

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C09D 175/04		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년06월 15일 10-0199552 1999년03월05일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1996-0072022 1996년 12월 26일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	특 1998-0052986 1998년 09월 25일

(73) 특허권자	선경유씨비주식회사 김기협
(72) 발명자	경상남도 울산시 남구 황성동 111-1번지 김명준 울산광역시 남구 황성동 600번지 SK케미칼 기숙사 A동 110호 송기룡 울산광역시 남구 야음3동 SK케미칼 사택 A동 306호 김성운 경상남도 울산시 남구 야음3동 SK케미칼 A동 202호 이재민 부산광역시 수영구 망미2동 266-20번지 15통 2번 박충규 울산광역시 남구 달동 현대아파트 102동 702호 김원호, 송만호
(74) 대리인	

심사관 : 유호일

(54) 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물

요약

본 발명은 새로운 조성의 필름코팅 조성물과 이를 이용한 내스크래치성과 부착성을 향상시킨 필름코팅 방법에 관한 것으로서, 알리파틱 에폭시 수지를 사용하며 2가지 이상의 저황변형 광개시제와 반응성 모노머, 슬립제, 라벨링제, 부착증진제를 사용하여 자외선 경화가 우수하고 경화 후 견고하면서도 유연한 도막을 줄 수 있고 무황변으로 투명성을 보장할 수 있는 자외선 경화형 내스크래치용 필름의 박막코팅 액체 수지조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 필름상에 박막으로 고내스크래치성을 부여할 수 있는 자외선 경화형 수지조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고관능의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트를 주수지로 하고 여기에 반응성 모노머, 광개시제, 기타 첨가제를 첨가하여 주요 조성물을 만들고, 이 주조성물에 용제를 혼합하여 일반 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌 필름 등에 박막으로 도포하여 자외선에 의해 경화할 수 있고 내스크래치 특성을 부여할 수 있는 자외선 경화형 수지조성물에 관한 것이다.

일반적으로 내스크래치용 필름의 경우, 요구 물성은 연필경도계로 5에이치(5H) 이상이고 유연하면서도 무황변이어야 하고 최종 배합의 점도가 25℃에서 10센티포아즈(cps) 이하로서 박막의 형성이 가능한 형태이고 부착성이 우수해야 한다. 내스크래치 특성은 미끄러짐성과 높은 경도 모두를 포함하는 개념으로 마모성에 대한 내성과 미끄러짐성을 동시에 필요로 한다.

종래의 필름에 내스크래치 특성을 부여하기 위한 방법은 무기활제 등을 첨가하거나 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 첨가하는 방법, 열가소성 수지를 용제와 혼합하여 도포하는 방법, 열경화성 수지조성물을 표면에 코팅하여 열로써 경화시키는 방법, 자외선에 의해 경화할 수 있는 수지조성물을 도포하여 자외선 경화를 실시하는 방법으로 진행되어 왔다. 그러나 상기한 방법중 무기활제 등을 첨가하거나 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 첨가하는 방법들은 필름의 고유한 투명성을 보장하기 어렵거나 코팅조성물의 경우 부착 성능이 좋지 않은 단점을 가지고 있었다. 열가소성 수지를 용제와 혼합하여 필름위에 도포하여 내스크래치성을 부여하는 코팅 방법은 장시간의 열에 대한 노출로 인하여 기질의 물성에 악영향을 끼치고 수축 등이 일어나는 단점을 지니고 있어서 다양한 기질을 사용하지 못하는 단점이 있다. 또한, 도막의 두께도 박막을 형성하는데 한계를 지니고 있고 경화시 많은 시간이 소요되어 작업성이 떨어지며 박리 및 추출이

쉽게 일어나는 단점이 있다. 이에 따라 수초동안 저온 상태에서 자외선을 조사함으로써 경화될 수 있는 자외선 경화 타입의 수지조성물이 현재 주로 사용되고 있는 추세이다.

한편 일반적으로 자외선 경화조성물에 사용하는 주수지로는 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에스터 아크릴레이트, 아크릴릭 아크릴레이트, 아미노 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 등이 사용되고 있다.

상기 수지중 우레탄 아크릴레이트는 우레탄 결합을 포함하고 대체로 유연한 특성을 지닌다. 주쇄(main chain)의 구조에 따라 다양한 응용이 가능하고 이소시아네이트의 종류의 따라서 알리파틱 우레탄 아크릴레이트와 아로마틱 우레탄 아크릴레이트의 두가지로 구분할 수 있다. 알리파틱 우레탄 아크릴레이트의 경우 황변이 없고 고관능기의 이중결합을 가진 수지를 이용하면 경화가 빠르고 아주 유연하면서도 견고한 도막을 줄 수 있다. 아로마틱 우레탄 아크릴레이트의 경우 역시 유연하면서도 반응성이 빠르나 황변이 생겨 투명한 기질에 대한 코팅의 경우에는 한계성이 있다. 에폭시 아크릴레이트의 경우에는 경도가 강하고 내용제성이 좋으며 경화성도 좋으나 역시 황변이 있어서 투명(clear) 코팅에는 적합하지 않은 단점이 있다. 또한, 대부분 고점도여서 박막코팅에는 한계성을 지닌다. 폴리에스터 아크릴레이트는 지점도여서 박막에 적합하고 내후성이 좋으며 안료에 대하여 젖음성이 뛰어나서 자외선 경화 잉크의 바인더로 주로 사용한다. 아크릴릭 아크릴레이트의 점착향상을 도모하거나 1차코팅용으로 사용한다. 아미노 아크릴레이트의 경우는 반응속도를 향상시키는 역할을 하나 황변타입으로 투명한 기재에 대한 코팅에는 한계성을 지닌다. 실리콘 아크릴레이트는 도료의 기질에 대한 젖음성, 슬립성등이 요구되는 부분에 응용가능하다.

상기와 같은 일반적인 자외선 경화형 수지조성물중 특히 필름에 내스크래치성을 부여하기 위하여 사용하고 있는 것은 주수지로 2~3 관능기의 에폭시 변성 우레탄 아크릴레이트나 폴리에스터 아크릴레이트, 실란변성 우레탄아크릴레이트 등을 포함하는 자외선 경화형 수지조성물이나, 이들 조성물을 기질위에 도포하여 경화시킬 경우 3에이지(H) 이상을 얻을 수 없으며 또한 이들은 수지만을 사용하고 비반응성 용제와 같은 용제를 사용하지 않음으로써 박막의 실현이 어렵고 유연성(flexibility)이 떨어지는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 무황변 타입이고 유연하면서 필름위에 박막으로 도포되어 우수한 내스크래치성을 부여할 수 있는 자외선 경화형 수지조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 우레탄 아크릴레이트계 올리고머, 반응성 모노머, 광개시제, 부착증진제, 및 첨가제로 구성된 자외선 경화형 필름코팅용 액체 수지조성물에 있어서, 우레탄 아크릴레이트계 올리고머로서 6관능 이상의 고관능 알리파틱 우레탄 아크릴레이트를 사용하고 여기에 비반응성 용제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물을 제공한다.

상기한 본 발명에 있어서, 상기 반응성 모노머는 단관능 모노머와 3~4관능 모노머를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 단관능 모노머는 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필 아크릴레이트, 아이소보닐 아크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, 페녹시에틸 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물이며, 상기 3~4관능 모노머는 디-펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 디-펜타에리트리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트, 에폭시레이티드 트리메틸올 프로판의 아크릴레이티드 에스터, 올리고 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.

그리고 상기한 본 발명에 있어서, 상기 광개시제는 벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실 아세토페논, 알파,알파-디메틸-알파-하이드록시 아세토페논, 아크릴레이티드 벤조페논, 벤질 케탈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하며, 상기 첨가제는 슬립제로서 실리콘 아크릴레이트를, 레벨링제로서 아크릴릭 코폴리머를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 부착증진제는 산성 메타아크릴레이트 화합물인 것이 바람직하다.

또한 상기한 본 발명에 있어서, 상기 비반응성 용제는 이소프로필알코올과 부틸 아세테이트를 1.5~3:1의 비율로 포함하는 것이 바람직하며, 상기 비반응성 용제는 메틸에틸케톤 및/또는 톨루엔을 더욱 포함하는 것이 바람직하다. 이 때 상기 비반응성 용제를 첨가하는 시기를 사용 직전에 섞어서 사용하며 주조성물 100부에 대하여 60부~400부를 첨가하는 것이 바람직하다.

이하 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 높은 경도의 견고한 도막을 형성하면서도 유연하고 무황변 타입인 자외선 경화형 조성물을 제공하기 위하여, 고관능기의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트를 주재로 사용하는데 경도의 향상을 위해 4관능 이상의 수지를 사용한다. 주성분으로 사용하는 수지로 특히 6관능의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트가 바람직한다. 이는 자외선 경화가 우수하고 경화 후 견고하면서도 유연한 도막을 줄 수 있고 무황변으로 투명성을 보장할 수 있으며 용제와 상용성이 좋은 것으로서 점도가 낮은 것을 사용하는데, 본 수지조성물

에서 주수지의 역할을 하고 전체중량부 100에 대하여 50~80부를 사용하는데 80부 초과 사용할 때 전체 조성물의 경도가 상승하고 수축이 높아 부착이 감소한다.

그리고 이러한 알리파틱 우레탄 아크릴레이트에 첨가되는 반응성 모노머로는 3~4 관능기의 아크릴레이

트 모노머와 단관능기의 모노머 중에서 반응성이 높은 종류를 함께 사용한다. 이러한 반응성 모노머는

경도를 증가시키며 부착성과 유연성의 증가를 도모한다. 반응성 모노머로서 3 ~ 4 관능기의 것은 경도와 반응성을 높이는데 사용되는데 디-펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 디-펜타에리트리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트, 에톡시레이티드 트리메틸올 프로판의 아크릴레이티드 에스터, 올리고 트리아크릴레이트 등이 사용된다. 그리고 이때 부착이나 유연성을 도모하기 위하여 단관능 모노머중 반응성이 빠른 것을 병행하여 사용하는데 단관능의 반응성 모노머로는 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필 아크릴레이트, 아이소보닐 아크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, 페녹시에틸 아크릴레이트 등을 사용한다. 4관능 이상의 모노머만을 사용할 경우에는 가교밀도가 높아져 경도가 높고 반응성이 아주 뛰어나나 취성을 나타내게 되어 쉽게 막이 충격이나 취했을 때 도막이 마치 부러지는 듯한 성질을 띄게 되며 단관능 모노머만을 사용할 경우에는 부착, 유연성은 좋으나 반응성이 느려지고 많은 양의 사용할 때에는 표면에 끈적임을 유발할 수 있다.

상기한 다관능기의 모노머는 전체 100부에 대하여 10 ~ 30부 정도를 사용하는데 이를 초과하여 사용할 때 경화속도는 증가하나 수축이 많이 생기고 부착이 감소하는 단점이 있다. 또한, 그 미만을 사용할 때에는

경도가 감소하는 단점이 생긴다. 단관능기의 모노머는 전체 100부에 대해 3 ~ 15부를 사용하며, 이를 초과하는 양을 사용할 때 부착이나 유연성이 증가하나 경도, 경화속도의 감소 또한, 취발성 등의 증가등으로 인체에 유해한 영향을 미칠 수 있다.

개시제를 사용함에 있어서는 무황변 형태의 것으로 두 가지 이상의 개시제를 함께 사용하는데 이렇게 함으로써 광범위한 파장의 자외선을 흡수함으로써 다양한 경화 램프에 대해 반응성이 증가하고 전체 경화속도를 빠르게 한다. 사용할 수 있는 개시제는 벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실 아세토페논, 알파, 알파-디메틸-알파-하이드록시 아세토페논, 아크릴레이티드 벤조페논, 벤질 케탈 등이 있다. 사용되는 양

은 도막의 경도를 증가시키기 위해서 2 ~ 8%를 사용한다. 많은 양을 사용하면 처음에 개시 반응은 많이 일어나 반응성은 증가하나 미반응 개시제가 남아서 가소제 역할을 함으로써 오히려 최종도막의 경도가 감소하는 단점이 있다. 또한 그 미만을 사용할 때는 경화가 느릴 뿐 아니라 반응율의 감소로 완전한 도막을 얻기가 힘들 수 있다.

기타 첨가제로서 슬립제와 레벨링제 등을 사용할 수 있는데 슬립제로는 특히 실리콘 아크릴레이트를 사용하는데 도막의 경도를 증가시키면서 표면의 미끄러짐성을 도모하여 내스크래치성을 보조하는 역할을 수행한다. 2% 이하를 사용한다. 이 보다 많은 양을 사용하게되며 배합액이 스러지고 함께 사용하는 용제 및 원료에 대한 저장 안정성, 더욱 자세하게는 도료의 저장 시간의 경과에 따른 기질에 대한 젖음성의 감소를 유발해 도막의 외관에 지장을 줄 수 있다. 아크릴레이트 관능기를 가지지 않는 실리콘 화합물도 슬립제로 사용될 수 있으나 시간에 따른 마이그레이션(migration) 때문에 슬립성의 감소를 초래한다. 레벨링제로서는 아크릴릭 코폴리머를 사용함으로써 표면 젖음성과 도료의 평활성을 향상시켜서 광택(gloss)을 향상시킨다. 2% 이하를 사용한다. 이 이상의 양을 사용할 때는 경도의 감소를 초래한다. 또한 부착중

진제로서 산성 메타아크릴레이트 화합물을 사용하여 부착을 증진시킬 수 있다. 2 ~ 8%를 사용한다.

박막인 코팅도막이 일정한 물성을 내게하기 위하여 비반응성 용제를 사용함으로써 박막을 실현할 수 있으며, 도막의 평활성을 개선하고 조성물의 젖음성을 향상시킬 수 있다. 용제는 이소프로필알콜, 부틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 톨루엔 등을 사용할 수 있다. 용제를 사용함에 있어서 주수지물 100부에 대하여

용제 60 ~ 400부를 사용하는데, 용제를 사용함에 이소프로필알콜과 부틸아세테이트의 용제를 함께 사용하며 비율은 7:3이 바람직하다. 이 비율은 두 용제의 공비점을 고려한 비율이다. 즉, 증발속도가 낮은 이소프로필아세테이트를 7로 증발속도가 빠른 부틸아세테이트를 3의 비율로 하여 섞어준다.

본 발명의 대표적인 실시예로서 필름용 자외선 경화제는, 내스크래치성을 향상시키면서 유연한 도막을 실

현할 수 있도록 알리파틱 우레탄 아크릴레이트를 주수지로 사용하고 3 ~ 4관능기의 반응성 모노머와 단관능기의 반응성 모노머를 함께 사용하고 빠른 경화 속도를 실현할 수 있도록 두가지 이상의 개시제를 조합하여 사용함으로써 다양한 파장의 자외선을 흡수하여 반응성이 향상될 수 있도록 하면서 기타 첨가제로 실리콘 아크릴레이트를 주성분으로 하는 슬립제를 사용하거나 아크릴릭 코폴리머를 주성분으로 하는 레벨링제를 사용하여 젖음성과 표면의 평활성을 향상시키고 비반응성 용제를 사용하여 박막을 실현하면서 물성을 유지한다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

(가) 주수지물의 제조

(i) 6 관능의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트 올리고머 70부에 대하여 디-헥사에리트리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트 10부를 투입후 70℃로 승온후 교반한다. 40℃로 온도를 낮춘후 N-비닐-2-피롤리돈 8부를 첨가하여 혼합하였다.

(ii) 50℃가 넘지 않도록 유지하면서 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 5부에 아크릴레이티드 벤조페논 3부, 벤질케탈 3부를 혼합하였다.

(iii) (ii)를 40℃에서 (i)에 첨가하여 폴리에틸렌용기에 저장하였다.

(나) 용제의 제조

부틸아세테이트와 이소프로필알콜의 비율을 3:7로 섞은 용제를 실온하에 균일하게 섞어주었다. 여기에 실리콘 아크릴레이트 유도체 1부를 첨가하여 잘 섞어 주었다.

(다) 혼합액의 제조

상기 (가)에서 제조된 주수지물 100부에 대하여 상기 용제 100부를 실온에서 균일하게 섞어주었다. 용제와 주수지물의 혼합액은 증발이 되지 않도록 잘 실링(sealing)된 용기에 보관하였다.

(라) 코팅조성물 도포 및 경화

상기 (다)에서 제조된 주수지물을 처리되지 않은 폴리에스터 필름위에 바코팅(bar coating)의 방법을 사용하여 두께가 10마이크론(μ)이 되도록 하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30초간 건조시킨 후 대기, 실온하에서 400 mJ/ cm^2 의 퓨전 레이저 에이지 벌브(fusion H bulb) 1개를 사용하여 경화시켰다.

[실시에 2]

(가) 주수지물의 제조

(i) 6관능의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트 올리고머 75부에 대하여 디-펜타에리트리톨 헥사 이크릴레이트 15부를 투입후 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온후 교반하였다. 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 낮춘후 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트 3부를 첨가하여 혼합하였다.

(ii) 50 $^{\circ}\text{C}$ 가 넘지 않도록 유지하면서 1-하이드록시사이클로 아세토페논 3부, 벤조페논 3부를 혼합하였다.

(iii) (ii)를 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 (i)에 첨가하여 폴리에틸렌용기에 저장하였다.

(나) 용제의 제조

실시에 1과 같이 용제를 실온하에 균일하게 제조하였다.

(다) 혼합액의 제조

상기 (가)에서 제조된 주수지물 100부에 대하여 상기 용제 200부를 실온에서 균일하게 섞어주었다.

(라) 코팅조성물 도포 및 경화

상기 (다)에서 제조된 혼합액을 사용하여 상기 실시에 1과 동일한 방법으로 경화시켰다.

[실시에 3]

(가) 주수지물의 제조

(i) 6관능의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트 올리고머 65부에 대하여 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 12부를 투입후 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온후 교반하였다. 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 낮춘후 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트 5부와 2-하이드록시 프로필 아크릴레이트 5부, 산성 메타아크릴레이트 화합물 3부를 첨가하여 혼합하였다.

(ii) 50 $^{\circ}\text{C}$ 가 넘지 않도록 유지하면서 1-하이드록시사이클로 아세토페논 4부, α , α -디메틸- α -하이드록시 아세토페논 4부를 혼합하였다.

(iii) (ii)를 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 (i)에 첨가하여 폴리에틸렌용기에 저장하였다.

(나) 용제의 제조

상기 실시에 1과 같이 용제를 제조하되 첨가제로서 실리콘 아크릴레이트 대신 아크릴릭 코폴리머 2부를 첨가하여 잘 섞어주었다.

(다) 혼합액의 제조

상기 (가)에서 제조된 주수지물 100부에 대하여 상기 용제 150부를 실온에서 균일하게 섞어주었다.

(라) 코팅조성물 도포 및 경화

상기 (다)에서 제조된 혼합액을 사용하여 상기 실시에 1와 동일한 방법으로 경화시켰다.

[실시에 4]

(가) 주수지물의 제조

(i) 6관능의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트 올리고머 60부에 대하여 펜타에리트리톨 트리/테트라 아크릴레이트 17부를 투입후 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온후 교반하였다. 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 낮춘후 아이소보닐 아크릴레이트

13부, 산성 메타이크릴레이트 화합물 3부를 첨가하여 혼합하였다.

(ii) 50℃가 넘지 않도록 유지하면서 벤조페논 3부, 벤질케탈 3부를 혼합하였다.

(iii) (ii)를 40℃에서 (i)에 첨가하여 폴리에틸렌용기에 저장하였다.

(나) 용제의 제조

상기 실시예 3과 같이 용제를 제조하되 첨가제를 1부만 첨가하여 잘 섞어주었다.

(다) 혼합액의 제조

상기 (가)에서 제조된 주수지물 100부에 대하여 상기 용제 100부를 실온에서 균일하게 섞어주었다.

(라) 코팅조성물 도포 및 경화

상기 (다)에서 제조된 혼합액을 사용하여 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 경화시켰다.

[실시예 5]

(가) 주수지물의 제조

(i) 6관능의 알리파틱 우레탄 아크릴레이트 올리고머 70부에 대하여 올리고트리 아크릴레이트 15부를 투입후 70℃로 승온후 교반하였다. 40℃로 온도를 낮춘후 페녹시에틸 아크릴레이트화합물 5부, 산성 메타이크릴레이트 화합물 3부를 첨가하여 혼합하였다.

(ii) 50℃가 넘지 않도록 유지하면서 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 5부에 1-하이드록시 사이클로헥실 아세토페논 3부, α, α-디메틸-α-하이드록시 아세토페논 3부를 혼합하였다.

(iii) (ii)를 40℃에서 (i)에 첨가하여 폴리에틸렌용기에 저장하였다.

(나) 용제의 제조

상기 실시예 1과 같이 용제를 제조하였다.

(다) 혼합액의 제조

상기 (가)에서 제조된 주수지물 100부에 대하여 상기 용제 300부를 실온에서 균일하게 섞어주었다.

(라) 코팅조성물 도포 및 경화

상기 (다)에서 제조된 혼합액을 사용하여 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 경화시켰다.

[비교예 1]

용제를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 제조하였다.

[비교예 2]

우레탄 아크릴레이트를 3관능으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 제조하였다.

[비교예 3]

우레탄 아크릴레이트를 3관능으로 하고 용제를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 제조하였다.

[비교예 4]

반응성 모노머로서 단관능의 모노머인 N-비닐-2-피롤리돈만을 22부 사용한 즉, 다관능의 모노머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 제조하였다.

[비교예 5]

반응성 모노머로서 다관능의 모노머인 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트만을 22부 사용한 즉, 단관능의 모노머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 제조하였다.

[비교예 6]

광개시제를 벤질케탈 한가지만을 6부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 제조하였다.

상기한 실시예 및 비교예에 따라 박막이 코팅된 필름에 대하여, 경도, 광택(gloss), 부착성(Cross-hatch), 황변(yellowing), 유연성(flexibility)을 하기한 방법으로 측정하여 그 결과를 하기한 표 1 및 표 2에 나타내었다. 실험중 용제를 사용하지 않을 경우, 박막이 형성되지 않아 기존의 시험에 적용시킬 수 없었다.

1) 경도측정 : ASTM D3363-92a

연필경도에 의한 필름 경도 측정법에 따라 측정

2) 광택(gloss)측정

DIN 57530에 의해 측정함

3) 부착성(Cross-hatch) 측정

DIN 53151에 의해 측정함.

4) 황변(yellowing) 측정

미놀타(MINOLTA)사의 모델명 CR-200으로 L,a,b값을 측정하여 비교예 1을 0으로 기준으로 하여 Δb 값으로 측정함.

5) 유연성(flexibility) 측정

필름을 180°로 코팅된 쪽으로 5회, 코팅되지 않은 쪽으로 5회 굽혀서 균열(crack)이 발생하는 횟수를 측정.

[표 1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	단위
경도	5~6H	6H이상	4~5H	5~6H	4~5H	
광택	180	176	168	173	179	%
부착	0	0	0	0	0	Gt
황변	0.55	0.59	0.5	0.58	0.49	- Δb
유연성	1	2	1	0	0	회

[표 2]

구분	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	단위
경도	적용불가	2H이상	적용불가	HB	5H	2H	
광택		150	168	155	163	171	%
부착	0	0	0	0	97	15	Gt
황변	0.55	0.60	0.5	0.82	0.65	0.87	- Δb
유연성	1	0	1	0	10	0	회

발명의 효과

상기한 표 1 및 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 자외선 경화형 조성물을 이용하여 필름에 내스크래치성 코팅을 실시할 경우, 박막이 형성되고 유연성이 우수하면서 고경도를 갖는 무황변 타입의 내스크래치성 코팅층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

우레탄 아크릴레이트계 올리고머, 반응성 모노머, 광개시제, 부착증진제 및 첨가제를 포함하는 자외선 경화형 액체 수지 조성물에 있어서, 상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머가 6관능 이상의 고관능 알리파틱 우레탄 아크릴레이트이며, 이소프로필알코올과 부틸 아세테이트를 1.5~3:1의 비율로 사용 직전에 혼합시킨 비반응성 용제가 주수지물 100부에 대하여 60~400부의 양으로 더욱 포함되는 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응성 모노머는 단관능 모노머와 3~4관능 모노머를 포함하는 것인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여 하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 단관능 모노머는 2-하이드록시 에틸아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필 아크릴레이트, 아이소보닐 아크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, 페녹시에틸 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 3~4관능 모노머는 디-펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리/테트라

아크릴레이트, 에톡시레이티드 트리메틸올 프로판의 아크릴레이티드 에스터, 올리고 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 광개시제는 벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실아세토페논, 알파, 알파-디메틸-알파-하이드록시 아세토페논, 아크릴레이티드 벤조페논, 벤질 케탈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 둘 또는 이상의 혼합물인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 슬립제로서 실리콘 아크릴레이트를, 레벨링제로서 아크릴릭 코폴리머를 포함하는 것인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 부착증진제는 산성 메타아크릴레이트 화합물인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 비반응성 용제가 메틸에틸케톤 및/또는 톨루엔을 더욱 포함하는 것인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 비반응성 용제는 이소프로필알코올과 부틸 아세테이트를 1.5 ~ 3:1의 비율로 포함하는 것인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 비반응성 용제는 메틸에틸케톤 및/또는 톨루엔을 더욱 포함하는 것인 필름에 고내스크래치성 박막코팅을 부여하는 자외선 경화형 수지조성물.