



(51) 국제특허분류:

C09D 201/02 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2012/002547

(22) 국제출원일:

2012년 4월 5일 (05.04.2012)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2011-0035261 2011년 4월 15일 (15.04.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): (주) 엘지하우시스 (LG HAUSYS, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김진우 (KIM, Jin-Woo) [KR/KR]; 대전 대덕구 송촌동 선비마을 4단지아파트 406 동 702 호, 306-778 Daejeon (KR). 김윤봉 (KIM, Yun-Bong) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 104 동 1601 호, 305-761 Daejeon (KR). 김원국 (KIM, Won-Kook) [KR/KR]; 대전 유성구 하기동 송림마을아파트 107 동 102 호, 305-759 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTERNATIONAL IP & LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 830-71 한양빌딩 3층, 135-936 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

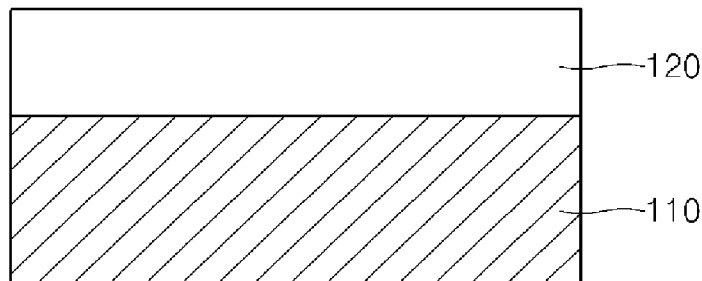
공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: COMPOSITION FOR A HARD COATING, AND SHEET FOR FORMING THE HARD COATING HAVING SUPERIOR LOW-TEMPERATURE FORMABILITY AND SLIP PROPERTIES

(54) 발명의 명칭 : 하드코팅용 조성물 및 이를 이용한 저온 성형성 및 슬립성이 우수한 하드코팅 형성용 시트

[Fig. 1]



(57) Abstract: Disclosed is a sheet for forming a hard coating having superior low-temperature formability and slip properties, and a composition for the hard coating which is applied to the sheet. The sheet for forming the hard coating according to the present invention comprises a coating layer formed on one side thereof, wherein the coating layer contains thermosets of the hard coating composition in which UV-curable resins, including (meth)acryloyl functional groups and two or more polycarbonate polyols, are blended.

(57) 요약서: 저온 성형성과 슬립성이 우수한 하드코팅 형성용 시트 및 이에 적용되는 하드코팅용 조성물에 대하여 개시한다. 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 시트는 일면에, (메타)아크릴로일(acryloyl) 관능기를 갖는 UV 경화형 수지 및 2가 이상의 폴리카보네이트 폴리올(Polycarbonate polyol)가 블렌드되어 있는 하드코팅 조성물의 열 경화물을 함유하는 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 하드코팅용 조성물 및 이를 이용한 저온 성형성 및 슬립성이 우수한 하드코팅 형성용 시트

기술분야

- [1] 본 발명은 성형품 표면의 하드코팅 형성 기술에 관한 것으로 보다 상세하게는 저온 성형성 및 슬립성이 우수한 하드코팅 형성용 시트와 이에 이용되는 하드코팅용 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 수지 성형품 등 각종 성형품의 경우, 표면에 내스크래치성, 내화학성 등의 특성을 부여하기 위하여, 표면 하드코팅을 하고 있다. 표면 하드코팅은 주로 하드코팅 형성용 시트가 이용된다. 하드코팅 형성용 시트에는 주로 UV 경화형 수지 조성물이 코팅되어 있다.
- [3] 종래의 하드코팅 형성용 시트의 경우, 내스크래치성, 내열성 확보에는 기여하나, 이러한 특성과 더불어 필름이 다소 brittle한 단점이 있다.
- [4] 이는 사출 성형시 깨짐, 부스러기 발생 등 성형성 부족으로 인한 불량을 야기한다. 또한, 종래의 하드코팅 형성용 시트는 슬립성이 부족하여, 사출 성형 후 후속 공정에서 스크래치가 발생될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 저온 성형성 및 슬립성을 향상시킬 수 있는 하드코팅용 조성물을 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명의 다른 목적은 상기의 하드코팅용 조성물을 이용하여 성형품의 표면에 하드코팅을 쉽게 형성할 수 있는 하드코팅 형성용 시트를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 하드코팅용 조성물은 (메타)아크릴로일(acryloyl) 관능기를 갖는 UV 경화형 수지 및 2가 이상의 폴리카보네이트 폴리올(Polycarbonate polyol)가 블렌드되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [8] 이때, 상기 폴리카보네이트 폴리올은 상기 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 50 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- [9] 또한, 상기 조성물에는 상기 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 1 ~ 15 중량부의 UV 개시제 혹은 0.1 ~ 2 중량부의 산화방지제를 더 포함할 수 있다.
- [10] 한편, 상기 하드코팅용 조성물은 에폭시 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 공중합체를 제조하는 단계; 상기 (메타)아크릴레이트 공중합체에 (메타)아크릴산 모노머를 부가 반응시켜 아크릴로일 관능기를 갖는 UV 경화형 수지를 제조하는 단계; 상기 UV 경화형 수지 및 2가 이상의 폴리카보네이트

폴리올을 블렌드하여, 상기 제시된 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[11]

[12] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 하드코팅 형성용 시트는 일면에, 상기 제시된 하드코팅 조성물의 열 경화물을 함유하는 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[13] 이때, 상기 하드코팅 형성용 시트는 상기 코팅층과 시트 사이에 이형층이 형성되고 상기 코팅층의 상에 접착층이 형성될 수 있다. 이 경우 상기 이형층과 상기 코팅층 사이 혹은 상기 코팅층과 접착층 사이에 인쇄층 혹은 증착층이 더 형성될 수 있다.

[14] 또한, 상기 하드코팅 형성용 시트는 상기 일면과 반대되는 타면에 접착층이 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 접착층과 시트 사이 혹은 상기 시트와 상기 코팅층 사이에 인쇄층 혹은 증착층이 더 형성될 수 있다.

발명의 효과

[15] 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 시트는 (메타)아크릴로일 관능기를 갖는 UV 경화형 수지에 용점이 낮고, 분자량이 작은 2가 이상의 폴리카보네이트 폴리올을 블렌드한 하드코팅용 조성물을 이용함으로써, 폴리카보네이트 폴리올에 의한 1차 열경화 및 (메타)아크릴로일 관능기에 의한 2차 UV 경화가 가능하다.

[16] 따라서, 본 발명에 따른 하드코팅용 형성용 시트를 성형품에 부착할 때 코팅층이 완전히 경화되지 않은 상태에 있으므로, 성형품 곡면부 등에서 코팅층이 박리되거나, 코팅층에 크랙 등이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[17] 또한, 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 시트는 상기의 하드코팅용 조성물을 이용함으로써, 저용점의 폴리카보네이트 폴리올을 이용함으로써 저온 성형성을 향상시킬 수 있고, 가교밀도 증대를 통하여 우수한 슬립성을 확보할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[18] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 하드코팅 형성용 시트를 개략적으로 나타낸 것이다.

[19] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 하드코팅 형성용 시트를 개략적으로 나타낸 것으로, 이형 타입의 하드코팅 형성용 시트를 나타낸 것이다.

[20] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 하드코팅 형성용 시트를 개략적으로 나타낸 것으로, 비 이형 타입의 하드코팅 형성용 시트를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[21] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지

본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [22] 이하 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물 및 이를 이용한 저온 성형성 및 슬립성이 우수한 하드코팅 형성용 시트에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [23]
- [24] 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 (메타)아크릴로일(acryloyl) 관능기를 갖는 UV 경화형 수지 및 2가 이상의 폴리카보네이트 폴리올(Polycarbonate polyol)가 블렌드되어 형성된다.
- [25] (메타)아크릴로일(acryloyl) 관능기를 갖는 UV 경화형 수지는 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물이 UV에 의하여 경화될 수 있도록 한다. 본 발명에서 UV 경화는 UV 조사시에 수지에 포함된 (메타)아크릴로일 관능기의 반응에 의한 경화 반응이 이루어지는 것이라 볼 수 있다.
- [26] 상기 UV 경화형 수지는 에폭시 당량이 200 ~ 20,000 g/eq 이고, (메타)아크릴로일 당량이 100 ~ 1,000 g/eq 인 것이 바람직하다. UV 경화형 수지의 에폭시 당량 및 (메타)아크릴로일 당량이 상기 각각의 범위에 해당할 때 열 경화 효율이 우수하고, 열경화 후에 점착성 등이 적절하게 억제되며, 내화학성, UV 경화 후의 내마모성 등이 우수하다.
- [27] 또한, 상기 UV 경화형 수지는 중량평균분자량(Mw)이 5,000 ~ 100,000 인 것이 바람직하다. UV 경화형 수지의 중량평균분자량이 5,000 미만일 경우 고분자의 응집력이 부족하여 내스크래치성, 내마모성 등이 불충분할 수 있다. 반대로, UV 경화형 수지의 중량평균분자량이 100,000을 초과하는 경우 젤링(Gelling) 거동을 보여 중합자체 반응이 어렵게 된다.
- [28]
- [29] 폴리카보네이트 폴리올은 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물이 열 경화될 수 있도록 한다. 본 발명에서, 열 경화라 함은 UV 경화형 수지에 포함 되는 수산화기와 폴리카보네이트 폴리올의 수산화기가 코팅공정에서 투입되는 이소시아네이트계 열경화제와 반응한 상태라 볼 수 있다.
- [30] 폴리카보네이트 폴리올은 수평균분자량(Mn)이 10,000 이하이고, 수산기 값(OH Value)이 20 ~ 250인 것이 바람직하다. 폴리카보네이트 폴리올의 수평균분자량(Mn)이 10,000을 초과하는 경우 분자량이 커져 열 경화 시 가교밀도가 떨어져 표면물성이 현저하게 떨어진다. 또한, 폴리카보네이트 폴리올의 수산기 값이 20 미만일 경우, 열 경화 특성이 불충분하여 표면 특성이 현저히 저하된다. 반면, 수산기 값이 250 이상일 경우 경화 밀도의 증가로 인해 슬립성은 부여할 수 있으나 Brittle하게 되어 성형용 필름으로 적절하지 않게 된다.
- [31] 또한, 폴리카보네이트 폴리올은 융점이 80°C 이하인 것을 이용하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트 폴리올의 융점이 80°C를 초과하는 경우 하드코팅

형성용 시트 제조 시 코팅층의 유리전이온도가 높아져 Brittle하게 되어 성형용 필름으로 적절하지 않게 된다.

- [32] 한편, 폴리카보네이트 폴리올은 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 50 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트 폴리올의 함량이 UV 경화형 수지 100 중량부 대비 0.1 중량부 미만일 경우 하드코팅 형성용 시트 제조 시 코팅층의 유리전이온도나 물성에 크게 영향을 미치지 않아 저온성형성 및 슬립성을 부여하지 못한다. 또한, 폴리카보네이트 폴리올의 함량이 UV 경화형 수지 100 중량부 대비 50 중량부를 초과하는 경우, 저 분자량의 폴리카보네이트 폴리올이 과량으로 들어감에 따라 최종 제품의 UV 경화 시 반응성이 떨어져 우수한 표면물성을 가질 수 없다.
- [33]
- [34] 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 상기 UV 경화형 수지 및 폴리카보네이트 폴리올을 분산시키는 용매가 포함된다. 또한 용매는 조성물의 점도를 조절하는 역할을 한다.
- [35] 용매의 사용량은 특별히 제한되는 것은 아니나, UV 경화형 수지 등의 분산과 점도 등을 고려할 때, UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 대략 50 ~ 200 중량부 정도로 사용될 수 있다.
- [36] 또한, 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물에는 UV 개시제 및 산화방지제가 더 포함되어 있을 수 있다.
- [37] UV 개시제는 벤조인계, 히드록시케톤계, 아미노케톤계, 포스핀 옥시드계 등과 같은 화합물을 사용할 수 있다.
- [38] 상기 UV 개시제는 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 1 ~ 15 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. UV 개시제의 함량이 UV 경화형 수지 100 중량부 대비 1 중량부 미만일 경우 경화 반응이 잘 이루어지지 않거나 UV 경화 시간이 지나치게 길어질 수 있다. 또한, UV 개시제의 함량이 UV 경화형 수지 100 중량부 대비 15 중량부를 초과할 경우, 경화 후 잔존 성분으로 인하여 하드코팅 물성 저하가 발생할 수 있다.
- [39] 산화방지제는 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제, 킬레이트계 산화방지제 등을 이용할 수 있다.
- [40] 상기 산화방지제는 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 2 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 산화방지제의 함량이 UV 경화형 수지 100 중량부 대비 0.1 중량부 미만일 경우 하드코팅에 황변 현상이 발생하기 쉽다. 또한 산화방지제의 함량이 UV 경화형 수지 100 중량부 대비 2중량부를 초과하면 산화방지 효과는 포화되는 반면, 하드코팅의 다른 물성이 저하될 수 있다.
- [41] 또한, 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 필요에 따라서는 활제, 자외선 흡수제, 열경화용 촉매, 필러, 이소시아네이트 화합물 등을 1종 이상 포함할 수 있다.
- [42] 이들 첨가제는 각각 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여 40 중량부 이하로

포함되는 것이 바람직하다. 즉, 각 첨가제의 경우, 용도에 따라 40 중량부 이하에서 적절하게 사용될 수 있다. 특정 첨가제의 경우 적정함량 이상이 투입되면 박리, 성형성 등 목적하는 효과 이외 다른 하드코팅에 요구되는 물성이 급격하게 저해될 수 있다.

[43]

[44] 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 에폭시 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 공중합체를 제조한 후, 제조된 (메타)아크릴레이트 공중합체에 (메타)아크릴산 모노머와 같이 (메타)아크릴로일 관능기를 갖는 화합물을 부가 반응시켜 아크릴로일 관능기를 갖는 UV 경화형 수지를 제조하고, 제조된 UV 경화형 수지에 2가 이상의 폴리카보네이트 폴리올을 블렌드하여 제조할 수 있다.

[45] 이때, 에폭시 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 공중합체는 메틸(메타)아크릴레이트와 글리시딜(메타)아크릴레이트가 공중합되어 제조될 수 있다. 메틸(메타)아크릴레이트와 글리시딜(메타)아크릴레이트의 공중합은 용액 중합, 광 중합, 벌크 중합 등 다양한 방식이 적용될 수 있다.

[46] 또한, (메타)아크릴산 모노머 등의 사용량은 제조되는 UV 경화형 수지의 (메타)아크릴로일 당량에 따라 결정될 수 있다.

[47] 또한, 조성물 제조시, UV 경화제, 산화방지제, 기타 첨가제들을 추가할 수 있다.

[48]

[49] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 하드코팅 형성용 시트를 개략적으로 나타낸 것이다.

[50] 도 1을 참조하면, 도식된 하드코팅 형성용 시트는 시트(110) 및 코팅층(120)을 포함한다.

[51] 여기서, 하드코팅 형성용 시트는 전사 방법, 사출 동시 전사 방법, 인서트 방법 또는 부착 등 다양한 방법에 의하여 성형품 표면에 하드코팅을 형성할 수 있는 시트를 의미한다.

[52] 시트(110)로, 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 염화비닐계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지 등을 이용한 수지 필름을 사용할 수 있다. 또한 시트(110)로, 알루미늄박, 구리박 등의 금속박을 사용하거나, 글라신지(glassine paper), 코트지(coated paper), 셀로판 등의 셀룰로오스계 시트를 사용할 수 있다.

[53] 코팅층(120)은 본 발명에 따른 하드코팅 조성물의 열경화물을 함유한다. 하드코팅 조성물의 열경화물은 하드코팅 조성물을 대략 100 ~ 170°C 정도의 온도에서 대략 30초 ~ 2분 동안 처리하여 형성할 수 있다. 시트(110)의 일면에 형성된 코팅층(120)의 열경화물은 점착성을 억제하여 하드코팅 형성용 시트에 인쇄층, 증착층 등을 쉽게 형성할 수 있도록 하며, 시트 취급성을 향상시킨다.

[54] 이때, 코팅층(120)은 3 ~ 10 μm 두께로 형성될 수 있다. 코팅층의 두께가 3 μm

미만을 형성될 경우 하드코팅 층의 의 표면 물성 즉, 경도, 내마모성 등이 저하될 수 있다. 반대로 코팅층의 두께가 10 μm 를 초과하는 경우, 하드코팅 층의 물성이 Brittle 하게 되어 성형 시 Crack이 발생 될 뿐만 아니라 더 이상의 효과 상승 없이 제조 비용이 과다하게 증대될 수 있다.

[55]

[56] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 하드코팅 형성용 시트를 개략적으로 나타낸 것으로, 이형 타입의 하드코팅 형성용 시트를 나타낸 것이다.

[57] 도 2를 참조하면, 도시된 하드코팅 형성용 시트는 시트(110), 코팅층(120), 이형층(115) 및 접착층(130)을 포함한다.

[58] 코팅층(120)은 시트(110)의 일면에 형성되고, 본 발명에 따른 하드코팅 조성물의 열경화물을 함유한다.

[59] 이형층(115)은 시트(110)와 코팅층(120) 사이에 형성되고, 성형품에 하드코팅 형성용 시트 부착 후 이형을 위하여 형성된다.

[60] 이형층(115) 형성을 위하여, 에폭시계, 에폭시-멜라민계, 아미노알키드계, 아크릴계, 멜라민계, 실리콘계, 불소계, 셀룰로오스계, 요소 수지계, 폴리올레핀계, 파라핀계 등의 이형제를 사용할 수 있다.

[61] 이러한, 이형층(115)은 0.1 ~ 5 μm 두께로 형성될 수 있다. 이형층의 두께가 0.1 μm 미만을 형성될 경우 이형 물성을 확보하기 어려우며, 반면에 이형층의 두께가 5 μm 초과하는 경우 성형시 이형층의 Crack을 유발할 수 있다.

[62] 접착층(130)은 코팅층(120) 상에 형성되어 성형품에 하드코팅 형성용 시트가 부착되도록 한다. 접착층(130) 형성을 위하여, 폴리아크릴계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리아미드계, 염소화 폴리올레핀계 수지, 염소화 에틸렌-초산비닐 공중합체 수지, 고무계 수지 등이 이용될 수 있다.

[63] 접착층(130)의 보호를 위하여, 보호 필름(미도시)이 접착층(130) 상에 형성되어 있을 수 있다.

[64] 한편, 이형층(115)과 코팅층(120) 사이 또는 코팅층(120)과 접착층(130) 사이에는 데코레이션 효과 부여 등을 위하여, 인쇄층 및 증착층 중에서 하나 이상의 층이 더 형성되어 있을 수 있다. 이러한 인쇄층, 증착층 등은 각각 하나의 층 또는 2 이상의 층으로 형성될 수 있다. 또한, 인쇄층 형성 등을 용이하게 하기 위하여, 인쇄층 등을 형성하기 전에 프라이머층을 더 형성할 수 있다. 또한 증착층은 진공 증착 혹은 스퍼터링 등에 의하여 형성될 수 있다.

[65]

[66] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 하드코팅 형성용 시트를 개략적으로 나타낸 것으로, 비 이형 타입의 하드코팅 형성용 시트를 나타낸 것이다.

[67] 도 3을 참조하면, 도시된 하드코팅 형성용 시트는 시트(110), 코팅층(120) 및 접착층(130)을 포함한다.

[68] 코팅층(120)은 시트(110)의 일면에 형성되고, 본 발명에 따른 하드코팅 조성물의 열경화물을 함유한다.

[69] 접착층(130)은 도 2에 도시된 예와는 달리, 시트(110)에서 코팅층(120)이 형성된 면과 반대되는 타면에 형성되어, 성형품에 하드코팅 형성용 시트가 부착되도록 한다.

[70] 도 3에 도시된 실시예의 경우에도 데코레이션 효과 등이 부여될 수 있도록 인쇄층이나 증착층이 더 형성될 수 있다. 본 실시예의 경우, 시트(110)와 접착층(130) 사이 혹은 시트(110)와 코팅층(120) 사이에, 인쇄층 및 증착층 중 하나 이상의 층이 더 형성될 수 있다.

[71]

[72] 실시예

[73] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 시트의 특성에 대하여 살펴보기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[74] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[75]

[76] **1. 시트의 제조**

[77] 실시예 1

[78] 교반 장치, 냉각관, 적하 로트(lot) 및 질소 도입관을 구비한 반응기에, 글리시딜 메타아크릴레이트(GMA) 110g, 메틸 메타크릴레이트(MMA) 30g, 스티렌 60g, 부틸 아세테이트(BA) 1500g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2.5g을 투입하였다.

[79] 그 후, 질소 기류 하에서 약 1 시간에 걸쳐서 반응계 내 온도를 약 65°C까지 승온시킨 후, 약 9 시간 동안 보온하였다. 이어서, GMA 430g, MMA 120g, 스티렌 250g, 라우릴 메르캅탄 5g 및 AIBN 10g을 포함하는 혼합물을 적하 로트를 사용하여, 질소 기류 하에서 반응 장치로 약 2 시간에 걸쳐서 적하하고, 약 3 시간 동일 온도에서 보온하였다. 그 후, AIBN 2.5g을 넣고, 2 시간 동안 보온하였다. 이어서, 온도를 약 105°C로 조정하고, 질소 도입관을 공기 도입관으로 교체한 후, 아크릴산(AA) 370g, p-메톡시페놀 (p-methoxyphenol) 0.5g 및 디메틸아미노피리딘(DMAP) 0.4g을 투입하여 혼합한 다음, 공기 버블링 하에서 105°C로 유지시켰다. 동일 온도에서 15 시간 보온한 후, p-메톡시페놀 0.5g를 넣고, 냉각한 다음, 불휘발분이 30%가 되도록 메틸에틸케톤을 가하여, 아크릴로일 관능기를 가지는 UV 경화형 수지를 제조하였다.

[80] 제조된 UV 경화형 수지에 대하여 화학적 적정법으로 측정한 결과, 에폭시 당량은 6,600 g/eq, 아크릴로일 당량은 349 g/eq였으며, GPC로 측정한 표준 폴리스틸렌 환산 중량평균분자량은 60,000였다.

[81]

[82] 다음으로, 제조된 UV 경화형 수지 1000g에 대하여, 융점이 5~15°C이고 수평균

분자량이 2,000, 수산기 값이 40 ~ 60인 폴리카보네이트 다이올(PCDL) 100g, 1,6-헥산이소시아네이트 3량체 50g, 광개시제 80g, 산화 방지제 10g, 나노 실리카 200g 및 메틸에틸케톤 700g을 혼합하여 하드코팅용 조성물을 제조하였다.

[83]

[84] 이후, 두께 50 μm 의 PET 필름의 일면에 그라비아 코팅법으로 멜라민계 이형제를 약 1 μm 의 두께로 코팅하여 이형층을 형성하였다. 이어서, 이형 층 상에 제조된 하드코팅용 조성물을 마이크로 그라비아 코팅법으로 약 6 μm 의 두께로 도포하였다. 그 후, 도포된 코팅액을 150°C에서 30초 동안 가열하여, 하드코팅용 조성물의 열경화물을 함유하는 코팅층을 형성하여, 하드코팅 형성용 시트를 제조하였다.

[85]

[86] 비교예 1

[87] 폴리카보네이트 다이올을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 형성용 시트를 제조하였다.

[88]

[89] 비교예 2

[90] 폴리카보네이트 다이올 대신에 아크릴레이트 폴리올 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 형성용 시트를 제조하였다.

[91]

[92] **2. 물성 평가 방법**

[93] (1) 저온 성형성 평가

[94] 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 하드코팅 형성용 시트에 데코레이션 효과 부여를 위한 인쇄층 및 접착제층을 코팅 한 후 충분한 Aging을 하였다. 그 후 온도 -10°C에서 1시간 동안 저온 챔버에서 보관 한 후 꺼내어 바로 사출을 한 후 UV 경화기를 통과한 후 성형성을 평가하였다.

[95]

[96] (2) 슬립성 평가

[97] 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 하드코팅 형성용 시트에 데코레이션 효과 부여를 위한 인쇄층 및 접착제층을 코팅 한 후 충분한 Aging을 하였다. 그 후 사출을 한 후 UV 경화기를 통과한 후 슬립성을 평가하였다.

[98]

[99] **3. 물성 평가 결과**

[100] 표 1은 실시예 1 및 비교예 1 ~ 2에 따라 제조된 하드코팅 형성용 시트의 물성 평가 결과를 나타낸 것이다.

[101]

[102] 표 1

[Table 1]

구 분	실시예1	비교예1	비교예2
성형성	◎	△	X
슬립성	○	X	X

(◎ : excellent ○: good △: fair ×:poor)

[103]

[104] 표 1을 참조하면, 실시예 1의 경우, 비교예 1 ~ 2에 비하여 성형성과 슬립성이 우수함을 알 수 있다.

[105]

[106] 이상에서는 본 발명의 실시 예를 중심으로 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 기술자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 이하에 기재되는 특허청구범위에 의해서 판단되어야 할 것이다.

[107]

청구범위

- [청구항 1] (메타)아크릴로일(acryloyl) 관능기를 갖는 UV 경화형 수지 및 2가 이상의 폴리카보네이트 폴리올(Polycarbonate polyol)이 블렌드되어 있는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 폴리올은
상기 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 50 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 조성물에는
상기 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 1 ~ 15 중량부의 UV 개시제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 조성물에는
상기 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 2 중량부의 산화방지제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 조성물에는
활제, 자외선 흡수제, 열경화용 촉매, 필러 및 이소시아네이트 화합물 중에서 1종 이상 선택되는 첨가제가 상기 UV 경화형 수지 100 중량부에 대하여, 각각 40 중량부 이하로 더 포함되는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 UV 경화형 수지는
에폭시 당량이 200 ~ 20,000 g/eq 이고, (메타)아크릴로일 당량이 100 ~ 1,000 g/eq 인 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 UV 경화형 수지는
중량평균분자량이 5,000 ~ 100,000 인 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 폴리올은
수평균분자량이 10,000 이하이되, 수산기 값(OH Value)이 20~250인 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 폴리올은

- [청구항 10] 용점이 80°C 이하인 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.
에폭시 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 공중합체를 제조하는 단계;
상기 (메타)아크릴레이트 공중합체에 (메타)아크릴산 모노머를 부가 반응시켜 아크릴로일 관능기를 갖는 UV 경화형 수지를 제조하는 단계;
상기 UV 경화형 수지 및 2가 이상의 폴리카보네이트 폴리올을 블렌드하여, 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 기재된 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물 제조 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 (메타)아크릴레이트 공중합체는
메틸(메타)아크릴레이트와 글리시딜(메타)아크릴레이트가 공중합되어 제조되는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물 제조 방법.
- [청구항 12] 일면에, 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 기재된 조성물의 열경화물을 함유하는 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 하드코팅 형성용 시트.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 코팅층은
3~10 μm 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 하드코팅 형성용 시트.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 시트는
상기 코팅층과 시트 사이에 이형층이 형성되어 있고, 상기 코팅층 상에 접착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 하드코팅 형성용 시트.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 이형층은
0.1~5 μm 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 하드코팅 형성용 시트.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 시트는
상기 이형층과 상기 코팅층 사이 또는 상기 코팅층과 접착층 사이에, 인쇄층 및 증착층 중 하나 이상의 층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 하드코팅 형성용 시트.
- [청구항 17] 제12항에 있어서,
상기 시트는

[청구항 18]

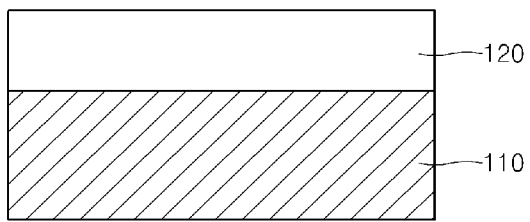
상기 일면과 반대되는 타면에, 접착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 하드코팅 형성용 시트.

제17항에 있어서,

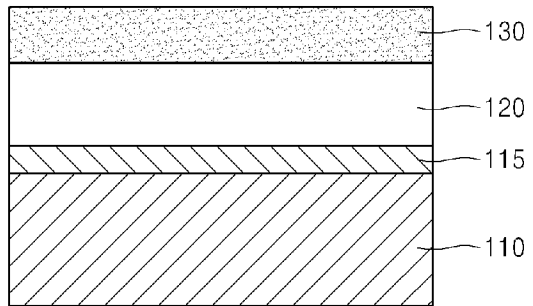
상기 시트는

상기 접착층과 시트 사이 혹은 상기 시트와 코팅층 사이에, 인쇄층 및 증착층 중 하나 이상의 층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 하드코팅 형성용 시트.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

