

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5383929号
(P5383929)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 27/38 (2006.01)

B 3 2 B 27/38

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

A

B 3 2 B 27/26 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

M

B 2 9 C 45/14 (2006.01)

B 3 2 B 27/26

C 0 9 J 7/02 (2006.01)

B 2 9 C 45/14

請求項の数 18 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-547037 (P2012-547037)
 (86) (22) 出願日 平成23年2月9日(2011.2.9)
 (65) 公表番号 特表2013-516340 (P2013-516340A)
 (43) 公表日 平成25年5月13日(2013.5.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2011/000877
 (87) 国際公開番号 W02011/099777
 (87) 国際公開日 平成23年8月18日(2011.8.18)
 審査請求日 平成24年7月2日(2012.7.2)
 (31) 優先権主張番号 10-2010-0012428
 (32) 優先日 平成22年2月10日(2010.2.10)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 509286787
 エルジー・ハウス・リミテッド
 LG HAUSYS, LTD.
 大韓民国 ソウル市 ヨンドンボグ クッ
 グジェクムユンロ 10番地 ウォンアイ
 エフシービル
 One IFC Building, 10
 Gukjegeumyung-ro, Y
 eongdeungpo-gu, Seou
 l, Republic of Korea
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコーティング形成用シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材；前記基材上に形成され、エポキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する樹脂及びチオール系硬化剤を含む樹脂組成物の熱硬化物を含有するコーティング層；及び前記コーティング層又は前記基材においてコーティング層が形成された面の反対面上に形成された接着層を含むハードコーティング形成用シート。

【請求項2】

シートが基材の一面に形成された離型層をさらに含み、コーティング層が前記離型層上に形成されている請求項1に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項3】

樹脂は、エポキシ当量が200g/eq～20,000g/eqであり、（メタ）アクリロイル当量が100g/eq～1,000g/eqである、請求項1に記載のハードコーティング形成用シート。

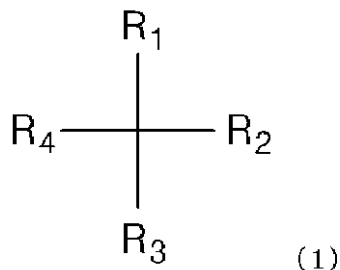
【請求項4】

樹脂は、重量平均分子量が5,000～100,000である、請求項1に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項5】

チオール系硬化剤が下記式1で表される、請求項1に記載のハードコーティング形成用シート：

【化 1】



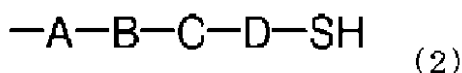
(前記式 1 で、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立して水素、アルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル又はチオール含有基を示し、前記 $R_1 \sim R_4$ の 2 つ以上はチオール含有基を示す。

10

【請求項 6】

チオール含有基は、下記式 2 で表される、請求項 5 に記載のハードコーティング形成用シート：

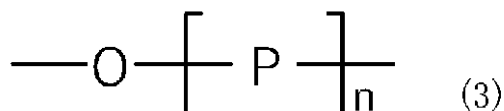
【化 2】



20

前記で、A は単結合又はアルキレンであり、B は —NH (C=O) — 、 —OC (O) — 、 —O—E—OC (O) — 、 —SC (O) — 又は $\text{—OCH}_2\text{—}$ であり、C は単結合又はアルキレンであり、D は単結合又は下記式 3 の 2 価残基であり、前記で E はアルキレンを示す：

【化 3】



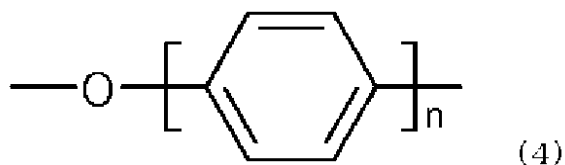
30

前記式 3 で、P は 2 価アリールを示し、n は 0 ～ 10 の整数を示す。

【請求項 7】

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して水素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル又は —A—B—C—D—SH であり、 $R_1 \sim R_4$ 中 2 つ以上は、 —A—B—C—D—SH であり、前記で A は単結合又は炭素数 1 ～ 4 のアルキレンであり、B は —OC (O) — 又は —O—E—OC (O) — であり、C は単結合又は炭素数 1 ～ 4 のアルキレンであり、D は単結合又は下記式 4 の 2 価残基であり、前記で E は炭素数 1 ～ 4 のアルキレンである、請求項 5 に記載のハードコーティング形成用シート：

【化 4】



40

前記式 4 で、n は 0 ～ 10 の整数を示す。

【請求項 8】

樹脂組成物が、チオール系硬化剤を樹脂 100 重量部に対して、0.1 重量部～10 重量部で含まれる、請求項 1 に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項 9】

樹脂組成物が光開始剤を更に含む、請求項 1 に記載のハードコーティング形成用シート

50

。

【請求項 1 0】

樹脂組成物が、樹脂 1 0 0 重量部に対して、1 重量部～1 5 重量部の光開始剤を含む、請求項 9 に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項 1 1】

樹脂組成物が多官能性アクリレートをさらに含む、請求項 1 に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項 1 2】

樹脂組成物が、樹脂 1 0 0 重量部に対して、3 0 重量部以下の多官能性アクリレートを含む、請求項 1 1 に記載のハードコーティング形成用シート。

10

【請求項 1 3】

樹脂組成物が、酸化防止剤をさらに含む、請求項 1 に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項 1 4】

樹脂組成物が、樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 1 重量部～2 重量部の酸化防止剤を含む、請求項 1 3 に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項 1 5】

樹脂組成物が、滑剤、紫外線吸収剤、熱硬化用触媒、フィラー又はイソシアネート化合物をさらに含む、請求項 1 に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項 1 6】

コーティング層又は基材において、前記コーティング層の反対面側に形成された図案層をさらに含む、請求項 1 に記載のハードコーティング形成用シート。

20

【請求項 1 7】

コーティング層又は基材において、前記コーティング層の反対面側に形成された蒸着層をさらに含む、請求項 1 に記載のハードコーティング形成用シート。

【請求項 1 8】

請求項 1 ～1 7 のいずれかに記載のハードコーティング形成用シートを使用して、成形品表面にハードコーティング層を形成することを含む、ハードコーティング形成方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ハードコーティング形成用シート、及び形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

樹脂成形品又は木工成形品のような各種成形品に、耐磨耗性及び耐薬品性等に優れたハードコーティング（保護層と称する場合もある。）を形成する方法としては次のような方法が用いられている。例えば、離型性を有する基材の離型面上に光硬化型樹脂組成物でコーティング層を形成したシート（以下、「転写材」と称する場合がある。）を使用する方法がある。この方法では、先ずコーティング層を成形品の表面に付着させた後、基材を剥離してハードコーティングを形成する。ハードコーティングを形成する他の方法としては、離型性を有さない基材上に前記コーティング層を形成し、必要に応じて前記基材の反対面に接着層等を形成したシート（以下、「表面保護シート」と称する場合がある。）を使用する方法である。前記方法では、成形品の表面に表面保護シートの基材側を付着させ、ハードコーティングを形成する。

40

【0 0 0 3】

前記転写材又はハードコーティングには、必要に応じて、適切な箇所に図案層、又は蒸着層等の装飾効果を表す層を形成しもする。転写材の場合、基材と前記コーティング層との間に図案層又は蒸着層が主に形成され、表面保護シートの場合、基材においてコーティング層が形成された反対面に図案層や蒸着層等が形成されることが一般的である。

50

【0004】

転写材又は表面保護シートを使用してハードコーティングを形成する際、成形品に適用する前に、予め光を照射してコーティング層を光硬化させておく場合（先硬化（*pre-cure*）方式）、成形品に適用する際に、成形品の曲面部等でハードコーティングが剥離したり、又はハードコーティングにクラック（*crack*）等が発生するという問題がある。

【0005】

よって、成形品に適用する段階では、コーティング層を未硬化状態にし、成形品表面にコーティング層を付着させた後に、これを硬化させる方式（後硬化（*after cure*）方式）が利用されているが、この方式は、次のような問題点が発生する。

10

【0006】

通常、転写材又は表面保護シートは、グラビア輪転印刷機等の機器を用いて製造する。ところが、後硬化方式では、例えば、転写材の場合、コーティング層の上部に図案層、蒸着層又は接着層を形成する場合、そして表面保護シートの場合、製造されたシートを巻き取る場合等で、未硬化状態のコーティング層の成分がガイドロール等に転移したり、図案層又は接着層の形成に使用される成分がコーティング層上に転移する現象が誘発される。また、図案層又は接着層の形成のためのガイドロールに、むしろ前記コーティング層の成分が再度転移する現象（所謂*back trap*現象）も発生する。

【0007】

これにより、後硬化方式を用いる場合は、光硬化前のコーティング層の流動性又は粘性を除去するために、コーティング層の形成時に特殊な装備又は乾燥工程が別途に用いられ、行われている。しかし、このような場合は、コーティング層、図案層又は接着層を一度の工程で形成することができず、前記の別途の装備の設計等にも費用が多く発生するため、転写材又は表面保護シートの生産性が低下し、製造単価が大幅に上昇することになる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ハードコーティング形成用シート、及び形成方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、基材；前記基材上に形成され、エポキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する樹脂及びチオール系硬化剤を含む樹脂組成物の熱硬化物を含有するコーティング層；及び前記コーティング層又は前記基材においてコーティング層が形成された面の反対面上に形成された接着層を含むハードコーティング形成用シートに関するものである。

【0010】

本発明において、用語「ハードコーティング」は、樹脂製品、木材製品、金属製品及びその他の多様な成形品の表面に形成され、耐磨耗性、耐擦傷性、耐スクラッチ性及び耐薬品性等の物性を付与し得る高硬度を有する機能性層を意味し、場合によっては、多様なディスプレイ装置に適用される機能性層を意味し得る。本発明において、用語ハードコーティングは、場合によっては、保護層と同一の意味で使用する場合もある。

40

【0011】

また、本発明においてハードコーティング形成用シートは、転写方法、射出同時転写方法、インサート方法、又は付着等によって成形品にハードコーティングを形成することができるシートを意味し、具体的に例えると、前記シートは転写材又は表面保護シート等の形態で構成することができる。

【0012】

以下、本発明のシートを詳しく説明する。

50

【0013】

添付の図1又は2は、本発明のハードコーティング形成用シートを例示的に示す断面図である。図1又は2に示したように、本発明のハードコーティング形成用シート2、3は、基材11及び前記基材の一面に形成されたコーティング層12を含み、また、前記コーティング層12の上部又は基材11の上部に形成された接着層21、31を含む。

【0014】

本発明のシートで使用することができる、基材の種類は特に制限されない。本発明では、例えば、基材として、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂又はポリエステル系樹脂等を主材とする樹脂フィルム；アルミニウム箔又は銅箔等の金属箔、グラシン紙（glassine paper）、コート紙（coated paper）又はセロファン等のセルロース系シート；又は前記の2種以上の複合シート等を使用することができる。本発明において前記基材の厚さは特に制限されず、目的とする用途に応じて適切に選択することができる。

10

【0015】

本発明において、前記シートを転写材として構成する場合、前記基材上には離型層が形成され、前記コーティング層が前記離型層上に形成されていることもある。この場合、離型層を形成する方式は特に制限されなく、例えば、エポキシ系、エポキシメラミン系、アミノアルキド系、アクリル系、メラミン系、シリコン系、フッ素系、セルロース系、尿素樹脂系、ポリオレフィン系、パラフィン系又は前記の2種以上の複合離型剤を使用した各種印刷法、又はコート法等を用いて形成することができる。

20

【0016】

本発明では、必要に応じて、前記基材又は離型面を無光状態で構成することもできる。例えば、基材又は離型層にエンボシング処理を施したり、離型層内に炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、ポリエチレンワックス又はガラスビーズ（glass beads）等の微粉末を含ませる方式等を用いて無光状態を形成することができる。これにより、例えば、前記シートが転写材の場合は、基材の剥離後に、離型面に形成された微細な凹凸がコーティング層の表面に転写されて、無光表面を有する成形品を得ることができる。前記のような無光状態は、基材又は離型層に全面的に形成したり、又は部分的に形成することができる。本発明において、前記のような離型層又は無光層の厚さは特に限定されず、必要に応じて適切な厚さに設定することができる。

30

【0017】

本発明のシートは、前記のような基材上に形成されたコーティング層を含む。本発明において「A上に形成されたB」、「Aの上部に形成されたB」又は「Aの表面に形成されたB」等の表現は、Aの表面にBが直接付着されたり、粘着剤又は接着剤等を介して付着された場合は勿論、Aの表面に他の層が形成され、再度その他の層の表面にBが形成されている場合（例：A-C-B）も含む。

【0018】

本発明のシートにおいて、前記コーティング層は、エポキシ基及び（メタ）アクリロイル基を含む樹脂及びチオール系硬化剤を含む組成物の熱硬化物を有効成分として含む。本発明のシートにおいてコーティング層は、前記のような樹脂組成物の熱硬化物を有効成分として含む光硬化タイプで構成することができる。

40

【0019】

本発明において、用語「樹脂組成物の熱硬化物」は、前記樹脂に含まれるエポキシ基又は炭素-炭素二重結合がチオール系硬化剤と反応している状態を意味する。また、本明細書において、用語「光硬化タイプ」は、電磁気波の照射時に、樹脂に含まれた（メタ）アクリロイル基等の反応による硬化反応が進行され得るコーティング層の状態を意味する。前記において電磁気波は、マイクロ波（microwaves）、赤外線（IR）、紫外線（UV）、X線及びγ線は勿論、α-粒子線（α-particle beam）、プ

50

ロトンビーム (proton beam)、ニュートロンビーム (neutron beam) 及び電子線 (electron beam) のような粒子ビームを総称する意味で用いられる。

【0020】

本発明において、前記コーティング層を形成する樹脂組成物に含まれる樹脂は、エポキシ基及び(メタ)アクリロイル基を有する樹脂を含む。本発明において用語「(メタ)アクリロイル基」、「(メタ)アクリレート」、又は「(メタ)アクリル酸」は、アクリロイル基又はメタアクリロイル基；アクリレート又はメタアクリレート；又はアクリル酸又はメタアクリル酸を通称する用語である。

【0021】

本発明において、樹脂組成物に含まれる樹脂は、エポキシ当量が $200\text{ g/eq} \sim 20,000\text{ g/eq}$ 、好ましくは $2,000\text{ g/eq} \sim 8,000\text{ g/eq}$ 、より好ましくは $4,000\text{ g/eq} \sim 8,000\text{ g/eq}$ でもよい。本発明において使用する用語「エポキシ当量 (epoxy equivalent weight, g/eq)」は、エポキシ基の分子量を、前記樹脂に含まれるエポキシ基の数で割った数値を意味する。前記のようなエポキシ当量は、本分野で公知の多様な化学的適正法によって分析することができる。本発明では、樹脂のエポキシ当量を前述の範囲に制御することにより、熱硬化効率等の工程効率に優れ、熱硬化後に粘着性又は接着性が適切に抑制され、耐溶剤性や耐薬品性等の物性に優れる樹脂層を提供することができる。

【0022】

本発明の樹脂組成物において、前記樹脂はまた、(メタ)アクリロイル当量が約 $100\text{ g/eq} \sim 1,000\text{ g/eq}$ 、好ましくは約 $200\text{ g/eq} \sim 500\text{ g/eq}$ でもよい。本発明において使用する用語「(メタ)アクリロイル当量 (meth)acryloyl equivalent weight, g/eq)」は、(メタ)アクリロイル基の分子量を、前記樹脂に含まれる(メタ)アクリロイル基の数で割った数値を意味する。本発明では、前記のような(メタ)アクリロイル当量は本分野で公知の多様な化学的適正法により分析することができる。本発明では、樹脂の(メタ)アクリロイル当量を前述の範囲に制御することにより、光硬化効率等の工程効率に優れ、硬化後に、耐磨耗性、耐擦傷性及び耐薬品性等の物性に優れるハードコーティングを提供することができる。

【0023】

本発明において、エポキシ基及び(メタ)アクリロイル基を含む樹脂はまた、重量平均分子量が約 $5,000 \sim 100,000$ 、好ましくは約 $10,000 \sim 80,000$ 、より好ましくは約 $20,000 \sim 70,000$ でもよい。本発明において、用語「重量平均分子量 (weight average molecular weight, Mw)」は、GPC (Gel permeation chromatography) で測定したポリスチレン換算数値を意味する。本発明では、重量平均分子量を前述の範囲に制御し、コーティング性、熱硬化性及び光硬化性等の工程効率に優れ、熱硬化後に、粘着性又は接着性が適切に抑制され、光硬化後は、耐磨耗性、耐擦傷性及び耐薬品性等の物性に優れたハードコーティングを提供することができる。

【0024】

本発明において、前記のような樹脂を製造する方法は特に制限されない。本発明では、例えば、エポキシ基を有する単量体 (例：グリシジル(メタ)アクリレート) を含む単量体混合物を重合させて、エポキシ基を有する重合物を製造し、前記重合物に(メタ)アクリロイル基を有する化合物、例えば、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸 (例：(メタ)アクリル酸等) を付加反応させて、前述のような樹脂を製造することができる。

【0025】

本発明の一例において、前記単量体混合物は、グリシジル(メタ)アクリレートを単独で含むか、必要に応じてグリシジル(メタ)アクリレート及び他の共単量体を含んでもよい。

【0026】

前記において単量体混合物に含まれ得る共単量体の種類は、分子構造中に α 、 β -不飽和炭素炭素二重結合を含むものであれば、特に制限されない。本発明では、例えば、炭素数1~14のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート; スチレン; ビニルアセテート又は(メタ)アクリロニトリル等を使用することができるが、これに制限されるものではない。本発明において、単量体混合物がグリシジル(メタ)アクリレート及び共単量体を含む場合は、前記各単量体の比率は特に制限されなく、目的とする効果を考慮して適切に調節することができ、例えば、前記単量体混合物が、グリシジル(メタ)アクリレート5重量部~70重量部、及び共単量体5重量部~70重量部を含んでもよい。

【0027】

本発明において、前記のような単量体混合物を重合して重合物を製造する方法は特に制限されなく、例えば、溶液重合、光重合、バルク重合、サスペンション重合又は乳化重合のような本分野の一般的な重合方法を制限なく適用することができる。

【0028】

本発明では、前記のように形成した重合物を、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、例えば、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸(例:(メタ)アクリル酸等)と付加反応させて、前述のような樹脂を製造することができる。この場合、前記重合物及び化合物を付加反応させる方法及び条件等は特に制限されなく、本分野で公知の一般的な方式を適切に採用すればよい。また、本発明において付加反応に利用される前記(メタ)アクリロイル基含有化合物の重合物に対する使用量は、やはり特に制限されなく、前述のエポキシ当量及び(メタ)アクリロイル当量を満たすことができる範囲内で適切に選択することができる。本発明では、例えば、付加反応時に重合物に含まれるエポキシ基の残余量が、反応に関与するエポキシ基を有する単量体の含量を基準に α 、 β -不飽和モノカルボン酸の反応当量を100%にした場合、約50%以下、好ましくは約30%以下、より好ましくは約5%以下になるように前記化合物を使用することができる。

【0029】

本発明の前記樹脂組成物は、チオール系硬化剤を含む。本発明において、用語「チオール系硬化剤」は、樹脂に含まれるエポキシ基又は組成物に含まれる化合物の炭素-炭素二重結合と反応して、樹脂組成物を一次的に熱硬化させることができるチオール基を分子中に一つ以上有する化合物を意味する。

【0030】

本発明で使用することができるチオール系硬化剤の種類は、分子構造中の一つ以上、好ましくは二つ以上のチオール基を有するものであれば特に制限されない。

【0031】

本発明では、例えば、前記チオール系硬化剤として、エトキシ化トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)(ethoxylated trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate))、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)(trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate))、グリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)(glycol di(3-mercaptopropionate))、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))、4-メルカプトメチル-3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオール(4-mercaptopomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトアセテート)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopoacetate))、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトアセテート)(trimethylolpropane tris(3-mercaptopoacetate))、4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール(4-tert-butyl-1,2-benzenedithiol)、2-メルカプトエチルスルフィド(2-mercaptopoethylsulfide)、4,4'-チオジベンゼンチオール(4,4'-t

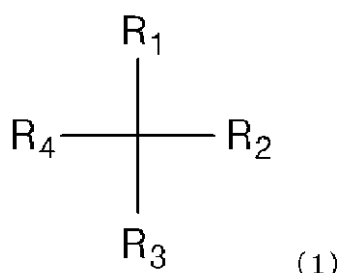
hiodibenzeneethiol)、ベンゼンジチオール(benzenedithiol)、グリコールジメルカプトアセテート(glycol dimercaptacetate)、グリコールジメルカプトプロピオネートエチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)(glycol dimercaptopropionate ethylene bis(3-mercaptopropionate))、ポリエチレングリコールジメルカプトアセテート(polyethylene glycol dimercaptacetates)及びポリエチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)(polyethylene glycol di(3-mercaptopropionates))からなる群から選ばれる一つ以上のポリチオールを使用することができる。

10

【0032】

本発明では、好ましくは、下記式1で表されるチオール系硬化剤を使用することができる。

【化1】



20

【0033】

前記式1で、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立して水素、アルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル又はチオール含有基を示し、前記 $R_1 \sim R_4$ の2つ以上はチオール含有基を示す。

【0034】

本明細書において、用語「アルキル」又は「アルコキシ」は、炭素数1～20、炭素数1～16、炭素数1～12、炭素数1～8又は炭素数1～4の直鎖型又は分枝鎖型；又は環型又は非環型アルキル又はアルコキシを意味し得、前記のようなアルキル又はアルコキシは、任意的に一つ以上の置換基によって置換されてもよい。

30

【0035】

また、本明細書において、用語「アルケニル」又は「アルキニル」は、炭素数2～20、炭素数2～16、炭素数2～12、炭素数2～8又は炭素数2～4の直鎖型又は分枝鎖型；又は環型又は非環型アルケニル又はアルキニルを意味し得、前記のようなアルケニル又はアルキニルは、任意的に一つ以上の置換基によって置換されてもよい。

【0036】

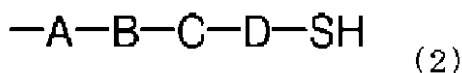
前記の各用語の定義において、アルキル、アルコキシ、アルケニル又はアルキニル等に置換することができる置換基の例には、化学分野で一般的に適用される全ての置換基が含まれ、具体的には、チオール、アミン、アミド、ハロゲン、ヒドロキシ、カルボキシ、グリシジル、シアノ、ニトロ、ヘテロシクロアルキル又はアリール等が含まれるが、これに制限されるものではない。

40

【0037】

また、前記式1の化合物において、チオール含有基の種類は、置換体構造の末端にチオール基(—SH)を有する1価残基であれば特に制限されない。本発明の一つの例示において、前記チオール含有基は、例えば、下記式2で表される1価残基でもよい。

【化 2】

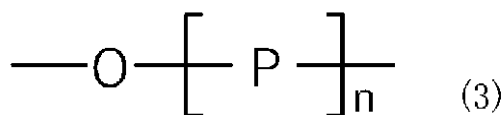


【0038】

前記で、Aは単結合又はアルキレンで、Bは —NH(C=O)— 、 —OC(=O)— 、 —O—E—OC(=O)— 、 —SC(=O)— 又は $\text{—OCH}_2\text{—}$ で、Cは単結合又はアルキレンで、Dは単結合又は下記式3の2価残基であり、前記でEはアルキレンを示す。

【化 3】

10



【0039】

前記式3で、Pは2価アリールを示し、nは0～10の整数を示す。

【0040】

前記A、C又はDにおいて、用語「単結合」は、A、C又はDの位置に別途の原子が存在しない場合を意味する。例えば、Aが単結合の場合は、チオール含有基が —B—C—D—SH で示され、Cが単結合の場合は、チオール含有基が —A—B—D—SH で示され、Dが単結合の場合は、チオール含有基が —A—B—C—SH で示される場合を意味し得る。

20

【0041】

また、本明細書において、用語「アルキレン」は、炭素数1～20、炭素数1～16、炭素数1～12、炭素数1～8又は炭素数1～4の直鎖型又は分枝鎖型；又は環型又は非環型アルキレンを意味し得、前記のようなアルキレンは、任意的に一つ以上の置換基によって置換されてもよい。

【0042】

また、本明細書において、用語「2価アリール」は、芳香族環化合物から誘導されたり、又は前記化合物を骨格内に含む2価残基(bivalent moiety)を意味し、具体的には6環～22環、6環～18環、6環～14環又は6環～10環の芳香族環化合物から誘導されたり、それを骨格内に含む2価残基を意味し得、前記のようなアリールは任意的に一つ以上の置換基によって置換されてもよい。

30

【0043】

また、前記式3において、nは好ましくは0～7、より好ましくは0～5、さらに好ましくは0～3、より好ましくは1～3を表し得る。

【0044】

前記においてアルキレン又は2価アリールに置換され得る置換基の例は、前記式1の項目で記述した通りである。

40

【0045】

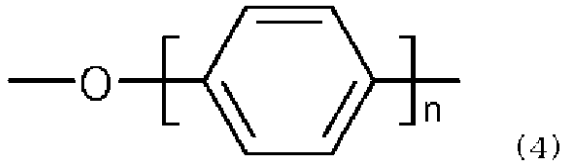
本発明の前記式1のチオール系硬化剤において、 $R_1 \sim R_4$ は、好ましくはそれぞれ独立して水素、炭素数1～4のアルキル又は —A—B—C—D—SH で、より好ましくはそれぞれ独立して水素、メチル、エチル又は —A—B—C—D—SH であり得る。

【0046】

また、前記の好ましいチオール系硬化剤の定義において、 $R_1 \sim R_4$ 中2つ以上、好ましくは3つ以上は —A—B—C—D—SH で有り得、前記でAは好ましくは単結合又は炭素数1～4のアルキレンで、Bは —OC(=O)— 又は —O—E—OC(=O)— で、Cは単結合又は炭素数1～4のアルキレンで、Dは単結合又は下記式4の2価残基で、前記でEは炭素数1～4のアルキレンであり得る。

50

【化 4】



【0047】

前記式 4 で、 n は 0 ～ 10、好ましくは 0 ～ 7、より好ましくは 0 ～ 5、更に好ましくは 0 ～ 3、最も好ましくは 1 ～ 3 の整数を示す。

【0048】

前記のような式で表されるチオール系硬化剤の例としては、アルコキシ化トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）又はアルキレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）等を挙げることができ、より具体的には、エトキシ化トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）又はエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）等を挙げることができるが、これに制限されるものではない。

【0049】

本発明の樹脂組成物において、前記チオール系硬化剤の含量は、樹脂に含まれているエポキシ基の当量や、目的とする硬化度を考慮して適切に選択することができるものであり、特に制限されない。例えば、本発明の樹脂組成物は、前記チオール系硬化剤を、前述の樹脂 100 重量部に対して、0.1 重量部～10 重量部、好ましくは 0.5 重量部～5 重量部で含んでもよい。本発明では、チオール系硬化剤の樹脂に対して含量比率を前記のように制御して、熱硬化時の樹脂のエポキシとの適切な反応を誘導し、熱硬化後に粘着性の発現を適切に抑制し、耐溶剤性やコーティング性等の物性を卓越に維持することができる。

【0050】

本発明においてコーティング層を形成する前記樹脂組成物は、光開始剤を更に含んでもよい。本発明で使用する光開始剤の種類は特に制限されなく、本分野で公知の一般的な種類を制限なく使用することができる。

【0051】

本発明では、例えば、ベンゾイン系、ヒドロキシケトン系、アミノケトン系又はホスフィンオキシド系等のような化合物を使用することができ、より具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン n -ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、 p -フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2- t -ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン (thioxanthone)、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、 p -ジメチルアミノ安息香酸エステル、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]及び 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド等を使用することができる。本発明では、前記の一種又は二種以上を使用することができるが、これに制限されるものではない。

【0052】

本発明の樹脂組成物において光開始剤は、前述の樹脂100重量部に対して、1重量部～15重量部、好ましくは3重量部～12重量部、より好ましくは5重量部～10重量部で含むことができる。本発明では、光開始剤の含量を前記範囲に制御することにより、組成物の光硬化効率を優秀に維持し、硬化後の残存成分による物性低下を防止することができる。

【0053】

本発明の樹脂組成物はまた、多官能性アクリレートをさらに含むことができる。本発明の樹脂組成物が多官能性アクリレートを含むことにより、光硬化後にハードコーティングが緻密な架橋構造を具現し、これによりハードコーティングの硬度、耐磨耗性、耐擦傷性及び耐薬品性等の物性をより改善することができる。

【0054】

本発明において使用され得る多官能性アクリレートの種類は特に制限されなく、例えば、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペート(neopentyl glycol adipate)ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバル酸(hydroxyl pivalic acid)ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(dicyclopentanyl)ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロキシエチルイソシアヌレート、アリル(allyl)化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ヘキサヒドロフタル酸ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチルプロパンジ(メタ)アクリレート、アダマンタン(adamantane)ジ(メタ)アクリレート又は9, 9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン(flourene)等のような2官能性アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、3官能型ウレタン(メタ)アクリレート又はトリス(メタ)アクリロキシエチルイソシアヌレート等の3官能型アクリレート；ジグリセリンテトラ(メタ)アクリレート又はペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の4官能型アクリレート；プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の5官能型アクリレート；及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート又はウレタン(メタ)アクリレート(例：イソシアネート単量体及びトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートの反応物等の6官能型アクリレート等を使用することができるが、これに制限されるものではない。

【0055】

本発明では、特に多官能性アクリレートとして、分子構造中の環状構造及び／又はウレタン結合を含むアクリレートを使用することが好ましい。前記のようなアクリレートを使用することにより、硬化後により優れた硬度を有すると共に、屈折率の高いハードコーティングを提供することができる。この場合、アクリレートに含まれる環構造は、炭素環式構造又は複素環式構造；又は単環式又は多環式構造のいずれでも構わない。具体的に、前記多官能性アクリレートに含まれる環構造の例としては、シクロペンタン、シクロヘキサン又はシクロヘプタン等のような、炭素数3～12、好ましくは炭素数3～8のシクロアルキル環構造を挙げることができ、前記環構造はアクリレート内に一つ以上、好ましくは1～5、より好ましくは1～3つ含むことができ、またO、S又はNのようなヘテロ原子が一つ以上含まれていてもよい。

【0056】

本発明で使用することができる前記のような環構造を含む多官能性アクリレートの具体的な例としては、トリス（メタ）アクリロキシエチルイソシアヌレート等のイソシアヌレート構造を有する単量体、イソシアヌレート変性ウレタンアクリレート（例：分子中に環構造を有するイソシアネート化合物（例：イソホロンジイソシアネート）及びアクリレート化合物（例：トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート又はペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート）の反応物等）等を挙げることができるが、これに制限されるものではない。

【0057】

本発明の樹脂組成物において多官能性アクリレートは、前述の樹脂100重量部に対して、30重量部以下、好ましくは5重量部～15重量部で含むことができる。本発明では、多官能性アクリレートの含量を前述の範囲に制御することにより、ハードコーティングがより優れた硬度等の物性を有するコーティング層を提供することができる。

10

【0058】

本発明の樹脂組成物は、酸化防止剤をさらに含んでもよく、これによってコーティング層に発生し得る黄変現象等を抑制することができる。

【0059】

本発明で使用することができる酸化防止剤の種類は特に制限されなく、本分野で公知の一般的な酸化防止剤を使用することができる。本発明では、例えば、フェノール系酸化防止剤（例：IRGANOX；RONOTEC；ETANOX）、リン系酸化防止剤（例：CYANOX；ULTRANOX）又はキレート系酸化防止剤（IGAFOS）等を使用することができる。

20

【0060】

本発明において、前記酸化防止剤の含量は特に制限されなく、コーティング層の物性を考慮して適切に選択することができる。本発明の樹脂組成物は、例えば、前記酸化防止剤を前述の樹脂100重量部に対して、0.1重量部～2重量部で含むことができる。

【0061】

本発明の樹脂組成物は、滑剤をさらに含むことができる。滑剤は、樹脂組成物から形成されたコーティング層の巻取り効率、耐ブロッキング性、耐摩耗性及び耐スクラッチ性を改善することができる。本発明で使用することができる滑剤の種類は特に制限されなく、例えば、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、合成ワックス又はモンタンワックス等のワックス類；シリコン系樹脂又はフッ素系樹脂等の合成樹脂類を使用することができる。本発明の樹脂組成物において、前記滑剤の含量は特に制限されなく、例えば、前述の樹脂100重量部に対して、0.5重量部～15重量部、好ましくは1重量部～6重量部で含むことができる。滑剤の含量を前記範囲に制御することにより、コーティング層に優れた耐ブロッキング性、耐摩擦性及び耐スクラッチ性を付与すると共に、その透明性も卓越に維持することができる。

30

【0062】

本発明の樹脂組成物はまた、耐光性向上を目的として紫外線吸収剤を適切な含量で含むことができる。本発明で使用することができる紫外線吸収剤の例としては、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル-S-トリアジン又は2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール等を挙げることができるが、これに制限されるものではない。本発明で前記紫外線吸収剤が含まれる場合、その含量は特に制限されなく、目的とする物性を考慮して適切に選択することができる。

40

【0063】

本発明の樹脂組成物には、前述の成分に、さらに発明の目的を害さない範囲で、本分野で公知の一般的な成分、例えば、DMAP（dimethylaminopyridine）等のような熱硬化用触媒、ナノシリカ等のようなフィラー又はイソシアネート化合物等をさらに含むことができる。

50

【0064】

本発明において、上記のような樹脂組成物を使用して、基材上にコーティング層を形成する方法は特に制限されない。本発明では、例えば、前述の樹脂組成物を適切な条件で処理することにより、前記組成物内の樹脂のエポキシ基又は炭素－炭素二重結合をチオール系硬化剤のチオール基と反応させて反応物を形成し、前記反応物を含む組成物を基材上に適切な方式でコーティングして形成することができる。この場合、上記の付加反応物を形成する条件は特に制限されなく、樹脂又は硬化剤に含まれるエポキシ基又はチオール基の含量又は種類を考慮して適切な反応条件を設定することができる。本発明では、例えば、上記樹脂組成物を配合し、これを約100℃～170℃の条件で30秒～2分間処理して上記付加反応物を形成することができる。

10

【0065】

本発明では、前述のような形態にコーティング層を形成し、別途の乾燥工程等を行わなくても粘着性のないコーティング層を形成することができる。これにより、本発明では、コーティング層の形成のための特殊な装備を使用したり、別途の乾燥工程等を行わなくても、コーティング層上に図案層、蒸着層又は接着層等の他の層をさらに形成したり、シートを巻き取ることができる。本発明のシートにおいて、前記のようなコーティング層の厚さは特に制限されなく、目的とする物性を考慮して適切な厚さに設定すればよい。

【0066】

添付の図1又は2に示したように、本発明のシート2、3は、前記コーティング層12の上部又は基材11の上部に形成された接着層21、31を含む。前記接着層21、31は、例えば、本発明のシート2、3が、転写材又は表面保護シートとして使用される場合、成形品に対する接着力を提供する役割をし得る。

20

【0067】

本発明において前記のような接着層21、31は、本分野で公知の各種感熱性又は感圧性樹脂を使用して形成することができる。本発明では、例えば、ポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、塩素化エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂又はゴム系樹脂等で、前記接着層21、31が付着される被着体の材質を考慮して適切な成分で接着層21、31を形成することができる。

【0068】

本発明のシート4、5はまた、図3又は4に示したように、前記コーティング層12又は基材11上に形成された図案層41、51をさらに含んでもよく、この場合、前記図案層41、51は、コーティング層12又は基材11と前記接着層21、31の間に形成することができる。本発明において、前記のような図案層41、51を形成する方法は特に制限されない。本発明では、例えば、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂又はアルキド樹脂等の樹脂をバインダーにし、適切な色の顔料又は染料を含む着色インクを使用して前記図案層を形成することができる。本発明において、前記のような図案層の形成方法及び厚さ等は特に制限されなく、本分野で公知の手段を適切に採用することができる。

30

【0069】

本発明ではまた、図5又は6に示したように、シート6、7が、前記図案層41、51上に形成された蒸着層61、71をさらに含んでもよい。図5又は6では、コーティング層12又は基材11上に図案層41、51が形成され、その上部に蒸着層61、71が形成された場合を例示したが、本発明では、必要に応じて前記図案層41、51を含まず蒸着層61、71が直接コーティング層12又は基材11上に形成されてもよい。本発明において、前記蒸着層を形成する素材及びその形成方法は特に制限されなく、本分野で一般的に使用される素材を使用した汎用的な方法、例えば真空蒸着や、スパッタリング法等により前記蒸着層を形成すればよい。

40

【0070】

本発明のシートでは、前述の各層の間の適切な箇所に一つ以上のアンカー層（a n c h

50

or layer) が設けられてもよい。前記のようなアンカー層は、シートの各層間の密着性を高め、化学薬品等から、成形品や図案層を保護する役割をし得る。前記のようなアンカー層は、例えば、通常の二液型ウレタン樹脂、メラミン系又はエポキシ系等の熱硬化性樹脂又は塩化ビニル共重合体樹脂等のような熱可塑性樹脂を利用して通常の手段を用いて形成することができる。

【0071】

本発明はまた、前述の本発明のハードコーティング形成用シートを使用して、成形品の表面にハードコーティングを形成するハードコーティングの形成方法に関するものである。

【0072】

本発明の方法では、例えば、前述のようなシートを使用して、前記コーティング層を成形品に転写又は付着し、前記コーティング層を光硬化させ、ハードコーティング層を形成する。

【0073】

本発明において、用語「コーティング層の転写」は、本発明のシートが転写材（例：図1、3及び5のシート）で構成される場合に主に用いられる方式であり、前記シートのコーティング層又は前記コーティング層上に接着層が形成される場合は、その接着層を成形品の表面に付着させ、基材を剥離する過程を経てコーティング層を形成する方式を意味する。また、本発明において、用語「コーティング層の付着」は、本発明のシートが表面保護シート（例：図2、4及び6のシート）で構成される場合に主に用いられる方式であり、前記シートの基材又は前記基材上に接着層が形成される場合は、その接着層を成形品の表面に付着させる過程を経てコーティング層を形成する方式を意味する。

【0074】

つまり、本発明の方法は、使用されるシートの形態によって、多様な段階を含むことができる。

【0075】

例えば、本発明のシートが転写材として構成される場合、前記方法は、前記シートのコーティング層（又は前記コーティング層上に形成された接着層）を成形品の表面に接着させること；基材を剥離すること；及び光照射によりコーティング層を硬化させることを含み得る。

【0076】

また、本発明に使用されるシートが転写材の場合、前記方法は、射出成形により成形品を製造すると同時に、その表面にハードコーティングを形成することを含むこともできる。この場合、前記方法は、例えば、前記シートのコーティング層（又はコーティング層上に接着層が形成されている場合はその接着層）が成形品と接着するように前記シートを射出金型内に設置すること；前記金型内の空洞（cavity）に溶融樹脂を射出すること；前記シートから基材を剥離すること；及び光照射によりコーティング層を硬化させることを含み得る。

【0077】

本発明の方法ではまた、前記シートが表面保護シートで構成される場合、前記方法がシートを基材側（又は前記基材上に接着層が形成される場合は、その接着層）を成形品の表面に向くように配置すること；前記シートを加熱して、基材を軟化させること；前記シートを下方から真空吸引して、成形品の表面に接着させること；及び光照射によりコーティング層を光硬化させることを含み得る。

【0078】

また、本発明の方法では、前記シートが表面保護シートの場合にも、射出成形により成形品を製造すると同時に、その表面にハードコーティングを形成することを含むこともできる。この場合、前記方法は、例えば、前記シートの基材（又は基材上に接着層が形成されている場合はその接着層）を成形品と接触するように射出金型内に設置すること；前記金型内の空洞（cavity）に溶融樹脂を射出すること；及び光照射によりコーティン

グ層を硬化させることを含み得る。

【0079】

前記のような各本発明の方法においてその順序は特に制限されず、必要に応じて、一部の順序を変更したり、或いは同時に行うことができる。本発明の方法において、例えば、基材の剥離、及び光照射を行う場合、基材を先ず剥離し、光を照射して光硬化を行うこともでき、前記基材として光透過性のある基材を使用してコーティング層を先に硬化させ、基材を剥離する工程を行うこともできる。

【0080】

添付図面を参照して本発明の転写方法を以下に具体的に説明する。

【0081】

添付の図7は、本発明の一つの例示による方法を模式的に示した図である。

【0082】

本発明の前記方法では、先ずシートのコーティング層12側（図面に示されてはいないが、コーティング層12上に接着層等が形成されている場合は、その接着層側）を下部とし、成形品81上に配置する。その後、耐熱ゴム状弾性体82、例えばシリコンラバー等を備えたロール転写機又はアップダウン転写機等の転写機を利用して、温度約80℃～260℃程度及び圧力約50Kg/m²～200Kg/m²の条件で、前記耐熱ゴム状弾性体82を介してシートの基材11側に熱及び／又は圧力を加える。このような方式によりコーティング層12又は接着層等が成形品81の表面に接着する。次いで、必要に応じて冷却工程を適切に経た後、基材11を剥離すると、基材11とコーティング層12の境界面で剥離が起こる。その後、光照射等により、成形品81に転写されたコーティング層12を光硬化する。前述の通り、前記光硬化工程は基材11の剥離前に行うこともできる。

【0083】

本発明において、前記光照射を行う条件は特に制限されなく、コーティング層の組成を考慮して適切な範囲内で選択することができる。本発明では、例えば、高圧水銀ランプ、無電極ランプ又はキセノンランプ（xenon lamp）等の手段を用いた紫外線照射方式で前記光照射を行うことができる。この場合は、前記光照射を波長が約300nm～400nmの紫外線を用い、照度80mW/cm²～200mW/cm²及び光量1,000mJ/cm²～2,000mJ/cm²の条件で1秒～5分間、前記光照射を行うことができる。

【0084】

また、前記方法において成形品の材質は特に制限されない。本発明では、例えば、前記成形品が樹脂成形品、木工製品、金属製品、前記の2種以上の複合製品又はその他のハードコーティングが要求される全ての種類の成形品であり得る。前記において樹脂成形品の樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、又はAN樹脂等の汎用樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂又は超高分子量ポリエチレン樹脂等の汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアリアル系耐熱樹脂等のスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、本発明では、ガラス繊維や無機フィラー等の補強材を添加した複合樹脂も使用することができる。

【0085】

添付の図8は、本発明の他の例示による方法を示す図面であり、射出成形による成形と同時に転写法を利用して成形品の表面にコーティング層を転写する方法を表す模式図である。

【0086】

前記方法では、先ず、可動金型91と固定金型92を含む射出金型内に前記シートをコ

10

20

30

40

50

ーティング層 1 2 側（図面に示されてはいないが、コーティング層上に接着層等が形成されている場合は、その接着層側）を内側とし、基材 1 1 が固定金型 9 2 に接するように設置する。次いで、金型を密閉した後、可動金型 9 1 に形成されたゲートから、溶融樹脂を金型内に射出 9 3 して成形品を形成し、それと同時にその成形品表面にコーティング層を接着させる。続いて、必要に応じて樹脂成形品を適正条件で冷却した後、成形用金型を開け、樹脂成形品を取り出す。そして、基材 1 1 の剥離前又は後に光照射によりコーティング層を硬化させて、ハードコーティングを形成することができる。

【0087】

前記方法において、成形品の形成に使用される樹脂の種類及び光照射の条件等は特に制限されず、例えば、図 8 の方法に示した範疇内で適切に選択することができる。

10

【0088】

添付の図 9 は、本発明のシートが表面保護シートで構成される場合、有用に適用することができるハードコーティングの形成方法の例示を示す模式図である。前記方法では、まず、基材 1 1 側（図面に示されてはいないが、基材 1 1 上に接着層等が形成されている場合は、その接着層側）を下部とし、成形品 1 0 1 の表面にシートを配置する。次いで、ヒーター 1 0 3 等によってシートを加熱して基材 1 1 を軟化させ、下部側から真空吸引 1 0 2 して、シートを成形品 1 0 1 に付着させる。その後、光照射によってコーティング層を硬化させることにより、ハードコーティングを形成することができる。前記方法では、シートの加熱及び真空吸引工程を同時に行うこともでき、また、下部から真空吸引すると同時に上部から加圧して接着効率を増加させることもできる。この場合、シートの加圧は流体等による直接、又は可塑性シートを介して行うことができる。

20

【0089】

前記方法において、成形品の形成に使用される樹脂の種類及び光照射の条件等は特に制限されず、例えば、図 8 の方法に示した範疇内で適切に選択することができる。

【0090】

添付の図 1 0 は、シートが表面保護シートの場合のハードコーティングの形成方法の他の例示であり、射出成形による成形と同時に、ハードコーティングを形成する方法を示す模式図である。前記方法では、まず、可動金型 1 1 2 と固定金型 1 1 1 を含む成形用金型内にコーティング層 1 2 が固定金型 1 1 1 に接するようにシートを設置する。その後、金型を密閉した後、可動金型 1 1 2 に設置したゲートから溶融樹脂を射出 1 1 3 させて、成形品を成形すると同時に、その表面にシートの基材又はその基材上に形成された接着層を接着させる。そして、必要に応じて、成形品の冷却工程等を経た後、金型を開け、成形品を取り出した後、光照射等を通じてコーティング層を硬化させることにより、ハードコーティングを形成することができる。

30

【0091】

前記方法において、成形品の形成に使用される樹脂の種類及び光照射の条件等は特に制限されず、例えば、図 8 の方法に示した範疇内で適切に選択することができる。

【0092】

本発明のハードコーティングの形成方法は、前述の方式以外にも、本分野で公知の多様な方式により、ハードコーティングを形成することができる。

40

【発明の効果】

【0093】

本発明では、樹脂成形品又は木工製品等を含む各種成形品の表面に、硬度、耐摩擦性、耐擦傷性、耐薬品性、透明性及び光沢度等の物性に優れ、高い屈折率を有するハードコーティングを形成することができる転写材又は表面保護シート、及び上記転写材又は表面保護シートを使用してハードコーティングを形成する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】本発明の一例示によるシートの断面図である。

【図 2】本発明の一例示によるシートの断面図である。

50

【図 3】本発明の一例示によるシートの断面図である。

【図 4】本発明の一例示によるシートの断面図である。

【図 5】本発明の一例示によるシートの断面図である。

【図 6】本発明の一例示によるシートの断面図である。

【図 7】本発明の一例示によるハードコーティングの形成方法を模式的に示す図面である。

。

【図 8】本発明の一例示によるハードコーティングの形成方法を模式的に示す図面である。

。

【図 9】本発明の一例示によるハードコーティングの形成方法を模式的に示す図面である。

。

【図 10】本発明の一例示によるハードコーティングの形成方法を模式的に示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0095】

以下、本発明にかかる実施例により、本発明をより詳しく説明するが、本発明の範囲が下記提示の実施例によって制限されるものではない。

【0096】

実施例 1.

【0097】

エポキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する樹脂の製造

攪拌装置、冷却管、滴下ロット（lot）及び窒素導入管を備えた反応器に、グリシジルメタクリレート（GMA）11重量部、メチルメタクリレート（MMA）3重量部、スチレン（SM）6重量部、ブチルアセテート（BA）150重量部、及び2，2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.25重量部を投入した。その後、窒素気流下で約1時間に亘り反応計内温度を約65℃まで昇温させ、約9時間保温した。次いで、GMA43重量部、MMA12重量部、SM25重量部、ラウリルメルカプタン0.5重量部、及びAIBN1重量部を含む混合物を、滴下ロットを使用して窒素気流下で反応装置で約2時間に亘り滴下し、約3時間同一温度で保温した。その後、AIBNを0.25重量部入れ、2時間保温した。次いで、温度を約105℃に調整し、窒素導入管を空気導入管に交換した後、アクリル酸（AA）37重量部、p-メトキシフェノール（p-methoxyphenol）0.05重量部及びジメチルアミノピリジン（DMAP）0.04重量部を投入して混合し、空気バブリング下で105℃に維持させた。同一温度で15時間保温した後、p-メトキシフェノール0.05重量部を入れ、冷却した後、不揮発分が30%になるようにメチルエチルケトンを加え、エポキシ基及びアクリロイル基を有する樹脂を製造した。製造された樹脂に対して化学的適正法で測定した結果、エポキシ当量は6,600g/eq、アクリロイル当量は349g/eqで、GPCで測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量は60,000だった。

【0098】

コーティング液の調製

製造された樹脂100重量部に対して、チオール系硬化剤としてエトキシ化トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）5重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）20重量部、1，6-ヘキサニソシアネート3重量部5重量部、光開始剤8重量部、酸化防止剤1重量部、ナノシリカ20重量部及びメチルエチルケトン70重量部を混合してコーティング液を製造した。

【0099】

ハードコーティング形成用シートの製造

基材として、厚さ38μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの一面にグラビアコーティング法でメラミン系離型剤を約1μmの厚さにコーティングして離型層を形成した。次いで、離型層上に製造されたコーティング液をマイクログラビアコーティング法で約6μmの厚さに塗布した。その後、塗布されたコーティング液を150℃で3

10

20

30

40

50

0秒間加熱し、樹脂のエポキシ基及びチオール系硬化剤のチオール基を反応させて熱硬化物を形成した。そして、熱硬化物を含む前記コーティング層上にアンカー層（アクリル系アンカー層）、図案層（アクリルウレタン系インク）、真空蒸着層（アクリル樹脂系蒸着プライマー）及び接着層（アクリル系接着剤）を、マイクログラビア印刷法により順に形成してハードコーティング形成用シートを製造した。

【0100】

ハードコーティングの形成

前記で製造されたシートを、図9に示した方式を用いて成形品の表面にハードコーティングを形成した。具体的に、シートを基材が固定金型92に当るように配置し、溶融樹脂を射出した後、基材の剥離及び紫外線照射工程によりハードコーティングを形成した。このとき、成形条件は、樹脂の温度が約280℃で、金型温度が約60℃で、樹脂圧力は約1,600Kg/cm²だった。また、紫外線の照射条件は、1,000W/cm、ランプ高さ約10cm、照射時間約3秒に設定した。

【0101】

実施例2.

チオール系硬化剤として、エトキシ化トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）の代わりに、エチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）を使用したことを除いては、実施例1と同様の方式でハードコーティング形成用組成物及びシートを製造し、これを使用して成形品の表面にハードコーティングを形成した。

【0102】

実施例3.

チオール系硬化剤として、エトキシ化トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）の代わりに、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）を使用したことを除いては、実施例1と同様の方式でハードコーティング形成用組成物及びシートを製造し、これを使用して成形品の表面にハードコーティングを形成した。

【0103】

実施例4.

チオール系硬化剤として、エトキシ化トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）の代わりにペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）を使用したことを除いては、実施例1と同様の方式でハードコーティング形成用組成物及びシートを製造し、これを使用して成形品の表面にハードコーティングを形成した。

【0104】

実施例5.

チオール系硬化剤として、エトキシ化トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）の代わりに、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトアセテート）を使用したことを除いては、実施例1と同様の方式でハードコーティング形成用組成物及びシートを製造し、これを使用して成形品の表面にハードコーティングを形成した。

【0105】

比較例

実施例1と同様の方式で製造するが、チオール系硬化剤の代わりにウレタン系硬化剤としてジイソシアネートを使用することにより、ハードコーティング形成用組成物及びシートを製造し、これを使用して成形品の表面にハードコーティングを形成した。

【0106】

前記で製造された実施例及び比較例のコーティング用組成物に対して、下記方式で物性（鉛筆硬度）を評価し、その結果を表1に記載した。

【0107】

1. 鉛筆硬度

実施例1～5及び比較例で調製された組成物を厚さが2mmのPMMA（Poly（methyl methacrylate））基板にバーコート法を用いて6 μ mの厚さにコーティングした。その後、160℃で40秒間熱硬化させ、再度紫外線を照射して硬化させた（1,000mW）。そして、鉛筆硬度測定機（coretech社（製））及び硬度測定用三菱（Mitsubishi）鉛筆を使用して、1Kgの荷重がかかった状態で鉛筆硬度を測定した。

【0108】

【表1】

表1

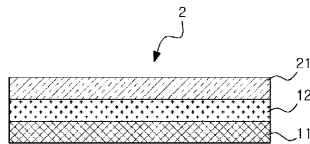
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
鉛筆硬度(H)	5	5	5.5	6	5.8	4

10

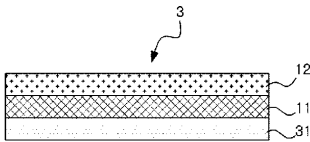
【0109】

前記表1の結果から確認することができる通り、本発明のハードコーティング形成用組成物を使用すると、効果的に高い硬度のハードコーティングを形成することができる事が確認することができる。

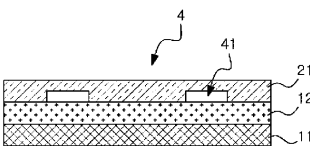
【図1】



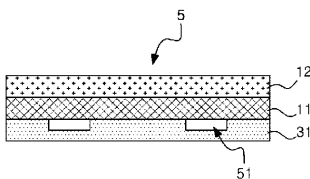
【図2】



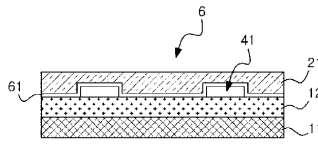
【図3】



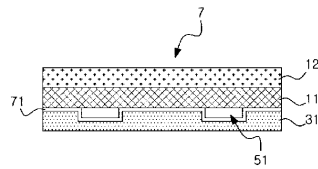
【図4】



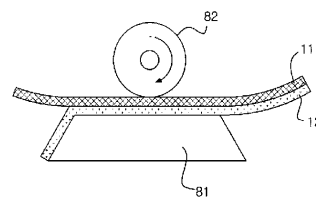
【図5】



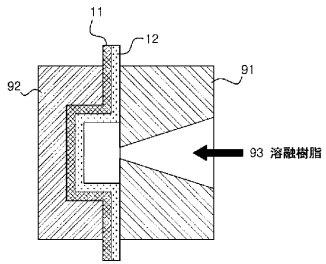
【図6】



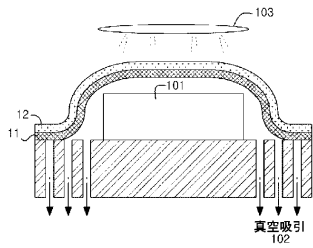
【図7】



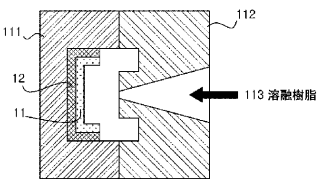
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C O 9 D 163/10 (2006.01) C O 9 J 7/02 Z
B 2 9 L 9/00 (2006.01) C O 9 D 163/10
B 2 9 L 9:00
- (72)発明者 キム・ユンボン
大韓民国 305-761 デジョン ユソング ジョンミンドン エクスポアパート 104棟
1601号
- (72)発明者 キム・ウォンクック
大韓民国 305-759 デジョン ユソング ハギドン ソンリムマウルアパート 107棟
102号
- (72)発明者 カン・ヤング
大韓民国 305-340 デジョン ユソング ドリョンドン エルギー化学社員アパート 8
棟 108号
- (72)発明者 キム・ジンウ
大韓民国 306-778 デジョン デドックグ ソンチョンドン ソンビマウル4ダンジアパ
ート 406棟 702号
- (72)発明者 クォン・ドンジュ
大韓民国 305-762 デジョン ユソング ジョンミンドン エクスポアパート 407棟
703号
- (72)発明者 リュ・ムソン
大韓民国 158-752 ソウル ヤンチョング モク5ドン モクドン2ダンジアパート 2
19棟 606号

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 国際公開第2004/039856 (WO, A1)
国際公開第2005/052021 (WO, A1)
特表2013-512305 (JP, A)
特表2013-518713 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1/00-43/00
B 2 9 C 45/00-45/84
B 2 9 L 9/00
C O 9 J 1/00-201/10
C O 9 D 1/00-201/10