(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 12 월 4 일 (04.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/193201 A1

(51) 국제특허분류:
C09D 4/02 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) *B60Q 1/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004889

(22) 국제출원일: 2014 년 6 월 2 일 (02.06.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0062435 2013 년 5 월 31 일 (31.05.2013) KR

(71) 출원인: **주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)** [KR/KR]; 137-703 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김장욱 (KIM, Jang Wook)**; 446-562 경기도 용인시 기흥구 마북로 124-9 105-1101, Gyeonggi-do (KR). **박규엽 (PARK, Kyu Yeob)**; 446-955 경기도 용인시 기흥구 사은로 126 번길 33 209-501, Gyeonggi-do (KR). **김강수 (KIM, Kang Soo)**; 446-976 경기도 용인시 기흥구 죽현로 12 313-1001, Gyeonggi-do (KR). **류석화 (RYU, Suk Hwa)**; 138-901 서울시 송파구 양산로 8 길 8 104-1208, Seoul (KR).

(74) 대리인: **최규팔 (CHOI, Kyu Pal)**; 135-080 서울시 강남구 강남대로 84 길 23, 한라클래식빌딩 4 층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

WO 2014/193201 A1

(54) **Title**: RADIATION CURABLE PAINT COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT COMPRISING CURED COATING LAYER FORMED THEREFROM

(54) **발명의 명칭** : 광경화형 도료 조성물 및 그로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품

(57) **Abstract**: The present invention relates to a radiation curable paint composition and a molded product comprising a cured coating layer formed therefrom, and more specifically, to: a radiation curable paint composition comprising a polyfunctional polyurethane acrylate being at least pentafunctional, a mono- or difunctional polyurethane acrylate, a mono-, di- or trifunctional acrylate, a photopolymerization initiator, and a triazine-based UV absorber, wherein physical properties such as adhesion to a metal or plastic substrate, water resistance, moisture resistance, heat resistance, thermal shock resistance and the like are remarkable, and particularly, weather resistance is remarkable, and thus it is useful for a hard coating for a plastic substrate, and particularly, for an automobile headlamp; and a molded product comprising a cured coating layer formed therefrom.

(57) **요약서**: 본 발명은 광경화형 도료 조성물 및 그로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 5 관능기 이상의 다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트, 1~2 관능성 폴리우레탄 아크릴레이트, 1~3 관능성 아크릴레이트, 광중합 개시제 및 트리아진계 자외선 흡수제를 포함하고, 금속 또는 플라스틱 기재에 대한 부착성, 내수성, 내습성, 내열성, 내냉열성 등의 물성이 우수하며, 특히 내후성이 우수하여 플라스틱 기재용, 특히 자동차 헤드램프(headlamp) 하드코팅에 유용한 광경화형 도료 조성물 및 그로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 광경화형 도료 조성물 및 그로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품

기술분야

[1] 본 발명은 광경화형 도료 조성물 및 그로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 5관능기 이상의 다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트, 1~2 관능성 폴리우레탄 아크릴레이트, 1~3 관능성 아크릴레이트, 광중합 개시제 및 트리아진계 자외선 흡수제를 포함하고, 플라스틱 기재에 대한 부착성, 내수성, 내습성, 내열성, 내냉열성 등의 물성이 우수하며, 특히 내후성이 우수하여 플라스틱 기재[예컨대, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)]용, 특히 자동차 헤드램프(headlamp) 성형품용 광경화형 도료 조성물 및 그로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[2] 플라스틱 재질의 성형품에 있어서, 보다 구체적으로 자동차용 성형품에 있어서, 보다 더 구체적으로는 자동차 헤드램프 렌즈(Lens)에 있어서 고경도와 내마모성의 특성을 부여한 자동차 헤드램프 PC 렌즈 하드코팅 용도로 사용되는 도료 조성물은 우수한 생산성, 부착성, 내수성 및 내후성 등이 요구된다. 또한, 자동차 부품용의 경우, Air Spray 도장 방법으로 도장이 가능하여야 우수한 외관 및 생산성을 확보할 수 있다.

[3] 그러나 최근 환경규제, 생산성 향상 및 도료절감으로 인한 원가 절감 요구에 의하여, Air Spray 방법뿐만 아니라 Showering 방법, Curtain Flow coating 방법 등 다양한 방법으로 도장이 가능하면서 우수한 내열성 및 부착성을 가지는 플라스틱 성형품용 자외선 경화형 도료의 개발이 필요하게 되었다.

[4] 한국공개특허 제10-2007-0039742호는 광경화형 올리고머를 함유하는 도료 조성물의 예를 개시하고 있다. 그러나 이 선행문헌에서와 같이 다관능 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 단독으로 사용하는 도막 조성물의 경우 도막내 분자간의 수축응력으로 도막의 건조 도막의 두께가 12㎛ 이상이 되면 도막의 크랙 및 깨짐 현상이 발생하여 도막의 외관 손상 및 부착성 저하 등을 야기한다.

[5] 한국공개특허 제10-2011-0050952호에는 다관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 폴리카보네이트 변성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 조합 사용함으로써 내치핑성이 개선된 자외선 경화형 도료 조성물이 개시되어 있다. 그러나 이 선행기술에 개시된 도료 조성물은 내후성의 측면에서 개선될 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점들을 해결하고자 한 것으로서, 플라스틱 기재(예컨대, 폴리카보네이트(PC))에 대한 부착성, 내수성, 내습성, 내열성, 내냉열성 등의 물성이 우수하고, 특히 내후성이 우수하여 플라스틱 기재용, 특히 자동차 헤드램프(headlamp) 성형품, 전기/전자용품 및 기타 산업용품에 있어서 유용한 광경화형 도료 조성물 및 그로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품을 제공하는 것을 그 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

[7] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, (A) 5관능기 이상의 다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트, (B) 1~2 관능성 폴리우레탄 아크릴레이트, (C) 1~3 관능성 아크릴레이트, (D) 광중합 개시제, (E) 둘 이상의 자외선 흡수기를 갖는 트리아진계 자외선 흡수제 및 (F) 유기용매를 포함하는 광경화형 도료 조성물을 제공한다.

[8] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 본 발명의 광경화형 도료 조성물로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품이 제공된다.

발명의 효과

[9] 본 발명에 따른 광경화형 도료 조성물은 리사이클이 가능하여 생산성이 높고 환경친화적이며, 기존 제품의 색상 대비 초기 컬러(색감)가 우수하고, 장파장(300nm이상의 영역) 및 단파장(300nm 이하의 파장) 영역 모두에서 내후성이 특히 우수하며, 부착성, 내수성, 내습성, 내열성, 내냉열성 등의 물성이 우수하여 플라스틱 성형품에 있어서, 특히 자동차 헤드램프에 있어서 매우 유용하게 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[10] 이하에서 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[11] <u>(A) 5관능기 이상의 다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트</u>

[12] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에 포함되는 다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 (A)는 중합이 가능한 불포화 그룹인 중합성 관능기를 5개 이상(예컨대, 5 내지 15개), 보다 바람직하게는 6개 이상(예컨대, 6 내지 15개) 가지는 지방족 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머이며, 도막의 내열성 및 경도를 위해 사용되는 성분이다. 성분 (A)의 한 분자 내의 중합성 관능기 수가 5 미만이면 경화후 도막 내스크래치성이 저하되고, 도막 외관이 불량해지는 문제점이 있다.

[13] 상기 다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 (A)로는, 예컨대, 2관능의 지방족 이소시아네이트의 화합물(예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 등)과 중합이 가능한 불포화 그룹을 분자당 3개 이상 함유하는 하이드록시 아크릴레이트 모노머(예를 들어, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 등)와의 반응생성물을 사용할 수 있다.

성분(A)의 중량평균분자량으로는 1000~2000이 바람직하다. 성분(A)의 구체적인 예로는 미원상사㈜의 Miramer PU610, Miramer SC2100, Miramer SC2152, SK-Cytec사의 1290 등을 들 수 있다.

[14] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는 상기 성분(A)가, 조성물 총중량을 기준으로, 바람직하게는 10~30 중량%, 보다 바람직하게는 15~30 중량%가 포함된다. 성분(A)의 함량이 조성물 총중량의 10 중량% 미만이면 경화도막의 형성이 어렵고, 경화성 및 내열성이 떨어지며, 30 중량%를 초과하면 과도한 경화밀도에 의해 도막에 크랙이 유발될 수 있다.

[15] (B) 1~2 관능성 폴리우레탄 아크릴레이트

[16] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에 포함되는 1~2 관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 (B)는 중합이 가능한 불포화 그룹인 중합성 관능기를 1개 또는 2개, 보다 바람직하게는 2개 가지는 지방족 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머이다. 상기 1~2 관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 (B)의 중량평균분자량으로는 2000 내지 4000이 바람직하다. 성분(B)의 구체적인 예로는 미원상사㈜의 Miramer UA5095 등을 들 수 있다.

[17] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는 상기 성분(B)가, 조성물 총중량을 기준으로, 바람직하게는 5~20 중량%, 보다 바람직하게는 10~20 중량%가 포함된다. 성분(B)의 함량이 조성물 총중량의 5 중량% 미만이면 도막의 부착력이 약화될 수 있고, 20 중량%를 초과하면 하드코팅 도막의 내마모성 및 경화성에 문제가 있을 수 있다.

[18] 또한, 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는, 상기 성분(A) 함량 100중량부 기준으로 상기 성분(B)가 바람직하게는 30~70중량부, 보다 바람직하게는 40~60중량부 포함될 수 있다. 성분(A) 대비 성분(B)의 사용량이 상기한 수준보다 지나치게 적으면 크랙 및 부착 불량의 우려가 있을 수 있고, 지나치게 많으면 경화속도가 느려져 도막형성에 어려움이 있을 수 있다.

[19] (C) 1~3 관능성 아크릴레이트

[20] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에 포함되는 1~3 관능성 아크릴레이트 (C)는 중합이 가능한 불포화 그룹인 중합성 관능기를 1개 내지 3개 가지는 아크릴레이트 모노머 또는 올리고머이다. 상기 1~3 관능성 아크릴레이트 (C)로는, 예컨대, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(Tetrahydrofurfuryl Acrylate), 2-페녹시 에틸 아크릴레이트(2-Phenoxy Ethyl Acrylate)와 같은 1관능성 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol Diacrylate), 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트(1,6-Hexanediol Dimetacrylate) 등과 같은 2 관능성 아크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane Triacrylate), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol Triacrylate) 등과 같은 3 관능성 아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[21] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는 상기 성분(C)가, 조성물 총중량을

기준으로, 바람직하게는 5~25 중량%, 보다 바람직하게는 10~25 중량%가 포함된다. 성분(C)의 함량이 조성물 총중량의 5 중량% 미만이면 내스크래치성과 같은 마모성에 영향을 미칠 수 있으며, 경화속도가 느려지는 문제가 있을 수 있고, 25 중량%를 초과하면 하드코팅 도막의 크랙 발생 및 부착 저하의 문제가 있을 수 있다. 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 상기 성분(C)로서 1관능성 아크릴레이트 혹은2 관능성 아크릴레이트, 그리고3 관능성 아크릴레이트가 함께 사용된다. 이 경우, 3 관능성 아크릴레이트 사용량 100중량부 기준으로 1관능성 아크릴레이트와2 관능성 아크릴레이트가 바람직하게는 30~90중량부, 보다 바람직하게는 40~80중량부 사용될 수 있다.

[22] (D) 광중합 개시제

[23] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에 포함되는 광중합 개시제 (D)는 도막 형성 성분을 경화시키기 위해 사용되는 성분이다. 상기 광중합 개시제 (D)로는, 예컨대, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-페논, 1-하이드록시싸이클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1페닐-1-프로판온, 싸이클로헥실페닐케톤, 벤조 페논, 1-(4-이소프로필페닐) 2-하이드록시 2-메틸 1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸 프로판 1-온, α,α-다이에톡시아세토페논, 2,2-디에톡시 1-페닐 에타논, 비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)-페닐포스핀 옥사이드 등을 단독으로 또는 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

[24] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 상기 성분(D)로서 1-하이드록시싸이클로헥실페닐케톤(상표명: Micure CP-4, 제조원: 미원상사㈜)과 같은 단파장(300nm 이하의 파장) 개시제와 비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(상표명: Lucirin TPO, 제조원: BASF)와 같은 장파장(300nm 초과의 파장) 개시제를 조합하여 사용할 수 있다.

[25] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는 상기 성분(D)가, 조성물 총중량을 기준으로 바람직하게는 0.5~3 중량% 포함된다. 성분(D)의 함량이 조성물 총중량의 0.5 중량% 미만이면 경화성 저하와 미경화로 인한 외관 불량 및 물성 저하를 가져올 수 있으며, 5 중량%를 초과하면 미반응된 광중합개시제로 인한 오염, 저중합도에 의한 부착성 저하, 크랙을 유발할 수 있다. 상기 성분(D)로서 단파장 개시제와 장파장 개시제가 조합 사용되는 경우, 단파장 개시제 사용량 100중량부 기준으로 장파장 개시제가 바람직하게는 10~30중량부 사용될 수 있다.

[26] (E) 자외선 흡수제

[27] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에 포함되는 자외선 흡수제 (E)는 둘 이상의 자외선 흡수기를 갖는 트리아진계 자외선 흡수제이며, 보다 바람직하게는 자외선 흡수성 에스테르기를 둘 이상 갖는 하이드록시 페닐 트리아진 유도체를 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 성분(E)는 도막의 장파장 및 단파장 영역 모두(예컨대, UV-A, UV-B 및 UV-C 영역 포함)에서의 내후성, 특히

300nm 이하의 단파장 영역(예컨대, UV-B 및 UV-C 영역)에서의 내후성을 향상시키기 위하여 사용되는 성분이다. 상기 자외선 흡수제 (E)의 분자량은 500 g/mol 이상(예컨대, 500 g/mol 이상 2000 g/mol 이하)이 바람직한데, 그 분자량이 500 g/mol 미만이면 휘발성과 추출성이 커서 옥외 폭로시 자외선 흡수제 성분이 도막에 잔존하기 어렵고 따라서 도막의 내구성 및 내후성이 저하될 수 있다.

[28] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는 상기 성분(E)가, 조성물 총중량을 기준으로 바람직하게는 0.01~2.5 중량%가, 보다 바람직하게는 0.1~2 중량%가 포함된다. 성분(E)의 함량이 조성물 총중량의 0.01 중량% 미만이면 도막의 내후성 향상 효과가 얻어지기 어려우며, 2.5 중량%를 초과하더라도 내후성이 더 이상 향상되지는 않고, 자외선 경화시 경화장애가 발생한다.

[29] (F) 유기용매

[30] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에 포함되는 유기용매 (F)로는 도료 조성물에 통상 사용되는 불활성 유기용매들, 예컨대, 메톡시 프로판올, 아이소프로필알코올 등의 알코올류, 아세톤 등의 케톤류, 에틸아세테이트 등의 아세테이트류, 또는 톨루엔 등의 방향족 화합물을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 메톡시 프로판올 혹은 아이소프로필알코올 등의 알코올류를 단일 용매로 사용할 수 있다.

[31] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는 상기 성분(F)가, 조성물 총중량을 기준으로 바람직하게는 30~70 중량%가, 보다 바람직하게는 30~60 중량%가 포함된다. 성분(F)의 함량이 조성물 총중량의 30 중량% 미만이면 작업성 및 레벨링이 떨어질 수 있고, 70 중량%를 초과하면 도막 형성이 저하되기 쉽다.

[32] 본 발명의 광경화형 도료 조성물에는 상기한 성분들 이외에 도료 조성물에 통상적으로 첨가되는 성분들, 예컨대, 자외선 안정제(예컨대, HALS), 산화방지제(예컨대, 페놀계 산화방지제), 습윤제(예컨대, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산), 레벨링제(예컨대, 실리콘 디아크릴레이트계 또는 실리콘 폴리아크릴레이트계 화합물), 소포제(예컨대, 디메틸폴리실록산) 등이 더 포함될 수 있다. 이들 추가의 성분들은 도료의 작업성 및 도막의 평활성을 강화시킨다. 이들 추가 성분 각각의 사용량은 전체 도료 조성물 100 중량%에 대해서 5 중량%를 넘지 않는 것이 바람직하다.

[33] 본 발명의 광경화형 도료 조성물의 제조방법에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대 상기한 바와 같은 성분 (A) 내지 (F)를, 필요에 따라 추가의 첨가제 등과 함께, 디졸버, 교반기 등과 같은 혼합용 장비에 투입한 후, 적절한 온도(예컨대 상온)에서 혼합하는 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다.

[34] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 바와 같은 본 발명의 광경화형 도료 조성물로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품이 제공된다.

[35] 본 발명의 광경화형 도료 조성물이 적용가능한 성형품의 재질로는 플라스틱 기재(예컨대, 폴리카보네이트(PC))를 들 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명의 광경화형 도료 조성물은 이러한 재질의 성형품 표면에 도포,

건조된 후, 자외선 조사에 의해 경화되어 코팅층을 형성한다. 본 발명의 광경화형 도료 조성물은, 바람직하게는 자동차용 성형품에, 보다 바람직하게는 자동차 헤드램프에 적용된다.

[36] 이하 본 발명을 하기 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 이들에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[37] **[실시예]**

[38]

[39] **(1) 광경화형 도료 조성물의 제조**

[40] **실시예 1~7**

[41] 하기 표 1 나타낸 바와 같은 조성으로 진공증착용 광경화형 도료 조성물을 각각 제조하였다.

[42] 표 1

[Table 1]

(함량: 중량부)

성분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
A	A-1	20	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	20		-	-	20	20
	A-3	-	-	20	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	20	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	20	-	-
B		10	10	10	10	10	10	10
C	C-1	4	4	4	4	4	4	4
	C-2	4	4	4	4	4	4	4
	C-3	10	10	10	10	10	10	10
D	D-1	1	1	1	1	1	1	1
	D-2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
E		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.6	0.4
F		50	50	50	50	50	49.2	50.4

[43] A-1: 5관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 [KCC 자체 합성 5관능 수지]

[44] A-2: 6관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 [Miramer PU610, 미원상사]

[45] A-3: 9관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 [Miramer SC2100, 미원상사]

[46] A-4: 12관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 [Miramer SC2153, 미원상사]

[47] A-5: 15관능성 폴리우레탄 아크릴레이트 [Miramer SC2152, 미원상사]

[48] B: 2관능성 폴리우레탄 아크릴레이트(분자량 약 3600) [Miramer UA5095, 미원상사]

[49] C-1: 1 관능성 아크릴레이트 모노머 (Tetrahydrofurfuryl Acrylate)

[50] C-2: 2 관능성 아크릴레이트 모노머 (1,6-Hexanediol Diacrylate)

[51] C-3: 3 관능성 아크릴레이트 모노머 (Trimethylolpropane Triacrylate)

[52] D-1: 단파장 개시제(1-하이드록시싸이클로헥실페닐케톤) [Micure CP-4, 미원상사]

[53] D-2: 장파장 개시제(비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)-페닐포스핀 옥사이드)[Lucirin TPO, BASF]

[54] E: 두개의 자외선 흡수기를 갖는 트리아진계 자외선 흡수제

[55] F: 유기용매(메톡시 프로판올)

[56]

[57] **(2)광경화형 도료 조성물의 물성평가**

[58] 상기 실시예에서 제조된 광경화형 도료 조성물을 자동차 헤드램프에 적용하여 물성을 평가하였다. 헤드램프 반사경 소재인 폴리카보네이트(PC) 시편에, 상기 실시예에서 제조한 광경화형 도료 조성물을 12㎛ 두께로 스프레이 도장기를 사용하여 도포하고, 80℃의 온도 조건에서 약 300초간 열풍 건조시켜 용매를 제거한 후, 180mW/㎠의 고압 수은등으로 공기 중 약 20cm위치에서 3500mj/㎠의 에너지로 조사시켜 경화하여 물성시험용 시편을 제조하였다.

[59] 비교예로서 Fujikura의 (Red Spot) UVT-610 제품(비교예 A), Momentive의 UVHC-3000 제품(비교예 B) 및 한국공개특허 제10-2011-0050952호의 실시예 1 조성물(비교예 C)을 사용하여 동일한 방법으로 시편을 제작하였다.

[60] 제조된 시편에 대하여 하기와 같은 항목들의 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[61] 1) 부착성 시험: ASTM D3359에 의거 크로스 컷 테이프 테스트(cross cut tape test)를 시행하여 평가

[62] 2) 내습성 시험: 시험온도 및 상대습도가 50 ± 2 ℃, 98 ± 2%인 조건에서 240시간 방치 후, 꺼내어 1시간 방치 후, 도막에 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택저하 등이 없는지, 부착성에 이상이 없는지 평가 [매우 우수: ◎, 우수: ○, 보통: △, 불량: ×]

[63] 3) 내수성 시험: 시편을 수돗물(TAP WATER, 시험온도 40℃) 중에 240시간 침적시킨 후 꺼내어 Air blow에 의해 표면의 수분을 제거한 후, 상온에서 1시간 방치 후 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택저하 등이 없는지, 부착성에 이상이 없는지 평가 [매우 우수: ◎, 우수: ○, 보통: △, 불량: ×]

[64] 4) 내열성 시험: 시험온도 (120 ± 2℃) 조건 하에서 240 시간 방치 후 꺼내어 실온에서 1시간 방치 후 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택저하 등이 없는지, 부착성에 이상이 없는지 평가 [매우 우수: ◎, 우수: ○, 보통: △, 불량: ×]

[65] 5) 내냉열 Cycle 시험: 시편을 (80 ± 2℃ × 3 h → 실온 1h → 50 ± 2℃, 95% RH × 5 h → -30℃× 3 h → 실온 1h) * 10회 반복 후 실온 1h 방치 후 현저한 변색, 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택저하 등이 없는지, 부착성에 이상이 없는지 평가 [매우 우수:

◎, 우수: ○, 보통: △, 불량: ×]

[66] 6) 내후성 시험(Weather-O-Meter, Eye Super UV): 각각 촉진 내후성 시험방법에 따라 평가, 내후성 테스트 이후의 부착성 [매우 우수: ◎, 우수: ○, 보통: △, 불량: ×] 평가 (측정장비: Weather-O-Meter, Eye Super UV 각각 Ci 5000, ATLAS, SUV-W151, IWASAKI ELECTRIC)

[67] Weather-O-Meter 테스트의 경우, 두 가지 조건으로 진행되었으며 각각의 장비설정조건은 표2와 같다.

[68] 표 2

[Table 2]

	WOM A	WOM B
Inner Filter	Quartz	Pyrex S
Outer Filter	Boro	Pyrex S
Wavelength Cut-off (nm)	270	300
Irrad. (W/m2/nm @340nm)	0.55	0.50
Air Temp (℃)	50	40
Black Panel Temp (℃)	70	65
Relative Humidity (%)	50	70
Light (min)	100	102
Light/Mist (min)	20	18
Dark (min)	60	-

[69] 표 3

[Table 3]

		실시예							비교예		
		1	2	3	4	5	6	7	A	B	C
부착성(초기)		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
내습성		○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○
내수성		○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○
내열성		○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	○
내냉열 Cycle 성		○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○
내후성 실험 1	ΔE	2.5	2.4	2.5	2.6	2.5	2.9	3.6	14.5	3.5	16.9
	부착	◎	◎	◎	○	△	◎	○	◎	△	◎
내후성 실험 2	ΔE	3.9	3.68	3.74	3.89	3.7	3.71	3.9	10.8	6	9.8
	부착	◎	◎	◎	◎	△	◎	∧	×	×	◎
내후성 실험 3	ΔE	2.8	2.1	2.3	2.3	2.5	2.3	4.9	27.0	4.9	29.0
	부착	○	◎	◎	○	△	◎	△	×	×	×

[70] 내후성 실험1: WOM A, 5,000KJ/m^2, 약3,800시간

[71] 내후성 실험2: WOM B, 14,340KJ/m^2, 약8,000시간

[72] 내후성 실험3: S-UV, 8,000KJ/m^2, 약1,200시간

[73]

[74] 상기 표 3으부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1~7에서 제조된 조성물들은 일반 물성 평가 항목에서 우수 또는 매우 우수하였으며, 촉진 내후성 시험에서는 모두 요구기준을 충족시켰다. 반면, 기존의 제품인 비교예 A와 비교예 B는 내후성에 있어서 모두 요구기준을 충족시키지 못하였다. 비교예 C의 경우 내후성 이외의 항목들은 우수하였으나, 역시 내후성에 있어서 요구기준을 충족시키지 못하였다. 또한, 실시예 1~7의 내후성 실험결과에서 알 수 있듯이, 원료 E의 사용이 내후성 향상에 도움이 있으며 함량 조절이 내후성에 영향을 미치는 결과를 확인할 수 있다.

[75] 한편, 도료 조성물의 recycle 특성을 비교하고자, 실시예 1 및 비교예 B 조성물에 대하여 총5회의 recycle을 실시하면서 도료 내 수분 함량을 측정하였다(칼-피셔법, 장비: MKS-210). 시험 결과, 비교예 B의 도료는 초기 수분함량 0.03%에서 5회 recycle 후에는 0.12%로 수분 함량이 증가하였고 recycle 후에는 층간 박리 및 백화 현상이 나타났던 반면, 실시예 1의 도료는 초기 수분함량 0.03%에서 5회 recycle 후에는 0.04%로 수분 함량이 증가하는 데에 그쳤고, recycle 후에도 물성 변화가 없었다. 따라서, 본 발명의 도료 조성물은 recycle 특성이 우수하여 도료 절감 효과가 크며, 환경친화적이다.

[76] 또한, 실시예 1~4와 비교예 A 및 B에 대하여, 도료 조성물의 코팅 및 경화 후

초기 컬러(색감) 특성을 비교한 결과는 하기 표 4와 같다(측정장비: CM-3600A, KONICA MINOLTA).

[77] 표 4

[Table 4]

	Y.I.	L*	a*	b*
비교예 A	-2.6	88.6	-1.03	-0.85
비교예 B	-5.73	88.84	-0.36	-2.62
실시예 1	-6.10	88.89	-0.39	-2.78
실시예 2	-6.24	88.79	-0.42	-2.83
실시예 3	-6.01	88.83	-0.41	-2.73
실시예 4	-6.15	88.88	-0.4	-2.8

[78] 상기 표 4의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따른 도료 조성물을 사용한 경우 초기 황변이 적은 우수한 컬러를 구현할 수 있었던 반면, 비교예 A의 초기 컬러는 황색으로 실시예에 비해 열악하였다. 또한, 비교예 B의 초기 컬러(청색) 대비 실시예의 초기 컬러(청색)가 보다 더 우수하였다.

[79] 또한, 실시예 1과 비교예 A에 대하여, 도료 조성물의 코팅 및 경화 후 UV 차단 능력을 비교한 결과는 하기 표 5와 같다(측정장비: UV Power Puck).

[80] 표 5

[Table 5]

	입사 UV 에너지	비교예 A	실시예 1
UV-A	1120	80	63
UV-B	255	62	0
UV-C	16	0	0

[81] 상기 표 5의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따른 도료 조성물은 비교예 A 대비 우수한 자와선 차단 능력을 나타내었다.

청구범위

[청구항 1] (A) 5관능기 이상의 다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트,
(B) 1~2 관능성 폴리우레탄 아크릴레이트,
(C) 1~3 관능성 아크릴레이트,
(D) 광중합 개시제,
(E) 둘 이상의 자외선 흡수기를 갖는 트리아진계 자외선 흡수제, 및
(F) 유기용매를 포함하며,
상기 성분(E)가 조성물 총중량을 기준으로 0.01~2.5 중량%
포함되는,
광경화형 도료 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 성분(E)가 조성물 총중량을 기준으로 0.1~2
중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 광경화형 도료 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 성분 (A)가 중합성 관능기를 6 내지 15개 가지는
지방족 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머인 것을 특징으로 하는
광경화형 도료 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 성분 (B)가 중합성 관능기를 2개 가지는 지방족
폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머인 것을 특징으로 하는
광경화형 도료 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 성분 (C)가 1관능성아크릴레이트와 2 관능성
아크릴레이트 그리고 3 관능성 아크릴레이트의 조합인 것을
특징으로 하는 광경화형 도료 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 성분 (D)가 단파장 개시제와 장파장 개시제의
조합인 것을 특징으로 하는 광경화형 도료 조성물.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 단파장 개시제가
1-하이드록시싸이클로헥실페닐케톤이고, 장파장 개시제가
비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)-페닐포스핀 옥사이드인 것을
특징으로 하는 광경화형 도료 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 성분 (E)가 자외선 흡수성 에스테르기를 둘 이상
갖는 하이드록시 페닐 트리아진 유도체인 것을 특징으로 하는
광경화형 도료 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서, 성분 (F)가 메톡시 프로판올인 것을 특징으로
하는 광경화형 도료 조성물.

[청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 광경화형 도료
조성물로부터 형성된 경화코팅층을 포함하는 성형품.

[청구항 11] 제10항에 있어서, 플라스틱 재질인 것을 특징으로 하는 성형품.

[청구항 12] 제10항에 있어서, 자동차 헤드램프인 것을 특징으로 하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/004889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 4/02(2006.01)i, C09D 175/04(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i, B60Q 1/04(2006.01)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 4/02; B32B 9/00; C09D 7/12; C08J 7/04; C09D 133/04; C08J 7/18; C09D 201/02; B32B 27/00; C09D 175/04; B60Q 1/04

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: multifunctional urethane acrylate, urethane oligomer, acrylate monomers, photoinitiator, ultraviolet light absorber, solvent, photo-curing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1210905 B1 (KCC CORPORATION) 11 December 2012 See claims 1, 3, 4; paragraphs [13], [18], [26], [29], [30], [36], [39]	1-12
A	JP 2008-546872 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 25 December 2008 See claims 16, 18, 20, 24, 28, 31; paragraphs [1], [7], [13], [29], [38]	1-12
A	KR 10-2013-0042362 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 26 April 2013 See claims 1, 3, 5; paragraphs [4], [21], [22], [32]-[34], [37]-[40], [45]-[47], [51]	1-12
A	JP 2005-320517 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD. et al.) 17 November 2005 See claim 2; paragraphs [6], [8], [23], [28]	1-12
A	JP 2001-162717 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 19 June 2001 See paragraphs [1], [33], [47], [54], [58], [61], [62]	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
19 SEPTEMBER 2014 (19.09.2014)	**19 SEPTEMBER 2014 (19.09.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/004889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1210905 B1	11/12/2012	KR 10-2012-0097817 A	05/09/2012
JP 2008-546872 A	25/12/2008	CN 101198659 A0	11/06/2008
		EP 1891169 A1	27/02/2008
		US 2006-0286383 A1	21/12/2006
		US 7375144 B2	20/05/2008
		WO 2006-138198 A1	28/12/2006
KR 10-2013-0042362 A	26/04/2013	NONE	
JP 2005-320517 A	17/11/2005	NONE	
JP 2001-162717 A	19/06/2001	JP 4389314 B2	24/12/2009

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/004889

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 4/02(2006.01)i, C09D 175/04(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i, B60Q 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C09D 4/02; B32B 9/00; C09D 7/12; C08J 7/04; C09D 133/04; C08J 7/18; C09D 201/02; B32B 27/00; C09D 175/04; B60Q 1/04

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: 다관능성 폴리우레탄아크릴레이트,우레탄 올리고머,아크릴레이트 단량체, 광중합개시제, 자외선흡수제, 용매, 광경화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1210905 B1 (주식회사 케이씨씨) 2012.12.11 청구항 1,3,4; 단락 [13],[18],[26],[29],[30],[36],[39] 참조	1-12
A	JP 2008-546872 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 2008.12.25 청구항 16,18,20,24,28,31; 단락 [1],[7],[13],[29],[38] 참조	1-12
A	KR 10-2013-0042362 A (동우 화인켐 주식회사) 2013.04.26 청구항 1,3,5; 단락 [4],[21],[22],[32]-[34],[37]-[40],[45]-[47],[51] 참조	1-12
A	JP 2005-320517 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD. 외 1명) 2005.11.17 청구항 2; 단락 [6],[8],[23],[28] 참조	1-12
A	JP 2001-162717 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 2001.06.19 단락 [1],[33],[47],[54],[58],[61],[62] 참조	1-12

☐ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 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	국제조사보고서 발송일
2014년 09월 19일 (19.09.2014)	2014년 09월 19일 (19.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김계숙
전화번호 +82-42-481-3370

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/004889

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1210905 B1	2012/12/11	KR 10-2012-0097817 A	2012/09/05
JP 2008-546872 A	2008/12/25	CN 101198659 A0	2008/06/11
		EP 1891169 A1	2008/02/27
		US 2006-0286383 A1	2006/12/21
		US 7375144 B2	2008/05/20
		WO 2006-138198 A1	2006/12/28
KR 10-2013-0042362 A	2013/04/26	없음	
JP 2005-320517 A	2005/11/17	없음	
JP 2001-162717 A	2001/06/19	JP 4389314 B2	2009/12/24