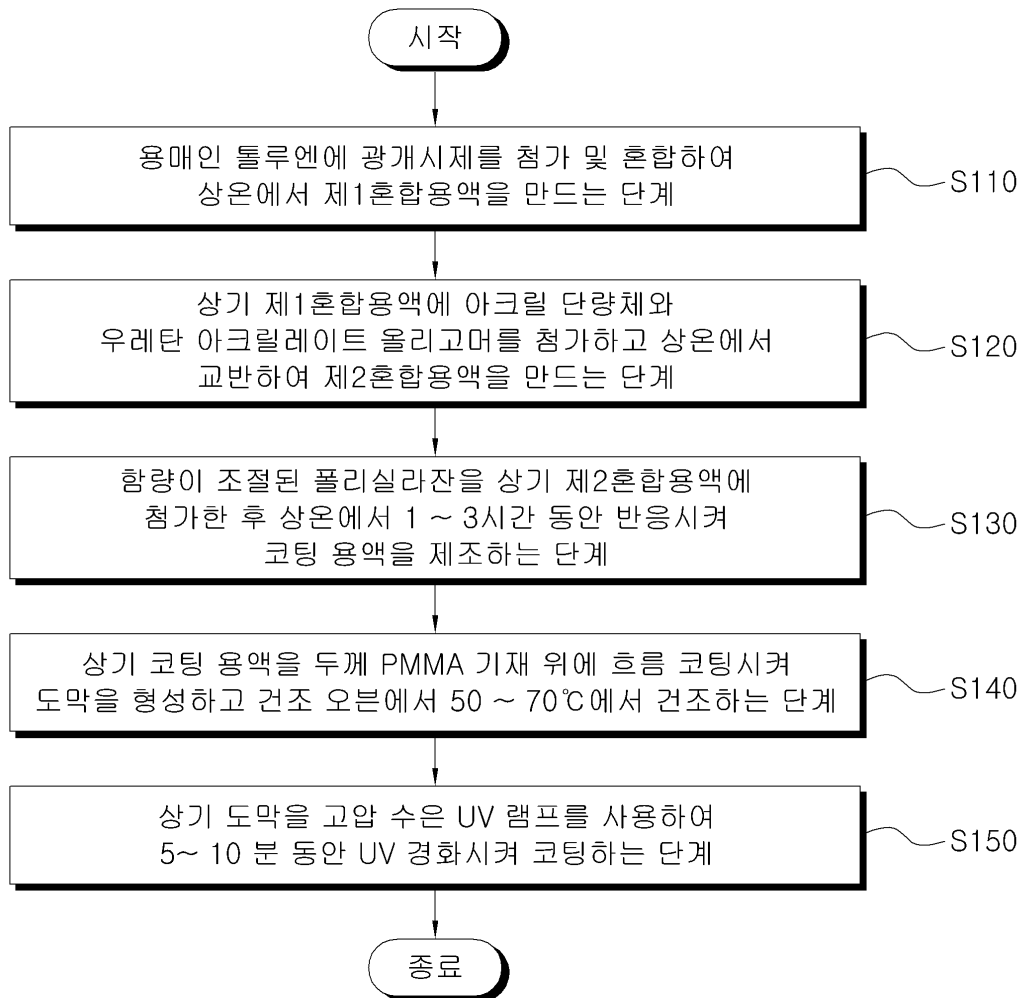


(a) DHC-18A



(b) Durazane 1800

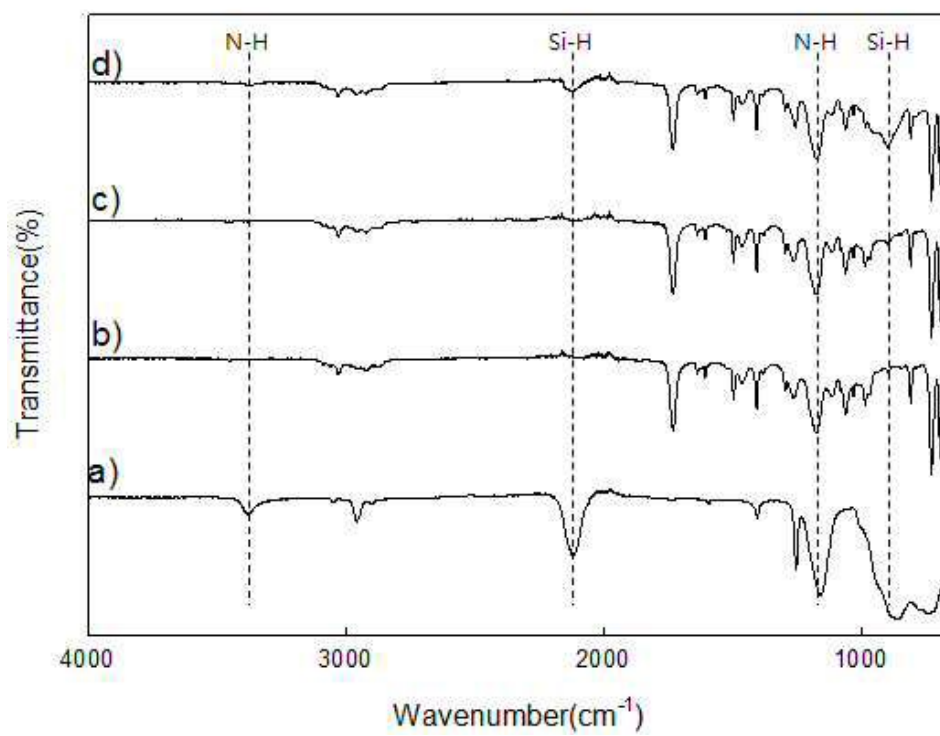
도면2



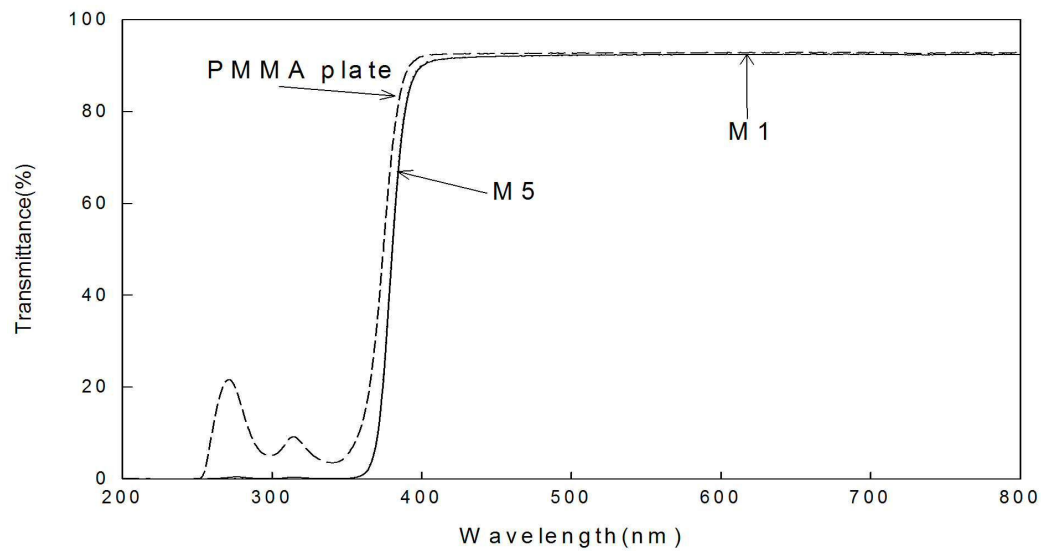
도면3



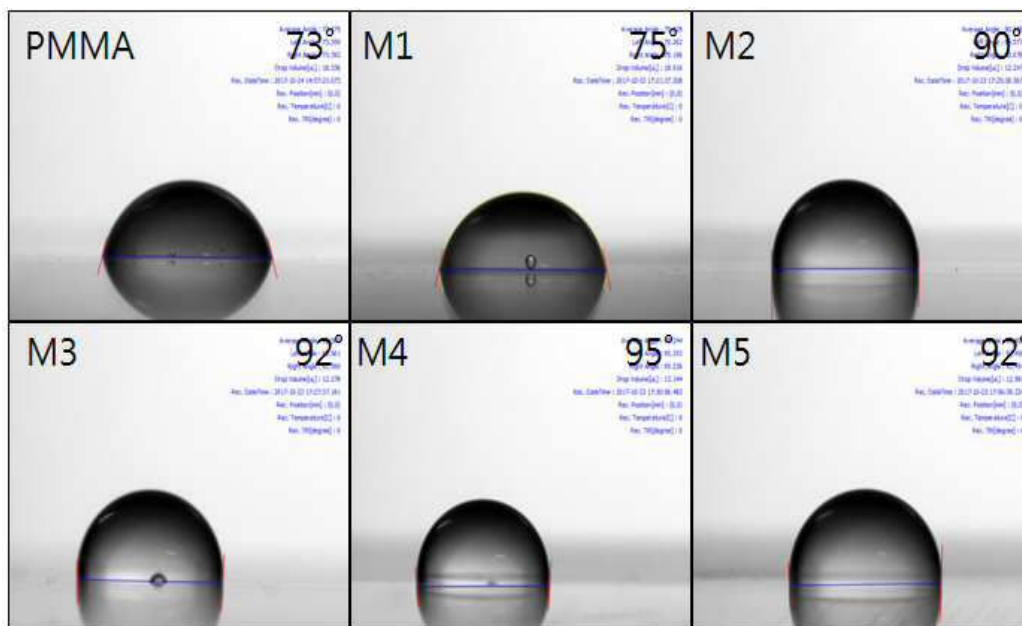
도면4



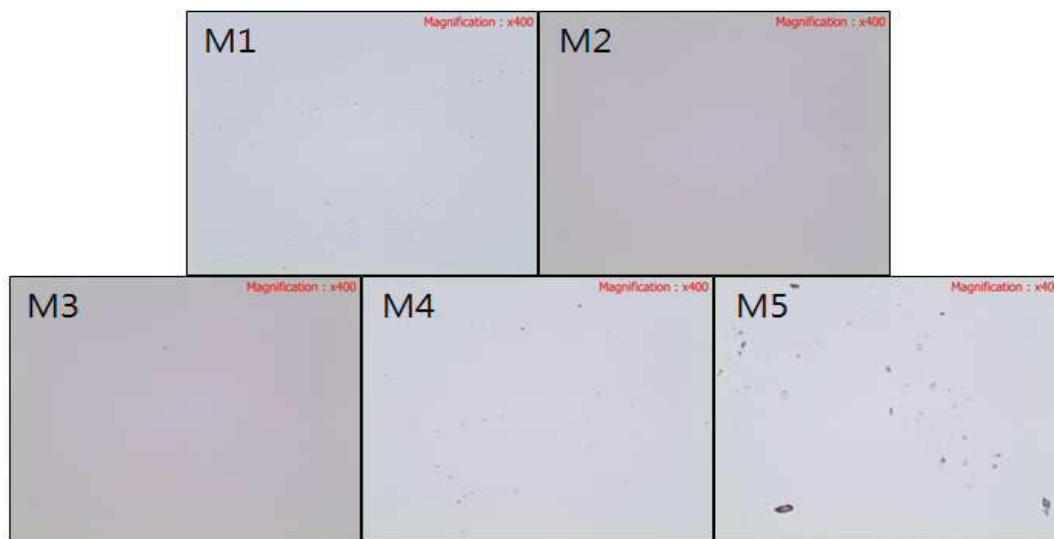
도면5



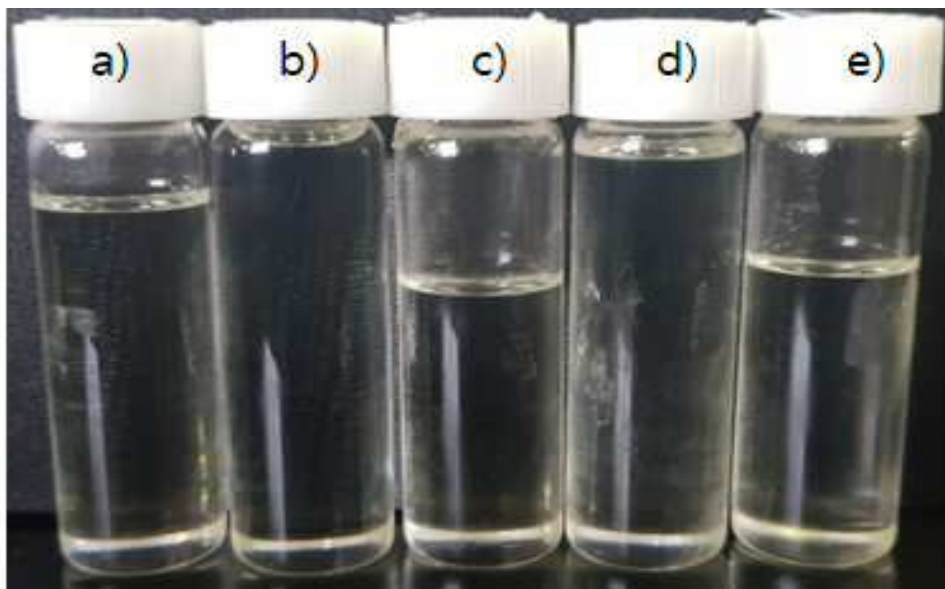
도면6



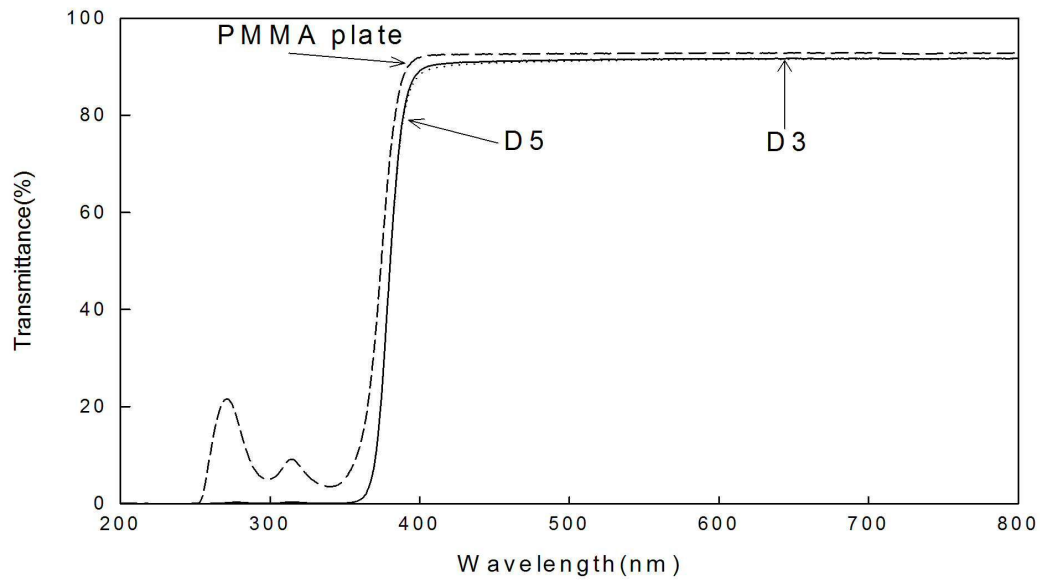
도면7



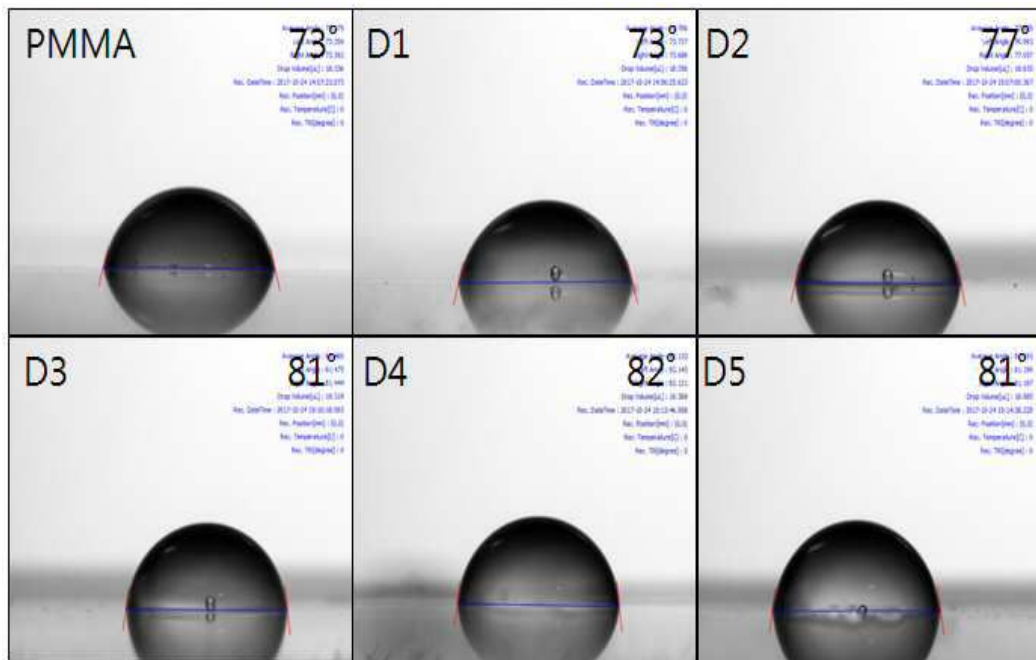
도면8



도면9



도면10



도면11

