



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월09일
(11) 등록번호 10-2806387
(24) 등록일자 2025년05월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 171/00 (2006.01) B05D 3/06 (2006.01)
B05D 7/02 (2006.01) C08G 65/06 (2006.01)
C08G 65/12 (2006.01) C08J 7/04 (2020.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 171/00 (2013.01)
B05D 3/067 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0172042
(22) 출원일자 2022년12월09일
심사청구일자 2022년12월09일
(65) 공개번호 10-2024-0086460
(43) 공개일자 2024년06월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150020158 A*
KR1020220139560 A
KR1020200117682 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
- (72) 발명자
노승만
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
이도완
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
홍준익
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
- (74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 7 항

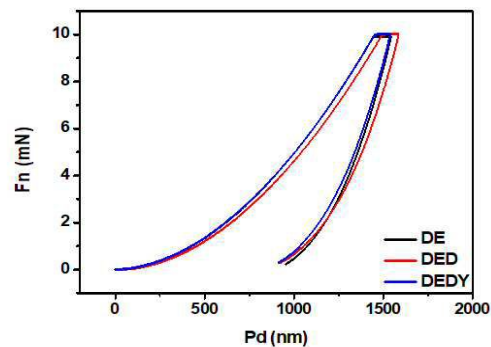
심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 우수한 투명성, 부착성, 높은 표면 경도를 부여할 수 있는 광 경화 기반의 양이온 개환중합이 가능한 조성물 및 이의 용도

(57) 요약

본원 발명은 광 경화 기반의 양이온 개환중합이 가능한 조성물 및 이의 용도에 대한 것으로 보다 구체적으로는 양이온 개환 중합성 단량체; 및 광 산 발생제를 포함하는 광 경화 코팅 조성물 및 이의 기판에 코팅 후 광 경화를 통하여 우수한 투명성, 부착성, 높은 표면 경도가 부여된 기판을 제조하는 방법에 대한 것이다. 본원 발명에 따른 광 경화 코팅 조성물을 폴리카보네이트 기판에 적용시 가볍고, 투명하며, 높은 표면 경도를 가질 수 있어 이는 자동차 등의 유리창을 대신하여 가벼운 플라스틱 창을 사용하고자 하는 수요를 충족하여, 향후 EV 차량 등 차세대 차량에 많이 채택되는 것을 기대할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B05D 7/02 (2013.01)
C08G 65/06 (2013.01)
C08G 65/12 (2013.01)
C08J 7/04 (2022.01)
C08J 2369/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179843
과제번호	TS227-25R
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	고기능성 투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

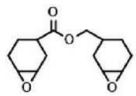
청구범위

청구항 1

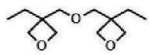
양이온 개환 중합성 단량체; 및 광 산 발생제를 포함하는 광 경화 코팅 조성물에 있어서,

상기 양이온 개환 중합성 단량체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표현되는 화합물을 모두 포함하는 3 성분계 혼합물이거나, 또는 하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표현되는 화합물을 모두 포함하는 4 성분계 혼합물인 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅 조성물:

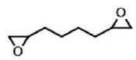
<화학식 1>



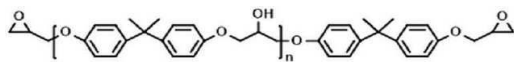
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



상기 화학식 4에 있어서, n은 반복단위이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 광 산 발생제는 트리아릴술포니움 헥사플루오로포스페이트(Triarylsulfonium hexafluorophosphate: TSHFP(PF₆⁻)) 또는 트리아릴술포니움 헥사플루오로안티모네이트(Triarylsulfonium hexafluoroantimonate: TSHFA(SbF₆⁻))에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 조성물은 별도의 용제를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 조성물은 양이온 개환 중합성 단량체 중량을 기준으로,

광 산 발생제 5 내지 10 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅 조성물.

청구항 9

청구항 1, 청구항 4 또는 청구항 5 중 어느 한 항의 광 경화 코팅 조성물을 준비하는 단계;

상기 광 경화 코팅 조성물을 기재에 부여하는 단계; 및

광 조사를 통하여 코팅 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 기재는 폴리카보네이트 기관인 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅 방법.

청구항 11

폴리카보네이트 기관; 및

상기 기관 상에 청구항 1에 따른 광 경화 코팅 조성물이 중합되어 형성된 코팅층을 포함하는 창이 투명재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원 발명은 우수한 투명성, 부착성, 높은 표면 경도를 부여할 수 있는 광 경화 기반의 양이온 개환중합이 가능한 조성물 및 이의 용도에 대한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로는 양이온 개환 중합성 단량체; 및 광 산 발생제를 포함하는 광 경화 코팅 조성물 및 해당 조성물을 기관에 코팅 후 광 경화를 통하여 우수한 투명성, 부착성, 높은 표면 경도가 부여된 기관을 제조할 수 있는 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] UV 경화형 제품은 도료, 코팅, 필름, 잉크, 접착제 등 다양한 분야에서 매년 수요가 증가하고 있는 추세이다. 그러나 현재까지 상용화된 광 경화 소재는 대표적으로 자유 라디칼 중합(Free radical polymerization)을 통한 광 경화의 경우가 대부분인 실정이다. 이 경우 경화 속도가 빨라 생산성이 우수하고 열 경화에 비해 에너지를 절감할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 아크릴레이트, 메타아크릴레이트 단량체 또는 올리고머를 이용한 자유 라디칼 중합(Free radical polymerization)의 경우 산소에 취약하여 공기 중 노출된 상태에서 경화시키면 전환율이 낮다는 단점이 있고 보다 높은 광량을 요구한다. 또 대부분 아크릴레이트, 메타아크릴레이트 기반의 올리고머의 경우 높은 점도를 가지고 있어 반응성 희석제와 용제의 사용이 불가피한 실정이다.

[0005] 한편, 양이온 개환중합(Cationic ring-opening polymerization)을 통한 광경화 기반의 소재로는 에폭사이드(epoxide), 사이클릭 에테르(cyclic ether), 옥사졸린(Oxazoline), 옥세테인(Oxetane) 등이 있고, 이러한 양이

은 개환중합 가능한 단량체의 경우 중합 반응 시 브뢴스테드-로우리 산에 의해 개시되고 염기나 친핵성 물질이 없다면 무한한 라이프타임을 가져 다크 큐어링(Dark curing)이 가능한 장점이 있으며, 광 조사 후 경화 반응을 통해 높은 전환율을 가질 수 있고, 산소에 대한 저항성이 없어 표면 경화성이 뛰어나고, 양이온 개환중합에서 용제를 거의 사용하지 않아 친환경적이다.

[0007] 그러나 광 조사 후 광 산 발생제(Photo acid generator: PAG)로부터 생성된 브뢴스테드-로우리산은 부식성을 띠고 있어 금속기재에 적용할 때 문제를 일으킬 수 있고 반응속도가 자유 라디칼 중합(Free radical polymerization)에 비해 느리며, 수분에 민감하고 양이온 개환중합 가능한 단량체의 경우 단가가 높고, 상용화된 모노머가 적다는 단점이 있다.

[0009] 현재 자동차 산업에서의 경량화는 배출가스 감소 및 연비 개선 등에 있어서 매우 중요한 사항이고, 차량의 외관에서 안전 및 개방감 등을 이유로 투명성이 확보되어야 하는 전면, 후면 및 측면의 창과 더불어 최근에는 지붕에도 파노라마 루프가 대부분 적용되고 있다. 그러나 현재까지 대부분의 차량에 있어서 창 및 파노라마 루프는 안전성 및 차음성을 위하여 내부에 PVB 필름이 삽입된 안전유리를 사용하고 있으나, 이러한 안전유리 또는 차음유리의 무게는 금속판 이상으로 무거운 것이 자동차 경량화에 있어서 걸림돌이 되고 있다.

[0011] 한편, 폴리카보네이트(Polycarbonate: PC)를 소재로 하는 필름이나 시트, 성형 가공품 등 수지 기관은 투명성이나 내충격성, 내열성 및 난연성 등이 일반적인 열가소성 수지에 비하여 우수하고, 유리에 비하여 경량일 뿐만 아니라 성형성도 우수하여 디자인 자유도가 높으므로 자동차 등의 유리창을 대신하여 가벼운 플라스틱 창을 사용하고자 하는 수요가 매우 크고, 향후 EV 차량 등 차세대 차량에 많이 채택되는 것이 기대되고 있으나, 유리에 비하여 PC는 표면 경도나 내마찰성 등의 표면 특성이 떨어지므로 자동차 등 차량의 플라스틱 창으로서 본격적인 실용화에는 큰 장벽이 되어 이러한 물성의 보완 및 개선이 시급한 실정이다.

[0012] 이와 관련된 종래기술로 표면 경도 및 내찰상성이 개선된 폴리카보네이트 기관에 대한 것인 일본 공개특허공보 특개2020-185794호에는 폴리카보네이트 기관의 양면에 아크릴 수지를 주성분으로 한 프라이머층이 설치되고 그 상층에 유기 무기 실란 화합물을 주성분으로 하는 2층의 하드코팅층이 설치되는 구성이 기재되어 있으나, 추가적인 프라이머층의 도입 및 코팅 조성물을 도포하고 가열처리하는 방법을 사용하고 있는 점에서 공정이 단순하지 않고, 가열에 의한 기관의 변형 가능성이 있는 점에서 한계가 존재한다.

[0013] 또한, 일본 공개특허공보 특개2002-36870호에는 외관, 내열수성, 밀착성이 양호하고 기재 표면에 종래에 없는 높은 레벨의 내마모성을 부여할 수 있는 표면이 피복된 수지계 자동차창을 제공하기는 하지만 기재 표면에 제1층으로 아크릴 수지를 포함하고, 그 위에 제2층으로 콜로이드 실리카와 함께 유기 실록산 수지를 열경화한 도막층을 사용하는 점에서 제조방법의 공정 난이도가 높은 점에서 상용화에 어려움이 존재하는 기술에 해당한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2020-185794호.
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2002-36870호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본원 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위해 개발된 것으로, 우수한 투명성, 부착성, 높은 표면 경도를 부여할 수 있는 광 경화 기반의 코팅 조성물을 제공하고자 한다.

[0016] 또한, 본원 발명에서는 코팅 조성물을 폴리카보네이트(Polycarbonate; PC) 기관에 코팅 후 광 경화를 통하여 우수한 투명성, 부착성, 높은 표면 경도가 부여된 기관을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 양이온 개환 중합성 단량체; 및 광 산 발생제를 포함하는 광 경화 코팅 조성물을 제공한다.

[0018] 또한, 본원 발명에서는 광 경화 코팅 조성물을 준비하는 단계; 상기 광 경화 코팅 조성물을 기재에 부여하는 단계; 및 광 조사를 통하여 코팅 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 이상에서 설명한 바와 같이 본원 발명에 따른 광 경화 코팅 조성물을 폴리카보네이트 기재에 적용시 가볍고, 투명하며, 높은 표면 경도를 가질 수 있어 이는 자동차 등의 유리창을 대신하여 가벼운 플라스틱 창을 사용하고자 하는 수요를 충족하여, 향후 EV 차량 등 차세대 차량에 많이 채택되는 것을 기대할 수 있다.

[0020] 본원 발명에 따른 양이온성 개환 중합성 단량체를 포함하는 코팅 조성물은 분자량이 조금만 증가하여도 점도가 매우 급격하게 상승하는 종래의 섬유강화플라스틱(Fiber Reinforced Plastic; FRP) 소재에서 필수적으로 사용해야 하는 용제, 반응성 희석제, 각종 첨가제 등의 추가 없이도 대부분의 경우 점도가 낮아서 최종적으로 코팅 용액의 점도 조절에 있어서 매우 유리한 이점을 가지고 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따른 1 성분계 조성물의 광 산 발생제의 종류와 농도에 따른 Rheometer를 이용한 광 경화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본원 발명의 일 구현예에 따른 광 산 발생제의 종류와 농도에 따른 DOX의 경화 후 외관을 나타낸 것이다.

도 3는 본원 발명의 일 구현예에 따른 광 산 발생제의 종류와 농도에 따른 ECC의 경화 후 외관을 나타낸 것이다.

도 4는 본원 발명의 일 구현예에 따른 광 산 발생제의 종류와 농도에 따른 DEO의 경화 후 외관을 나타낸 것이다.

도 5는 본원 발명의 일 구현예에 따른 2 성분계(DE)(DOX+ECC), 3 성분계(DED)(DOX+ECC+DEO) 및 4 성분계(DEDY)(DOX+ECC+DEO+YBE) 조성물의 Rheometer를 이용한 광 경화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본원 발명의 일 구현예에 따른 2 성분계(DE), 3 성분계(DED) 및 4 성분계(DEDY) 조성물의 Nano-indentor 이용한 표면경도를 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

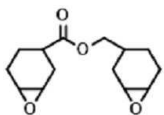
[0022] 이하, 본원 발명에 대해 상세하게 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본원 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0024] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 양이온 개환 중합성 단량체; 및 광 산 발생제를 포함하는 광 경화 코팅 조성물을 제공한다.

[0026] 본원 발명의 일 구현예에 따른 상기 양이온 개환 중합성 단량체는 에폭사이드(epoxide), 사이클릭 에테르(cyclic ether), 옥사졸린(Oxazoline) 및 옥세테인(Oxetane)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0028] 본원 발명의 일 구현예에 따른, 상기 양이온 개환 중합성 단량체는 하기 화학식 1 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표현되는 화합물의 1종 이상일 수 있다.

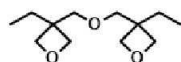
[0030] <화학식 1>



[0031]

[0032] 이하 ECC(3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate)로 표기한다.

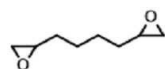
[0034] <화학식 2>



[0035]

[0036] 이하 DOX(3-ethyl-3 (3-ethyloxetane-3-yl) methoxy methyl oxetane:)로 표기한다.

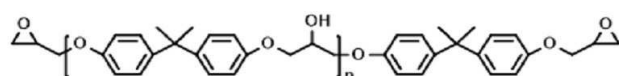
[0038] <화학식 3>



[0039]

[0040] 이하 DEO(1,2,7,8-diepoxyoctane)로 표기한다.

[0042] <화학식 4>



[0043]

[0044] 상기 화학식 4에 있어서, n은 반복단위이고, 이하 YBE로 표기한다.

[0046] 먼저, 1성분계 단량체를 포함한 코팅 조성물로 상기 화학식 1의 화합물(3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate; 이하 ECC로 표기함)의 단량체만을 사용하는 경우에는 경화후 코팅층은 표면경도가 우수하지만 외관이 불투명하고 경화속도가 느리며 기재와의 부착성이 떨어지는 단점이 존재하였다.

[0048] 두 번째로, 2성분계 단량체를 포함한 코팅 조성물로 화학식 1의 화합물(3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate; 이하 ECC로 표기함)과 화학식 2의 화합물(3-ethyl-3 (3-ethyloxetane-3-yl) methoxy methyl oxetane: 이하 DOX로 표기함)의 혼합 단량체를 사용(ECC + DOX)하는 경우에는 ECC에 DOX의 추가로 표면경도는 떨어졌지만, DOX의 장점인 외관이 투명해지고, 경화속도를 향상되었으나, 하지만 여전히 기재와의 부착성은 좋지 못한 결과를 보였다.

[0050] 세 번째로, 3성분계 단량체를 포함한 코팅 조성물로 화학식 1의 화합물(3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate; 이하 ECC로 표기함)과 화학식 2의 화합물(3-ethyl-3 (3-ethyloxetane-3-yl) methoxy methyl oxetane: 이하 DOX로 표기함) 및 화학식 3의 화합물(1,2,7,8-diepoxyoctane: 이하 DEO로 표기함)의 혼합 단량체를 사용(ECC + DOX + DEO)하는 경우에는 2성분계(ECC + DOX)의 표면경도와 투명한 외관, 경화속도는 유지하면서 부족한 부착성이 DEO의 첨가로 향상되었다.

[0052] 마지막으로, 4성분계 단량체를 포함한 코팅 조성물로 화학식 1의 화합물(3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate; 이하 ECC로 표기함)과 화학식 2의 화합물(3-ethyl-3 (3-ethyloxetane-3-yl) methoxy methyl oxetane: 이하 DOX로 표기함), 화학식 3의 화합물(1,2,7,8-diepoxyoctane: 이하 DEO로 표기함) 및 화학식 4의 화합물(이하 YBE로 표기함)의 혼합 단량체를 사용(ECC + DOX + DEO + YBE)하는 경우에는 3성분계(ECC + DOX + DEO)에 방향족 고리가 존재하는 단단한 주쇄를 가지는 화학식 4의 화합물로 인해 표면경도가 좋아지고, 외관이 더욱 우수하고 투명한 결과를 얻을 수 있었다.

[0054] 본원 발명의 일 구현예에 따른, 상기 광 산 발생제는 트리아릴술포니움 헥사플루오로포스페이트(Triarylsulfonium hexafluorophosphate: TSHFP) 또는 트리아릴술포니움 헥사플루오로안티모네이트(Triarylsulfonium hexafluoroantimonate: TSHFA)에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

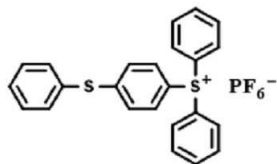
[0056] 일반적으로 광 산 발생제(Photo acid generator; PAG)의 경우 양이온과 음이온이 함께 존재하는 개시제로, 양이온의 경우 설포니움(Sulfonium), 요오도늄(Iodonium) 계열이 주로 상용화 되어 있다.

[0057] 본원 발명의 일 구현예에서는 반응성이 높다고 해서 반드시 좋은 것은 아니고, 단량체의 반응성과 PAG의 반응성의 적절한 조합의 경우에 외관이 우수한 투명한 코팅층을 제조할 수 있다. 그 일례로 반응성이 높은 단량체의 경우 인산염(Phosphate) 계열의 PAG를 사용하여 급격한 경화반응을 늦춰 수축(shrinkage) 현상과 같은 문제점들을 해결할 수 있고, 반면 반응성이 낮은 단량체의 경우 안티몬산염(Antimonate)계열의 PAG를 사용하여 반응성을

조절할 수 있다.

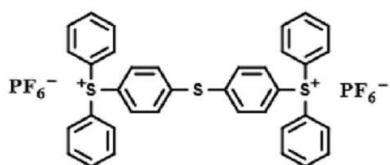
[0059] 본원 발명의 일 구현예에 따른, 상기 광 산 발생제는 트리아릴술포니움 헥사플루오로포스페이트 (Triarylsulfonium hexafluorophosphate: TSHFP(PF_6^-))는 하기 화학식 5 및 화학식 6의 화학구조를 가지는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] <화학식 5>



[0062]

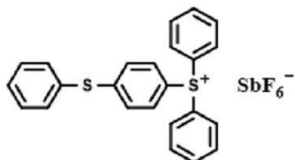
[0063] <화학식 6>



[0064]

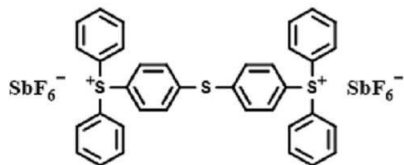
[0066] 본원 발명의 일 구현예에 따른, 상기 광 산 발생제는 트리아릴술포니움 헥사플루오로안티모네이트 (Triarylsulfonium hexafluoroantimonate: TSHFA(SbF_6^-))는 하기 화학식 7 및 화학식 8의 화학구조를 가지는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0068] <화학식 7>



[0069]

[0070] <화학식 8>



[0071]

[0073] 본원 발명의 일 구현예에 따른, 조성물은 추가적인 용제를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0075] 본원 발명의 일 구현예에 따른, 상기 조성물은 양이온 개환 중합성 단량체 중량을 기준으로 광 산 발생제 5 내지 10 중량%를 포함할 수 있다. 10 중량%를 초과하는 광 산 발생제의 함량에서는 중합개시 등 반응성은 향상되었으나, 코팅층에서 중합되는 고분자의 분자량이 낮아져서 결과적으로 표면경도의 측면에서는 바람직하지 않았다. 한편, 광 산 발생제가 5 중량% 미만에서는 중합개시 등 반응성이 낮아지면서 최종적으로는 코팅층의 표면경도의 향상도 기대하기 어려웠다.

[0077] 또한, 본원 발명에서는 상기 광 경화 코팅 조성물을 준비하는 단계; 상기 광 경화 코팅 조성물을 기재에 부여하

는 단계; 및 광 조사를 통하여 코팅 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광 경화 코팅 방법을 제공한다.

[0079] 본원 발명의 일 구현예에 따른 상기 코팅 조성물을 기재에 부여하는 방법으로는 바 코팅(bar coating), 스프레이 코팅(spray coating) 등 공지의 액체 조성물의 코팅방법을 사용할 수 있고, 광 조사를 통하여 코팅 조성물을 경화시키는 단계는 UV 조사를 이용한 코팅 조성물의 경화가 바람직하다. 또한, UV 조사에 의한 광 경화 개시 후 소정 기간 동안의 소위 다크 큐어링(dark curing)의 후속 경화반응의 기간을 두는 것이 더욱 바람직하다.

[0081] 본원 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 기재는 다양한 열가소성 플라스틱 또는 열경화성 플라스틱을 사용할 수 있으나, 폴리카보네이트 기판을 사용하는 것이 바람직하다.

[0083] 또한, 본원 발명에서는 상기 방법에 따라 제조되어, 폴리카보네이트 기판; 및 상기 기판 상에 양이온 개환 중합성 단량체가 광 산 발생제에 의하여 중합되어 형성된 코팅층을 포함하는 창의 투명재료를 제공한다. 이때 기판으로 폴리카보네이트를 사용하면 자동차용 유리창, 쉐루프, 파노라마 루프 등을 대체할 수 있는 창의 투명재료로 적합하다.

[0084] 또한, 자동차에 사용되는 유리부분 뿐만 아니라, 디스플레이 분야 등 외관이 중요하면서 기계적 물성을 요구하는 분야에도 적용 가능하다.

[0086] 이하, 본원 발명의 바람직한 실시 예를 첨부한 도면과 같이 본원이 속하는 기술 분야에서 일반적인 지식을 가진 자가 쉽게 실시할 수 있도록 본원의 구현 예 및 실시 예를 상세히 설명한다. 특히 이것에 의해 본원 발명의 기술적 사상과 그 핵심 구성 및 작용이 제한을 받지 않는다. 또한, 본원 발명의 내용은 여러 가지 다른 형태의 장비로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구현 예 및 실시 예에 한정되지 않는다.

[0088] <재료> 단량체 및 광 산 발생제

[0089] 본원 발명의 일 구현예에 따른 양이온 개환 중합성 단량체는 화학식 1의 화학구조를 가지는 화합물(ECC: 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, Sigma-Aldrich, CAS No : 2386-87-0), 화학식 2의 화학구조를 가지는 화합물(DOX: 3-ethyl-3 (3-ethyloxetane-3-yl) methoxy methyl oxetane, Toagosei chemical co.), 화학식 3의 화학구조를 가지는 화합물(DEO: 1,2,7,8-diepoxyoctane, Alfa Aesar, CAS No : 2426-07-5) 및 화학식 4의 화학구조를 가지는 화합물(YBE: YD-128, 국도화학)을 사용하였고, 광 산 발생제로는 TSHFA(Triarylsulfonium hexafluoroantimonate, Sigma-Aldrich, CAS No : 109037-75-4) 및 TSHFP(Triarylsulfonium hexafluorophosphate, Sigma-Aldrich, CAS No : 109037-77-6)를 사용하였다.

[0091] <제조예 1> 1 성분계 광 경화 코팅 조성물의 제조

[0092] 본원 발명의 일 구현예에 따른 1 성분계 광 경화 코팅 조성물은 화학식 1 내지 화학식 3의 양이온 개환 중합성 단량체 중 어느 하나와 광 산 발생제로 트리아릴술포니움 헥사플루오로포스페이트(Triarylsulfonium hexafluorophosphate: TSHFP) 또는 트리아릴술포니움 헥사플루오로안티모네이트(Triarylsulfonium hexafluoroantimonate: TSHFA) 중 하나를 선정하여 하기 표 1의 조성으로 배합하였다. 본원 발명의 광 경화 코팅 조성물에는 별도의 용매를 포함하지 않는다.

표 1

[0094]

샘플코드	이온 개환 중합성 단량체			PAG	
	DOX	ECC	DEO	TSHFP	TSHFA
DOX_TSHFP(1)	1.96 g	-	-	0.04 g	-
DOX_TSHFP(2)	1.92 g	-	-	0.08 g	-
DOX_TSHFP(4)	1.84 g	-	-	0.16 g	-
DOX_TSHFP(6)	1.76 g	-	-	0.24 g	-
DOX_TSHFA(1)	1.96 g	-	-	-	0.04 g
DOX_TSHFA(2)	1.92 g	-	-	-	0.08 g
DOX_TSHFA(4)	1.84 g	-	-	-	0.16 g
DOX_TSHFA(6)	1.76 g	-	-	-	0.24 g
ECC_TSHFP(1)	-	1.96 g	-	0.04 g	-
ECC_TSHFP(2)	-	1.92 g	-	0.08 g	-
ECC_TSHFP(4)	-	1.84 g	-	0.16 g	-
ECC_TSHFP(6)	-	1.76 g	-	0.24 g	-
ECC_TSHFA(1)	-	1.96 g	-	-	0.04 g

ECC_TSHFA(2)	-	1.92 g	-	-	0.08 g
ECC_TSHFA(4)	-	1.84 g	-	-	0.16 g
ECC_TSHFA(6)	-	1.76 g	-	-	0.24 g
DEO_TSHFP(1)	-	-	1.96 g	0.04 g	
DEO_TSHFP(2)	-	-	1.92 g	0.08 g	
DEO_TSHFP(4)	-	-	1.84 g	0.16 g	
DEO_TSHFP(6)	-	-	1.76 g	0.24 g	
DEO_TSHFA(1)	-	-	1.96 g	-	0.04 g
DEO_TSHFA(2)	-	-	1.92 g	-	0.08 g
DEO_TSHFA(4)	-	-	1.84 g	-	0.16 g
DEO_TSHFA(6)	-	-	1.76 g	-	0.24 g

[0096] <분석예1-1> 1 성분계 광 경화 코팅 조성물의 광경화 거동 분석

[0097] 본원 발명의 일 구현예에 따른 광경화 거동 분석은 Rheometer: Peltier Mode, Gap:0.1mm(100 μ m), Strain:0.1, Disposable: 25mm, f = 1Hz, Temperature: 25℃에서 Dose: 1,200 mJ/cm²로 조사하면서 광경화 거동 분석을 수행하였다.

[0099] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따른 1 성분계 조성물의 Rheometer를 이용한 광 경화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0100] 도 1로부터, DOX의 경우 광 산 발생제인 개시제의 종류와 함량에 상관없이 경화속도가 가장 빠르고 저장 탄성율(Storage modulus) 값은 비슷하였고, ECC의 경우 경화속도가 매우 느리며 개시제는 TSHFP 보다는 TSHFA 일 때 전체적으로 저장 탄성율(Storage modulus) 값이 높고, 개시제의 함량이 많아질수록 저장 탄성율(Storage modulus) 값이 상승하는 경향을 보였으며, DEO의 경우 개시제의 종류와 함량에 상관없이 경화속도가 빠르고 저장 탄성율(Storage modulus) 값은 비슷한 것을 알 수 있다.

[0102] <분석예1-2> 1 성분계 광 경화 코팅 조성물의 경화 후 외관 분석

[0103] 본원 발명의 일 구현예에 따른 1 성분계 광 경화 코팅 조성물의 경화후 외관을 육안으로 관찰하였다.

[0105] 도 2는 본원 발명의 일 구현예에 따른 광 산 발생제의 종류와 농도에 따른 DOX의 경화 후 외관을 나타낸 것이다.

[0106] 도 2로부터 TSHFP를 광 산 발생제를 사용한 경우 함량이 증가해도 외관상의 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 그러나 TSHFA를 광 산 발생제를 사용한 경우 함량이 증가할수록 반응성이 빨라져 수축 현상(Shrinkage)이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0108] 도 3는 본원 발명의 일 구현예에 따른 광 산 발생제의 종류와 농도에 따른 ECC의 경화 후 외관을 나타낸 것이다.

[0109] 도 3으로부터 TSHFP와 TSHFA 사용에 있어서 큰 차이가 보이지는 않았지만 광 산 발생제의 농도가 높아질수록 수축 현상(Shrinkage)이 심해지고 갈라지는 부분이 나타났다.

[0111] 도 4는 본원 발명의 일 구현예에 따른 광 산 발생제의 종류와 농도에 따른 DEO의 경화 후 외관을 나타낸 것이다.

[0112] 도 4로부터 알 수 있듯이, TSHFP, TSHFA의 모든 농도에서 헤이즈(Haze) 현상이 나타났고, 광 산 발생제의 농도가 증가할수록 헤이즈(Haze) 현상이 심해짐을 확인함으로써, DEO가 외관의 투명성을 저해할 수 있음을 확인하였다.

[0115] <분석예1-3> 1 성분계 광 경화 코팅 조성물의 경화 후 표면경도, 부착성 및 외관분석

[0116] 본원 발명의 일 구현예에 따른 1 성분계 광 경화 코팅 조성물의 표면경도, 부착성 및 외관을 분석하여 하기 표 2에 기재하였다.

[0118] 먼저, 광경화 코팅 조성물을 PC 기판 위에 바 코팅(bar coating) 방법(bar No. 18, 습도막 두께(um) : 41.1um, 실제 코팅 시 : 25~30um)으로 코팅 한 후, UV 조사기가 있는 컨베이어 벨트를 사용하여 코팅 필름을 경화(경화 조건: Intensity :60, belt speed : 0.7, Total dose :1200mJ/cm², UV Lamp : 320~450nm, USHIO SP-11 Spot

cure) 시켰다. UV 조사 후 Dark curing을 위해 3일 방치 후 물성을 측정하였다.

[0120] Nano Indentation은 다이아몬드 팁을 사용하여 loading-pause-unloading 조건에서 광경화 필름의 수직력-압입 깊이 곡선을 나타낸 것이고, 인텐터 팁의 수직력은 필름 표면에 0mN 에서 10mN까지 60mN/min의 속도로 하중을 가한 다음 10초의 Pause time을 준 후 동일한 속도로 하중을 제거한 후 측정하였다.

[0121] 또한, 연필경도 측정은 광경화 필름 경도를 산업적으로 적용 가능한 Mitsubishi 연필을 사용하여 정성적으로 ISO 15184 적용 표준에 따라 수행하였다.

[0122] 또한, 부착성 시험은 Cross-cut Tape 시험법을 이용하여, 필름 표면에 격자 패턴을 긁어낸 후, 필름의 십자 절단면에 접착 테이프를 부착한 뒤 필름 표면에서 떼어내고, 코팅층과 PC 기판 사이의 접착 등급은 ASTM D 3359 표준에 따라 0B에서 5B까지 정량화 하였다.

표 2

[0124]

샘플코드	H _{IT} (MPa)	Pencil hardness	Adhesion test	외관
DOX_TSHFP(1)	94.06	HB이하	0B	투명
DOX_TSHFP(2)	132.29	HB이하	0B	투명
DOX_TSHFP(4)	119.53	HB이하	0B	투명
DOX_TSHFP(6)	102.67	HB	0B	투명
DOX_TSHFA(1)	111.32	HB이하	0B	투명
DOX_TSHFA(2)	142.08	HB이하	0B	투명
DOX_TSHFA(4)	142.85	HB	0B	투명
DOX_TSHFA(6)	128.5	HB	0B	투명
ECC_TSHFP(1)	4.39	HB이하	0B	불투명(Wrinkle)
ECC_TSHFP(2)	282.03	H	0B	불투명(Wrinkle)
ECC_TSHFP(4)	260.22	2H	0B	불투명(Wrinkle)
ECC_TSHFP(6)	260.1	2H	0B	불투명(Wrinkle)
ECC_TSHFA(1)	277.33	H	0B	불투명(Wrinkle)
ECC_TSHFA(2)	268.95	H	0B	불투명(Wrinkle))
ECC_TSHFA(4)	270.67	2H	0B	불투명(Wrinkle)
ECC_TSHFA(6)	264.45	2H	0B	불투명(Wrinkle)
DEO_TSHFP(1)	185.29	H	5B	불투명(Haze)
DEO_TSHFP(2)	218.54	H	5B	불투명(Haze)
DEO_TSHFP(4)	203.69	H	5B	불투명(Haze)
DEO_TSHFP(6)	200.41	H	5B	불투명(Haze)
DEO_TSHFA(1)	193.2	H	5B	불투명(Haze)
DEO_TSHFA(2)	214.11	H	5B	불투명(Haze)
DEO_TSHFA(4)	219.83	H	5B	불투명(Haze)
DEO_TSHFA(6)	210.31	H	5B	불투명(Haze)

[0126] 상기 표 2로부터 DOX 단량체를 사용한 경우 외관은 투명하지만 표면경도와 부착성은 떨어지고, ECC 단량체를 사용한 경우 표면경도가 우수하지만 부착성이 떨어지고 외관이 불투명(Wrinkle)하며, DEO 단량체를 사용한 경우 부착성이 우수하지만 외관이 불투명(Haze)해 지는 것을 알 수 있었다.

[0128] <제조예 2> 2성분계 광 경화 코팅 조성물의 제조

[0129] 본원 발명의 일 구현예에 따른 2 성분계 광 경화 코팅 조성물은 화학식 1 및 화학식 2, 화학식 2 및 화학식 3의 양이온 개환 중합성 단량체 중 2종과 광 산 발생제로 트리아릴술포니움 헥사플루오로안티모네이트(Triarylsulfonium hexafluoroantimonate: TSHFA)를 사용하여 하기 표 3의 조성으로 배합하였다. 기타 구체적인 조건은 제조예 1과 동일하게 진행하였다.

표 3

[0130]

샘플코드	이온 개환 중합성 단량체			PAG
	DOX	ECC	DEO	TSHFA
ECC(10)	-	1.84 g	-	0.16 g
DOX(9)_ECC(1)	1.657 g	0.184 g	-	0.16 g

DOX(7)_ECC(3)	1.288 g	0.552 g	-	0.16 g
DOX(5)_ECC(5)	0.92 g	0.92 g	-	0.16 g
DOX(3)_ECC(7)	0.552 g	1.288 g	-	0.16 g
DOX(1)_ECC(9)	0.184 g	1.657 g	-	0.16 g
ECC(9)_DEO(1)	-	1.657 g	0.184 g	0.16 g
ECC(7)_DEO(3)	-	1.288 g	0.552 g	0.16 g
ECC(5)_DEO(5)	-	0.92 g	0.92 g	0.16 g
ECC(3)_DEO(7)	-	0.552 g	1.288 g	0.16 g
ECC(1)_DEO(9)	-	0.184 g	1.657 g	0.16 g

[0133] <분석예 2-1> 2 성분계 광 경화 코팅 조성물의 경화 후 표면경도, 부착성 및 외관분석

[0134] 본원 발명의 일 구현예에 따른 2 성분계 광 경화 코팅 조성물의 표면경도, 부착성 및 외관을 분석예1-3과 동일하게 수행 및 분석하여 그 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

표 4

샘플코드	Pencil hardness	Adhesion test	외관
ECC(10)	2H	0B	불투명(Wrinkle)
DOX(9)_ECC(1)	H	0B	투명
DOX(7)_ECC(3)	H	0B	투명
DOX(5)_ECC(5)	H	0B	투명
DOX(3)_ECC(7)	H	2B	투명
DOX(1)_ECC(9)	H	0B	불투명(Wrinkle)
ECC(9)_DEO(1)	H	0B	불투명(Wrinkle)
ECC(7)_DEO(3)	H	5B	불투명(Wrinkle)
ECC(5)_DEO(5)	H	5B	불투명(Haze)
ECC(3)_DEO(7)	H	5B	불투명(Haze)
ECC(1)_DEO(9)	H	5B	불투명(Haze)

[0137] 상기 표 2로부터 ECC 단독의 경우 표면 경도는 우수하지만 부착성이 좋지 못하고 외관이 불투명(wrinkle)하고, ECC의 단점을 보완하기 위해 DOX를 첨가한 결과 표면경도는 조금 저하됐지만, 외관이 투명해지는 결과로, DOX(7)_ECC(3)이 우수한 효과를 보였으며, ECC에 DEO를 첨가한 결과 표면경도는 조금 저하됐지만, 부착성이 상당히 향상되었으나, 외관의 경우 DEO의 영향으로 인해 불투명(Haze) 현상이 나타나는 것을 알 수 있었다.

[0139] <제조예 3> 3 성분계 광 경화 코팅 조성물의 제조

[0140] 본원 발명의 일 구현예에 따른 3 성분계 광 경화 코팅 조성물은 화학식 1 및내지 화학식 3의 양이온 개환 중합성 단량체 중 3 종과 광 산 발생제로 트리아릴술포니움 헥사플루오로안티모네이트(Triarylsulfonium hexafluoroantimonate: TSHFA) 를 사용하여 하기 표 5의 조성으로 배합하였다. 기타 구체적인 조건은 제조예 1과 동일하게 진행하였다.

표 5

샘플코드	이온 개환 중합성 단량체			PAG
	DOX	ECC	DEO	TSHFA
DOX(3)_ECC(7)_DEO(0)	0.552 g	1.288 g	-	0.16 g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(0.5)	0.5257 g	1.2267 g	0.0876 g	0.16 g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(1)	0.5018 g	1.1709 g	0.1673 g	0.16 g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)	0.46 g	1.0733 g	0.3067 g	0.16 g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(3)	0.424 g	0.9908 g	0.4246 g	0.16 g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(4)	0.3943 g	0.92 g	0.5257 g	0.16 g

[0144] <분석예3-1> 3 성분계 광 경화 코팅 조성물의 경화 후 표면경도, 부착성 및 외관분석

[0145] 본원 발명의 일 구현예에 따른 3 성분계 광 경화 코팅 조성물의 표면경도, 부착성 및 외관을 분석예1-3과 동일

하게 수행 및 분석하여 그 결과를 하기 표 6에 기재하였다.

표 6

[0147]

샘플코드	Pencil hardness	Adhesion test	외관
DOX(3)_ECC(7)_DEO(0)	H	2B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(0.5)	H	2B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(1)	H	4B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)	H	5B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(3)	H	5B	불투명(Haze)
DOX(3)_ECC(7)_DEO(4)	H	5B	불투명(Haze)

[0149]

상기 표 6에 기재된 바와 같이, 2성분계인 DOX(3)_ECC(7)에서 문제점인 부착성을 향상시키기 위해 DEO를 다른 비율로 첨가한 결과, DEO의 함량이 높아질수록 부착성은 향상되지만 외관이 불투명(Haze)해지는 결과를 보였고, 결과적으로 DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)의 비율일 때 부착성도 우수하면서 외관도 투명해 최적의 효과를 보이는 것을 알 수 있었다.

[0151]

<제조예 4> 4 성분계 광 경화 코팅 조성물의 제조

[0152]

본원 발명의 일 구현예에 따른 4 성분계 광 경화 코팅 조성물은 화학식 1 및 내지 화학식 4의 양이온 개환 중합성 단량체 4 종과 광 산 발생제로 트리aryl술포니움 헥사플루오로안티모네이트(Triarylsulfonium hexafluoroantimonate: TSHFA)를 선정하여 하기 표 7의 조성으로 배합하였다. 기타 구체적인 배합의 조건은 제조예 1과 동일하다.)

표 7

[0154]

샘플코드	이온 개환 중합성 단량체				PAG
	DOX	ECC	DEO	YBE	TSHFA
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(0)	0.46 g	1.0733 g	0.3067 g	-	0.16g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(3)	0.368 g	0.8587 g	0.2453 g	0.368 g	0.16g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(5)	0.3247 g	0.7576 g	0.2165 g	0.5412 g	0.16g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(7)	0.2905 g	0.6779 g	0.1937 g	0.6779 g	0.16g
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(9)	0.2629 g	0.6133 g	0.1752 g	0.7886 g	0.16g

[0156]

<분석예3-1> 4 성분계 광 경화 코팅 조성물의 경화 후 표면경도, 부착성 및 외관분석

[0157]

본원 발명의 일 구현예에 따른 4 성분계 광 경화 코팅 조성물의 표면경도, 부착성 및 외관을 분석예1-3과 동일하게 수행 및 분석하여 그 결과를 하기 표 8에 기재하였다.

표 8

[0159]

샘플코드	Pencil hardness	Adhesion test	외관
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(0)	H	5B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(3)	H	4B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(5)	2H	5B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(7)	H	3B	투명
DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)_YBE(9)	H	3B	투명

[0161]

상기 표 8에 기재된 바와 같이, 3성분계인 DOX(3)_ECC(7)_DEO(2)에서의 표면경도를 더욱 더 향상시키기 위해 YBE를 다른 비율에 따라 첨가한 결과, YBE(5)에서 표면경도가 가장 우수하였고 부착성도 뛰어나면서 외관도 투명한 결과를 얻을 수 있었다.

[0163]

도 5는 본원 발명의 일 구현예에 따른 2 성분계(DE), 3 성분계(DED) 및 4 성분계(DEDY) 조성물의 Rheometer를 이용한 광 경화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것으로, 2성분계(DE)에서 3성분계(DED)의 경우 저장 탄성율이 증가했으나 4성분계(DEDY)의 경우 다시 저장 탄성율이 감소했다.

[0165]

도 6은 본원 발명의 일 구현예에 따른 2 성분계(DE), 3 성분계(DED) 및 4 성분계(DEDY) 조성물의 Nano-

indentor 이용한 분석한 결과를 나타낸 것으로, 2성분계에서 3성분계, 4성분계로 갈수록 H_{IT}값이 높아지는 것으로 보아 표면경도가 향상됨을 확인하였다.

하기 표 9에는 본원 발명의 일 구현예에 따른 2성분계, 3 성분계 및 4 성분계 조성물의 경화 후 물성을 종합하여 기재하였다.

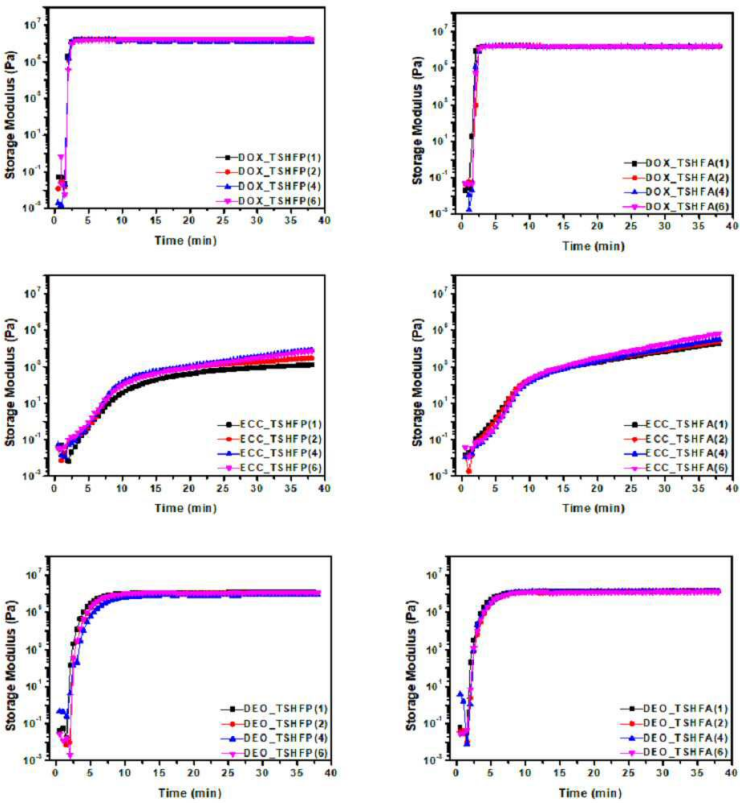
4성분계의 DEDY의 경우 높은 표면경도와 뛰어난 부착성, 투명한 외관으로 각각 단량체들의 장점을 최대한 활용하고 적절한 비율로 조합하여 가장 우수한 광경화 기반의 코팅 조성물을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

표 9

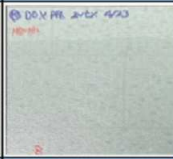
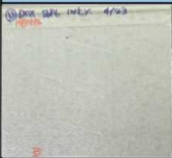
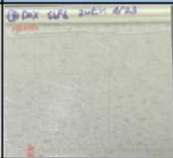
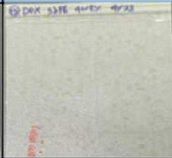
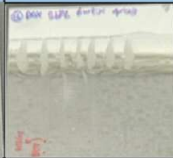
샘플코드	H _{IT} (MPa)	Pencil hardness	Adhesion test	외관
DE	235.03	H	2B	투명
DED	227.19	H	5B	투명
DEDY	243.22	2H	5B	투명

도면

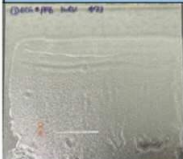
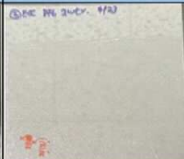
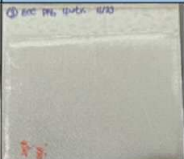
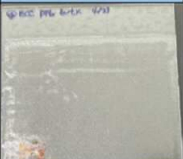
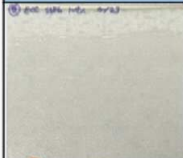
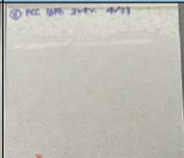
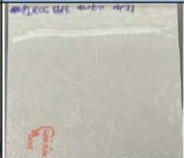
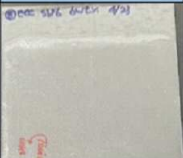
도면1



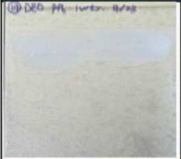
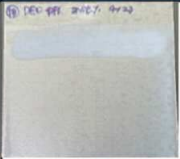
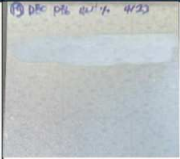
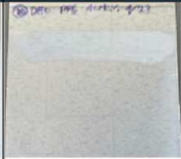
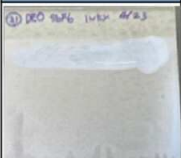
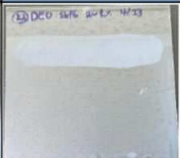
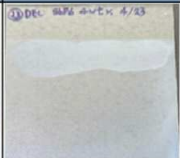
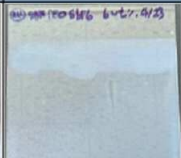
도면2

DOX_TSHFP(1)	DOX_TSHFP(2)	DOX_TSHFP(4)	DOX_TSHFP(6)
			
DOX_TSHFA(1)	DOX_TSHFA(2)	DOX_TSHFA(4)	DOX_TSHFA(6)
			

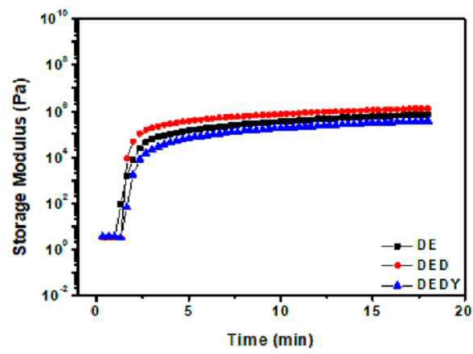
도면3

ECC_TSHFP(1)	ECC_TSHFP(2)	ECC_TSHFP(4)	ECC_TSHFP(6)
			
ECC_TSHFA(1)	ECC_TSHFA(2)	ECC_TSHFA(4)	ECC_TSHFA(6)
			

도면4

DEO_TSHFP(1)	DEO_TSHFP(2)	DEO_TSHFP(4)	DEO_TSHFP(6)
			
DEO_TSHFA(1)	DEO_TSHFA(2)	DEO_TSHFA(4)	DEO_TSHFA(6)
			

도면5



도면6

