



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0006511
 (43) 공개일자 2017년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 4/00 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)

(52) CPC특허분류
C09D 4/00 (2013.01)
C08J 7/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0097212

(22) 출원일자 2015년07월08일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)

(72) 발명자
이승우
 서울특별시 관악구 남현길 91, 101동 601호 (남현동, 우림루미아트아파트)

송관욱
 경기도 평택시 세교공원로 66, 507동 1006호(세교동, 부영아파트)

홍승모
 인천광역시 남동구 호구포로 803, 2105동 401호(구월동, 롯데캐슬골드아파트)

(74) 대리인
두호특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **하드코팅 형성용 조성물, 이를 이용한 광학 필름 및 화상 표시 장치**

(57) 요약

본 발명은 하드코팅 형성용 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 구조의 티올계 화합물(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C) 및 용매(D)를 포함함으로써, 라디칼 중합 반응 속도를 조절하여 적정 경화밀도를 구현할 수 있으며, 이에 따라, 하드코팅층의 경도 확보와 동시에 킬 특성 및 유연성을 현저히 향상시킬 수 있는 하드코팅 형성용 조성물, 이를 이용한 광학 필름 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
G02B 1/10 (2013.01)

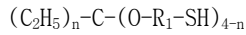
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용매(D)를 포함하는, 하드코팅 형성용 조성물:

[화학식 1]



(식 중에서, R₁은 탄소수 3 내지 8의 알킬렌기이고,

상기 알킬렌기는 사슬 내에 카보닐기를 포함할 수 있고,

상기 알킬렌기는 수산기로 치환될 수 있으며,

n은 0 내지 3의 정수임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 중합성 성분((A) 및 (B)의 혼합 중량) 총 100중량부에 대하여, 5 내지 35중량부로 포함되는, 하드코팅 형성용 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 광중합성 화합물(B)은 우레탄계 (메타)아크릴레이트 및 옥시에틸렌기를 포함하는 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는, 하드코팅 형성용 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 우레탄계 (메타)아크릴레이트는 시클로헥실기로 치환된 것인, 하드코팅 형성용 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 광중합 개시제(C)는 아세토페논계 광개시제 및 아미노케톤계 광개시제로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 하드코팅 형성용 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 무기 나노 입자를 더 포함하는, 하드코팅 형성용 조성물.

청구항 7

기재 필름의 적어도 일면에 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항의 하드코팅 형성용 조성물로 형성된 코팅층을 구비하는, 광학 필름.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 광학 필름은 윈도우 필름인 광학 필름.

청구항 9

청구항 7의 광학 필름을 구비하는, 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하드코팅 형성용 조성물, 이를 이용한 광학 필름 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 액정 표시 장치(liquid crystal display) 또는 유기 발광 표시 장치(organic light emitting diode display) 등의 평판 표시 장치를 이용한 박형 표시 장치가 큰 주목을 받고 있다. 특히 이들 박형 표시 장치는 터치 스크린 패널(touch screen panel) 형태로 구현되어, 스마트폰(smart phone), 태블릿(tablet) PC 뿐만 아니라, 각종 웨어러블 기기(wearable device)에 이르기까지 휴대성을 특징으로 하는 각종 스마트 기기(smart device)에 널리 사용되고 있다.

[0004] 이러한 휴대 가능한 터치 스크린 패널 기반 표시 장치들은 스크래치 또는 외부 충격으로부터 디스플레이 패널을 보호하고자 디스플레이 패널 위에 디스플레이 보호용 윈도우 필름을 구비하고 있으며, 대부분의 경우 디스플레이용 강화 유리를 윈도우 필름으로 사용하고 있다. 디스플레이용 강화 유리는 일반적인 유리 보다 얇지만, 높은 강도와 함께 굽힘에 강하게 제작되어 있는 특징이 있다.

[0005] 하지만 강화 유리는 무게가 무거워 휴대 기기의 경량화에 적합하지 못한 단점을 가지고 있을 뿐 아니라, 외부 충격에 취약하여 쉽게 깨지지 않는 성질(unbreakable)을 구현하기 어려우며, 일정 수준 이상 구부러지지 않아 구부러지거나(bendable) 접을 수 있는(foldable) 기능을 가지는 휘는(flexible) 디스플레이 소재로서 적합하지 않다.

[0006] 최근에는 유연성 및 내충격성을 확보하는 동시에 강화 유리에 상응하는 강도 또는 내스크래치성을 가지는 광학용 플라스틱 커버에 대한 검토가 다양하게 진행되고 있다. 일반적으로 강화 유리에 비해 유연성을 가지는 광학용 투명 플라스틱 커버 소재로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리테트라플루오로에틸렌(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아크릴레이트(PAR), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI) 등이 있다. 하지만, 이들 고분자 플라스틱 기관의 경우, 디스플레이 보호용 윈도우 필름으로 사용되는 강화 유리에 비해 경도 및 내스크래치성 측면에서 부족한 물성을 나타낼 뿐 아니라, 내충격성도 충분하지 못하다. 때문에 이들 플라스틱 기관에 복합 수지 조성물을 코팅함으로써 요구되는 물성들을 보완하고자 하는 다양한 시도가 진행되고 있다.

[0007] 이에 따라, 플라스틱 기재 필름 위에 하드 코팅을 형성하여 고경도를 확보하였는데, 일반적인 하드 코팅의 경우, 광경화형 관능기가 포함된 수지와 경화제 또는 경화 촉매 및 기타 첨가제로 이루어진 조성물을 이용하며, 특히 고관능기의 복합 수지의 경우, 이를 광학용 플라스틱 기재 필름 위에 코팅하여 경도 및 내스크래치성이 향상된 디스플레이 보호용 윈도우로의 사용이 가능하다.

[0008] 하지만, 일반적인 광경화형 복합 수지의 경우, 강화 유리에 상응하는 고경도를 구현하기 어려울 뿐만 아니라, 경화 시 수축에 의한 컬(curl) 현상이 크게 발생하고, 유연성 또한 충분하지 않아 플렉서블 디스플레이에 적용하기 위한 보호용 윈도우 필름으로는 적합하지 못한 단점이 있다.

[0009] 한국공개특허 제2013-74167호에는 플라스틱 기관이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2013-74167호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 고경도 및 유연성을 동시에 구현할 수 있고 컬이 억제된 하드코팅 필름을 제조할 수 있는 하드코팅 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

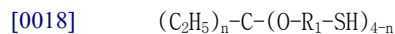
[0013] 또한, 본 발명은 상기 하드코팅 형성용 조성물로 형성된 하드코팅층을 구비하는 광학 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 광학 필름을 구비하는 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 1. 하기 화학식 1로 표시되는 화합물(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용매(D)를 포함하는, 하드코팅 형성용 조성물:

[0017] [화학식 1]



[0019] (식 중에서, R₁은 탄소수 3 내지 8의 알킬렌기이고,

[0020] 상기 알킬렌기는 사슬 내에 카보닐기를 포함할 수 있고,

[0021] 상기 알킬렌기는 수산기로 치환될 수 있으며,

[0022] n은 0 내지 3의 정수임).

[0023] 2. 위 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 중합성 성분((A) 및 (B)의 혼합 중량) 총 100중량부에 대하여, 5 내지 35중량부로 포함되는, 하드코팅 형성용 조성물.

[0024] 3. 위 1에 있어서, 상기 광중합성 화합물(B)은 우레탄계 (메타)아크릴레이트 및 옥시에틸렌기를 포함하는 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는, 하드코팅 형성용 조성물.

[0025] 4. 위 3에 있어서, 상기 우레탄계 (메타)아크릴레이트는 시클로헥실기로 치환된 것인, 하드코팅 형성용 조성물.

[0026] 5. 위 1에 있어서, 상기 광중합 개시제(C)는 아세토페논계 광개시제 및 아미노케톤계 광개시제로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 하드코팅 형성용 조성물.

[0027] 6. 위 1에 있어서, 무기 나노 입자를 더 포함하는, 하드코팅 형성용 조성물.

[0028] 7. 기재 필름의 적어도 일면에 위 1 내지 6 중 어느 한 항의 하드코팅 형성용 조성물로 형성된 코팅층을 구비하는, 광학 필름.

[0029] 8. 위 7에 있어서, 상기 광학 필름은 윈도우 필름인 광학 필름.

[0030] 9. 위 7의 광학 필름을 구비하는, 화상 표시 장치

발명의 효과

[0032] 본 발명의 하드코팅 형성용 조성물은 특정 구조의 티올계 화합물을 포함함으로써 라디칼 중합 반응 속도를 조절

하여 적정 경화 밀도를 구현할 수 있으며, 이에 따라 하드코팅층의 경도 확보와 동시에 쉘 특성 및 유연성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 하드코팅 형성용 조성물은 우수한 쉘 특성 및 유연성으로 플렉서블 디스플레이에 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명은 하드코팅 형성용 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 구조의 티올계 화합물(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C) 및 용매(D)를 포함함으로써, 라디칼 중합 반응 속도를 조절하여 적정 경화밀도를 구현할 수 있으며, 이에 따라, 하드코팅층의 경도 확보와 동시에 쉘 특성 및 유연성을 현저히 향상시킬 수 있는 하드코팅 형성용 조성물, 이를 이용한 광학 필름 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

[0036] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

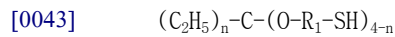
[0038] <하드코팅 형성용 조성물>

[0039] 본 발명의 하드코팅 형성용 조성물은 특정 구조의 티올계 화합물(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C) 및 용매(D)를 포함한다.

[0040] 티올계 화합물(A)

[0041] 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 티올계 화합물(A)을 포함한다.

[0042] [화학식 1]



[0044] (식 중에서, R₁은 탄소수 3 내지 8의 알킬렌기이고,

[0045] 상기 알킬렌기는 사슬 내에 카보닐기를 포함할 수 있고,

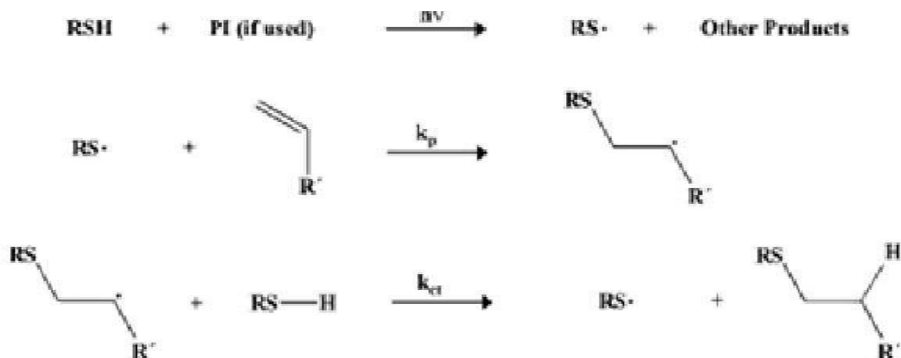
[0046] 상기 알킬렌기는 수산기로 치환될 수 있으며,

[0047] n은 0 내지 3의 정수임).

[0048] 상기 화학식 1로 표시되는 티올계 화합물은 하드코팅 형성용 조성물의 중합성 성분((A) 및 (B))의 라디칼 중합 반응시, 중합체의 분자량 및 가교 밀도를 적정 범위로 조절하는 성분이다.

[0049] 구체적으로, 상기 티올계 화합물은 라디칼 중합 반응시 티올-엔 반응에 의해 연쇄 이동 반응(Chain Transfer Reaction)을 진행시키고, 이에 따라, 라디칼 연쇄 반응 속도를 조절할 수 있게 된다. 티올계 화합물의 라디칼 연쇄 이동 반응의 개략적인 반응식은 하기와 같다.

[0050] [반응식 1]



[0051]

[0052] 상기 반응식에서 알 수 있듯이, 티올계 화합물에 의해 연쇄 성장 반응을 제어하여, 중합체의 분자량 및 경화 밀도를 적정 범위로 구현할 수 있으며, 이에 따라, 하드코팅에 요구되는 우수한 경도를 구현함과 동시에, 쉘 특성

및 유연성을 향상시켜, 플렉서블 디스플레이와 같은 유연성이 요구되는 화상 표시에 적용될 수 있게 된다.

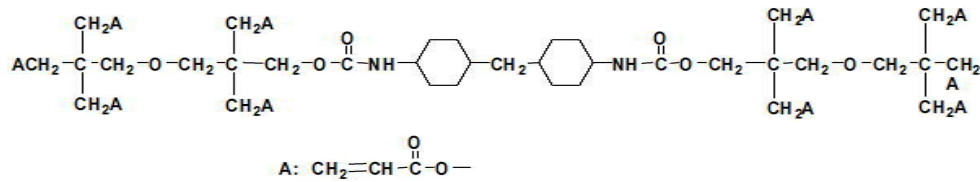
- [0053] 또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은, 조성물 내에서 상기 연쇄 성장 반응을 효과적으로 제어할 수 있으며, 또한, 하드코팅의 경도, 쉘 특성 및 유연성을 저하시키지 않으면서 중합체의 변색을 억제할 수 있어, 투명성이 우수한 하드코팅층 형성으로 적용되는 화상표시장치의 시인성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0054] 본 발명에서, 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 중합성 성분(A) 및 (B)의 혼합 중량) 총 100중량부에 대하여, 5 내지 35중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 30중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 경도 확보와 함께 쉘 특성 및 유연성을 구현할 수 있다. 5중량부 미만인 경우 쉘 특성이 저하될 수 있으며, 35중량부를 초과하는 경우 코팅층의 경도가 저하될 수 있다.
- [0056] 광중합성 화합물(B)
- [0057] 본 발명의 광중합성 화합물(B)은 하드코팅층의 기계적 물성(특히, 경도)를 개선하기 위한 성분이다.
- [0058] 광중합성 화합물(B)의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 중합성 불포화기를 갖는 단관능 화합물 또는 다관능 화합물일 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0059] 분자 내에 1 내지 3개의 중합성 불포화기를 갖는 화합물은 경화시 가교 밀도를 감소시키지 않고, 경화물의 컬링 특성을 향상시킬 수 있으며, 분자 내의 4개 이상의 중합성 불포화기를 갖는 다관능 화합물은 경화시 가교 밀도를 증가시켜 하드코팅층에 우수한 경도를 구현할 수 있게 하는 성분이다.
- [0060] 본 발명의 광중합성 화합물의 구체적인 예로는, 중합성 관능기로 적어도 하나의 (메타)아크릴레이트 관능기를 포함하는 단량체로서, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, 옥시에틸렌기를 포함하는 (메타)아크릴레이트, 에스테르 (메타)아크릴레이트, 에테르 (메타)아크릴레이트, 우레탄 (메타)아크릴레이트 및 에폭시 (메타)아크릴레이트, 멜라민 (메타)아크릴레이트이다.
- [0061] 중합성 불포화기로서 (메타)아크릴로일기 또는 비닐기를 갖는 화합물이 바람직하며, 구체적인 예로는, (메타)아크릴산 에스테르, N-비닐 화합물, 비닐-치환 방향족화물, 비닐 에테르 및 비닐 에스테르가 제공될 수 있다.
- [0062] (메타)아크릴산 에스테르로서, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤 트리(메타)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오헨틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 비스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 디(메타)아크릴레이트, 상기 (메타)아크릴산 에스테르에 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 첨가 폴리(메타)아크릴레이트; 분자 중에 1~3개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 올리고 에스테르 (메타)아크릴레이트, 올리고 에테르(메타)아크릴산 에스테르, 올리고 우레탄 (메타)아크릴산 에스테르, 올리고 에폭시 (메타)아크릴산 에스테르; 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 상기 (메타)아크릴산에스테르에 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 첨가 생성물; 모노(메타)아크릴산 에스테르, 이소-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소-데실 (메타)아크릴레이트, 스테아릴 (메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메타)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트가 제공될 수 있다. 또한, N-비닐 화합물로서, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 프탈이미드, N-비닐 숙신이미드 등이 제공될 수 있다. 비닐 치환 방향족화물로는, 스티렌, 디비닐벤젠, 클로로메틸스티렌, 히드록시스티렌, 알파-메틸스티렌, 브로모메틸스티렌, 트리브로모메틸스티렌 등이 제공될 수 있다. 비닐 에테르로서, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 등이 제공될 수 있다. 비닐 에스테르로서, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 벤조에이트 등이 제공될 수 있다.
- [0063] 상기 광중합성 화합물 중 경도 향상의 측면에서 우레탄계 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 좋으며, 유연성 향상의 측면에서 옥시에틸렌기를 포함하는 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 좋다. 가장 바람직하게는 우레탄계 (메타)아크릴레이트와 옥시에틸렌기를 포함하는 (메타)아크릴레이트를 함께 사용하는 것이 좋다.
- [0064] 본 발명에서 상기 우레탄계 아크릴레이트는 디이소시아네이트 화합물과 히드록시기를 갖는 다관능 (메타)아크릴

레이트 화합물을 축합 반응시켜 제조할 수 있다.

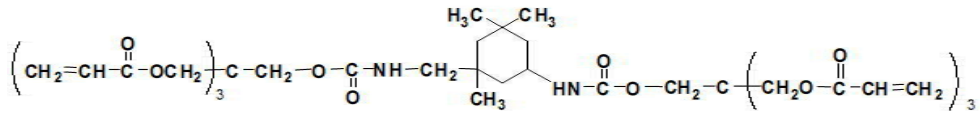
[0065] 디이소시아네이트 화합물의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 시클로헥실기로 치환된 화합물일 수 있으며, 그에 따라 우레탄 아크릴레이트는 시클로헥실기의 치환기를 가질 수 있다. 이 경우, 시클로헥실기가 갖는 구조적인 안정성으로 인해 경도 및 유연성을 동시에 확보할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0066] 시클로헥실기로 치환된 디이소시아네이트 화합물의 구체적인 예로는, 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4-디실클로헥실메탄 디이소시아네이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적으로 하기 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0067] [화학식 2]



[0068] [화학식 3]

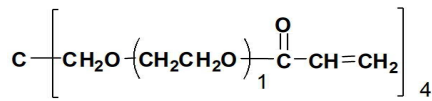


[0070] 히드록시기를 가지는 다관능 아크릴레이트의 구체적인 예로는, 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

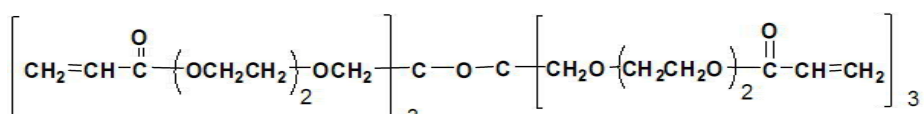
[0072] 본 발명에서 상기 옥시에틸렌기를 포함하는 아크릴레이트는 다가 알코올에 에틸렌옥사이드를 부가 반응시켜 옥시에틸렌기를 포함하는 갖는 다관능 알코올을 수득한 뒤, 상기 다관능 알코올에 (메타)아크릴산을 축합 반응시켜 제조할 수 있으며, 다가 알코올의 구체적인 예로는, 글리세롤, 트리메틸프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 상기 옥시에틸렌기를 포함하는 아크릴레이트의 구체적인 예로는, 트리메틸올프로판(EO)₃트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판(EO)₆트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판(EO)₉트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 (EO)₃트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 (EO)₆트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 (EO)₉트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨(EO)₄ 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨(EO)₈ 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨(EO)₁₂ 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨(EO)₆ 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨(EO)₁₂ 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨(EO)₁₈ 헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 하기 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0074] [화학식 4]



[0076] [화학식 5]



[0078] 본 발명에서, 광중합성 화합물(B)의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 중합성 성분((A) 및 (B)의 혼합 중량) 총 100중량부에 대하여, 65 내지 95중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 60 내지 80중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있다.

- [0079] 본 발명에서, 따른 광중합성 화합물(B)이 우레탄계 (메타)아크릴레이트 및 옥시에틸렌기를 포함하는 아크릴레이트를 혼합 사용하는 경우, 우레탄계 아크릴레이트의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 중합성 성분 ((A) 및 (B)의 혼합 중량) 총 100중량부에 대하여, 20 내지 70중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 40중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있다. 20중량부 미만인 경우, 경도가 저하될 수 있으며, 70중량부를 초과하는 경우, 수축력이 과도하게 증가하여 코팅층의 쉼, 파단, 크랙 등이 발생할 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 옥시에틸렌기를 포함하는 (메타)아크릴레이트의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 중합성 성분 ((A) 및 (B)의 혼합 중량) 총 100중량부에 대하여, 10 내지 50중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 40중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 기계적 물성을 확보함과 동시에 유연성을 구현할 수 있다. 10중량부 미만인 경우, 경화 밀도 감소로 인해 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 50중량부를 초과하는 경우, 경화 밀도 상승으로 인한 유연성 확보가 어려울 수 있다.
- [0082] 광중합 개시제(C)
- [0083] 본 발명에 따른 광중합 개시제(C)는, 광 조사에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0084] 광중합 개시제(C)는 화학 구조 또는 분자 결합 에너지의 차에 의해 분자의 분해로 라디칼이 생성되는 Type 1형 개시제와 3차 아민과 공존하여 수소 탈환형의 Type 2형 개시제가 있다.
- [0085] Type 1형 개시제의 구체적인 예로는 4-페녹시디클로로아세트페논, 4-t-부틸디클로로아세트페논, 4-t-부틸트리클로로아세트페논, 디에톡시아세트페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤등의 아세트페논류, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤질 디메틸케탈등의 벤조인류, 아실포시핀옥사이드류, 티타노센 화합물 등을 들 수 있다.
- [0086] Type 2형 개시제의 구체적인 예로는 벤조페논, 벤조일벤조익에시드, 벤조일벤조익에시드메틸에테르, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 4-벤졸-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3'-메틸-4-메톡시벤조페논등의 벤조페논류, 티옥산톤, 2-크로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2, 4-디메틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤등의 티옥산톤등을 들 수 있다.
- [0087] 광중합 개시제는 1종을 이용하여도 가능하고 2종 이상을 병행하여 사용하여도 된다. 또한 Type 1형과 Type 2형을 단독으로 또는 병용하여도 무방하다.
- [0088] 광중합 개시제의 시판품으로는 이가큐어 184(바스프社 제조) 등이 있다.
- [0089] 본 발명에서, 따른 광중합 개시제(C)의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 조성물 총 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 5중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 기계적 물성 및 밀착력을 구현할 수 있다. 0.1중량부 미만인 경우, 경화가 충분히 진행되지 않아 최종 도막의 기계적 물성이나 밀착력이 저하될 수 있으며, 10중량부를 초과하는 경우, 경화 수축으로 인한 크랙, 쉼 등이 발생할 수 있다.
- [0091] 용매(D)
- [0092] 본 발명에 따른 용매(D)는 전술한 성분들을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0093] 구체적인 예를 들면, 알코올계(메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 프로필렌 글리콜 메톡시 알코올 등), 케톤계(메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤 등), 아세테이트계(메틸 아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메톡시 아세테이트 등), 셀로솔브계(메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 프로필 셀로솔브등), 탄화수소계(노말 헥산, 노말 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌등) 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명에서, 용매의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 조성물 총 100중량부에 대하여 5 내지 90중량

부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 70중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위로 포함되는 경우, 적정 도포성을 구현할 수 있어 바람직하다. 한편, 5중량부 미만인 경우, 점도가 높아 도포성이 저하되며, 90중량부를 초과하는 경우, 코팅막의 두께 조절이 어렵고 건조 얼룩이 발생하여 외관불량이 발생할 수 있다.

[0096] 무기 나노 입자(E)

[0097] 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 조성물은 하드코팅층의 기계적 물성을 확보하기 위해 무기 나노 입자(E)를 더 포함할 수 있다.

[0098] 상기 무기 나노 입자(E)는 도막 내에 균일하게 형성되어 내마모성, 내스크래치성, 연필 경도 등의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0099] 본 발명에 따른 무기 나노 입자(D)의 평균 입경은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 1 내지 100nm일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 50nm일 수 있다. 상기 범위 내에서 우수한 기계적 특성을 구현할 수 있다. 한편, 평균 입경이 1nm미만인 경우, 입자의 응집이 발생하여 균일한 도막을 형성할 수 없으며, 100nm를 초과하는 경우, 광학 특성이 저하될 뿐 아니라, 기계적 특성도 저하되게 된다.

[0100] 상기 무기 나노 입자(D)의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 금속 산화물일 수 있으며, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, ZrO₂, BaTiO₃, TiO₂, Ta₂O₅, Ti₃O₅, ITO, IZO, ATO, ZnO-Al, Nb₂O₃, SnO, MgO 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ 등을 사용할 수 있다.

[0101] 본 발명에서, 무기 나노 입자(D)의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 조성물 총 100중량부에 대하여 10 내지 50중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위로 포함되는 경우, 내마모성, 내스크래치성, 연필 경도 등의 기계적 특성이 우수하다. 한편, 50중량부를 초과하는 경우, 경화성을 방해하여 오히려 기계적 특성이 저하될 수 있으며, 외관이 불량해질 수 있다.

[0102] 상기 무기 나노 입자는 유기 용매에 10 내지 80중량% 농도로 희석해서 사용될 수 있다.

[0104] 첨가제(F)

[0105] 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 조성물은 전술한 성분 외에 필요에 따라 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 예를 들면, 레벨링제, 자외선 안정제, 열 안정제 등을 들 수 있다.

[0106] 상기 레벨링제는 조성물을 도포시, 도막의 평활성 및 도포성을 향상시키기 위해 첨가되는 것으로서, 실리콘 레벨링제, 불소계 레벨링제, 아크릴계 레벨링제 등을 사용할 수 있다. 상기 레벨링제의 시판품으로는, 케미사의 BYK-323, BYK-331, BYK-333, BYK-337, BYK-373, BYK-375, BYK-377, BYK-378, 대구사의 TEGO Glide 410, TEGO Glide 411, TEGO Glide 415, TEGO Glide 420, TEGO Glide 432, TEGO Glide 435, TEGO Glide 440, TEGO Glide 450, TEGO Glide 455, TEGO Rad 2100, TEGO Rad 2200N, TEGO Rad 2250, TEGO Rad 2300, TEGO Rad 2500, 3M사의 FC-4430, FC-4432 등을 사용할 수 있다.

[0107] 자외선 차단제는 도막의 표면이 지속적인 자외선 노출에 의해 변색되거나 잘 부스러지는 것을 방지하기 위해 첨가되는 것으로서, 자외선을 차단하거나 흡수하는 역할을 수행한다. 상기 자외선 안정제는 작용기구에 따라 흡수제, 소광제(Quenchers), 힌더드 아민 광안정제(HALS, Hindered Amine Light Stabilizer)로 구분될 수 있으며, 예를 들면, 페닐 살리실레이트(Phenyl Salicylates, 흡수제), 벤조페논(Benzophenone, 흡수제), 벤조트리아졸(Benzotriazole, 흡수제), 니켈유도체(소광제), 라디칼 스캐빈저(Radical Scavenger) 등을 들 수 있다.

[0108] 상기 열 안정제로는 폴리페놀계, 포스파이트계 및 락톤계 열안정제는 사용할 수 있으며, 상기 자외선 안정제와 열안정제는 자외선 경화성에 영향이 없는 수준에서 적절히 함량으로 혼합하여 사용될 수 있다.

[0109] 상기 첨가제들은 전체 조성물 총 100중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부로 사용하는 것이 좋다.

[0111] <광학 필름>

[0112] 또한, 본 발명은 상기 하드코팅층 형성용 조성물로 형성된 하드코팅층을 구비하는 광학 필름을 제공한다.

- [0113] 본 발명의 광학 필름은 적어도 일면에 상기 조성물로 형성된 하드코팅층을 구비한 기재 필름을 포함한다.
- [0114] 기재 필름은 투명한 고분자 필름이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들면 트리아세틸 셀룰로오스, 아세틸 셀룰로오스부틸레이트, 에틸렌-아세트산비닐공중합체, 프로피오닐 셀룰로오스, 부티릴 셀룰로오스, 아세틸 프로피오닐 셀룰로오스, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴, 폴리이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트 등의 고분자로 형성된 필름일 수 있다. 이들 고분자는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0115] 기재 필름 중 코팅 후 밀착력 부여가 어려운 결정성 고분자 기재 필름, 엔지니어링 플라스틱 기재, 가수분해나 검화로 표면이 친수성으로 변한 고분자 기재 필름의 경우, 통상의 하드코팅층 형성용 조성물 사용시 밀착력 증대가 어렵거나, 이를 위해 기계적 물성이 저하되는 경우가 있다. 그러나, 전술한 본 발명의 하드코팅층 형성용 조성물은 이들 기재 필름에 대해서도 기계적 물성 저하 없이 우수한 밀착력을 구현할 수 있다.
- [0116] 기재 필름은 하드코팅층과의 밀착력 개선을 위해 플라즈마 처리, 코로나 처리 등의 표면 처리를 거친 것일 수 있다.
- [0117] 하드코팅층은 기재 필름 상에 하드코팅층 형성용 조성물을 도포하고 경화시켜 형성되는 것으로서, 도포는 슬릿 코팅법, 나이프 코팅법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 코팅법, 디스펜서 인쇄법, 노즐 코팅법, 모세관 코팅법 등의 공지된 방법이 사용 가능하다.
- [0118] 하드코팅층의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 5 내지 100 μm 일 수 있다. 두께가 상기 범위 내인 경우 우수한 경도 및 유연성을 나타내며, 킬링 현상을 방지할 수 있다.
- [0119] 본 발명의 광학 필름은 우수한 경도, 유연성 및 켈 특성을 가지므로 화상 표시 장치의 윈도우 필름에 유용하게 적용될 수 있다.

[0121] <화상 표시 장치>

- [0122] 또한, 본 발명은 상기 하드코팅 필름을 구비한 화상 표시 장치를 제공한다.
- [0123] 본 발명의 하드코팅 필름은 경도 및 유연성이 우수하여 상기 하드코팅 필름은 예를 들면, 화상 표시 장치의 최외면 윈도우 필름으로 사용될 수 있고, 특히, 플렉서블 화상 표시 장치에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0124] 화상 표시 장치는 통상의 액정 표시 장치, 전계 발광 표시 장치, 플라즈마 표시 장치, 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치일 수 있다.

[0126] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

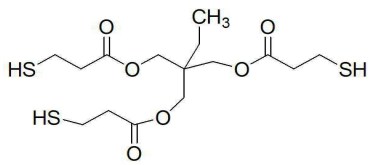
[0127] **제조예 - 중합성 성분**

표 1

구분 (중량부)	티올계 화합물		광중합성 화합물			
	종류	함량	우레탄계	옥시에틸렌계	기타	함량
제조예 1	A-1	30	B-1	B' -1	-	40/30/0
제조예 2	A-1	30	B-2	B' -1	-	40/30/0
제조예 3	A-1	20	B-1	B' -2	-	40/40/0
제조예 4	A-1	20	B-2	B' -2	-	40/40/0
제조예 5	A-1	20	B-1	B' -2	-	70/10/0
제조예 6	A-1	20	B-2	B' -2	-	70/10/0

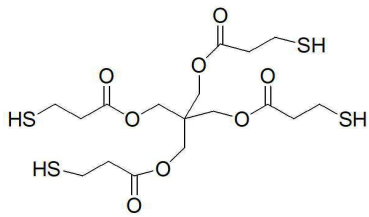
제조예 7	A-1	20	B-1/B-3	B' -2	-	10/50/20/0
제조예 8	A-1	20	B-2	B' -2	-	60/20/0
제조예 9	A-2	30	B-1	B' -1	-	40/30/0
제조예 10	A-2	8	B-1	B' -1	-	50/42/0
제조예 11	A-2	33	B-1	B' -1	-	37/30/0
제조예 12	A-2	40	B-1	B' -1	-	30/30/0
제조예 13	A-1	30	-	-	B''-1	0/0/70
제조예 14	A-1	30	-	-	B''-2	0/0/70
제조예 15	-	-	B-3	B' -1	-	50/50/0
제조예 16	-	-	-	B' -1	B''-3	0/50/50
제조예 17	-	-	B-2	B' -2	-	60/40/0
제조예 18	-	-	-	B' -1/B' -2	-	0/60/40
제조예 19	A-3	30	B-1	B' -1	-	40/30/0

[0129] A-1: Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMPP)



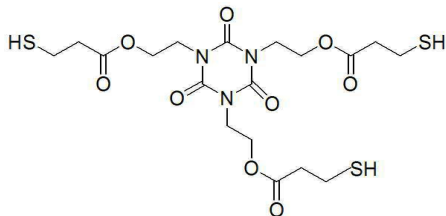
[0130]

[0131] A-2: Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)



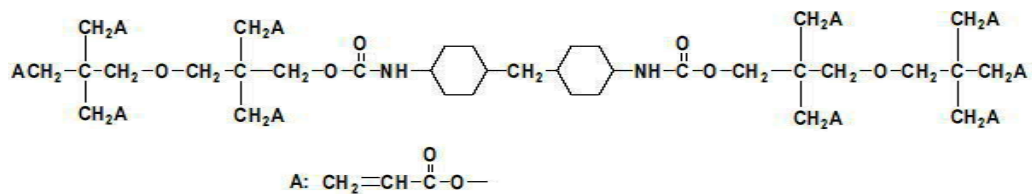
[0132]

[0133] A-3: Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl] isocyanurate



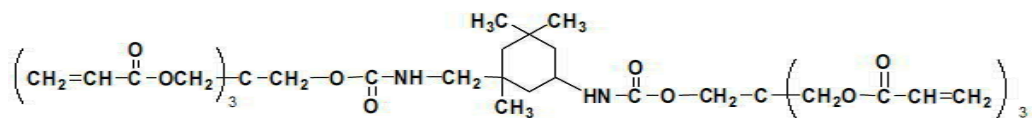
[0134]

[0135] B-1: 신아 T&C SOU-1700B



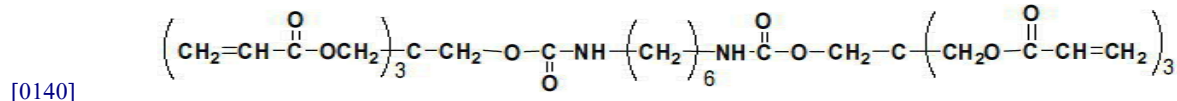
[0136]

[0137] B-2: 신아 T&C SOU-1290

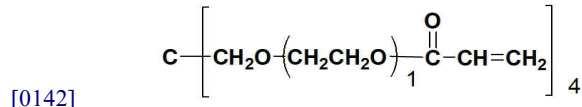


[0138]

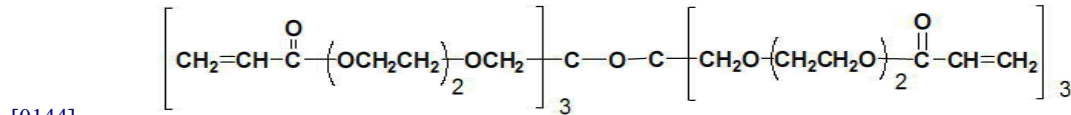
[0139] B-3: UA-306H (공영사)



[0141] B' -1: M4004 (미원스페살리티 케미칼)



[0143] B' -2: DPEA126(일본화약)

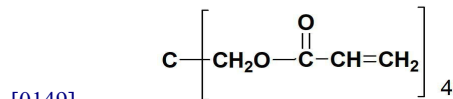


[0145] B"-1: M300 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (미원스페살리티 케미칼)

[0146] B"-2:M600 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (미원스페살리티 케미칼)

[0147] B"-3:

[0148] M-340(미원스페살리티 케미칼)



[0151] 실시에 및 비교예

[0152] 표 1에 성분 및 함량에 따른 중합성 성분(실시에 1 내지 14 (제조예 1 내지 14 사용), 비교예 1 내지 5 (제조예 15 내지 19 사용))의 혼합물 30중량부에 대하여, Nanopol 784(에보닉사, PGEMA 50% 희석된 20nm 실리카졸) 30 중량부, 광개시제 igacure 184(바스프사) 5중량부, 레벨링제 BYK-333 3중량부, 메틸에틸케톤 30중량부, 톨루엔 10중량부를 투입하여 하드코팅 형성용 조성물을 제조하였다.

[0154] 시험 방법

[0155] 실시에 및 비교예의 하드코팅 형성용 조성물을 바코터를 사용하여 80 μm 의 광학용 폴리이미드 필름(미쓰비시 가스케미칼, 100 μm , L-3430)에 도포하여 건조 후 두께가 20 μm 의 되도록 코팅하고 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 2분간 건조시킨 후, 고압 수은 램프를 사용하여 350mJ/cm²로 조사하여 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0157] (1) 연필경도

[0158] 연필경도 시험기(PHT, 한국 석보과학사)를 이용하여 500g 하중을 걸고 연필경도를 측정하였다. 연필은 미쓰비시 제품을 사용하고, 한 연필경도당 5회씩 실험을 수행하여, 스크래치가 1회 이하로 나타난 최대 연필 경도를 해당 하드코팅층의 연필경도로 나타내었다.

[0160] (2) 내찰상성

[0161] 스틸울테스트기(WT-LCM100, 한국 프로텍사)를 이용하여 1kg/(2cm \times 2cm)하에서 10회 왕복 운동시켜 내찰상성을 시험하였다.

[0162] 스틸울은 #0000을 사용하였다.

[0163] <평가 기준>

[0164] S: 스크래치가 0개

[0165] A: 스크래치가 1~10개

[0166] B: 스크래치가 11~20개

[0167] C: 스크래치가 21~30개

[0168] D: 스크래치가 31개 이상

[0170] (3) 밀착성

[0171] 필름의 도포된 면에 1mm 간격으로 가로 세로 각각 11개의 직선을 그어 100개의 정사각형을 만든 후, 테이프(CT-24, 일본 니치방사)을 이용하여 3회 박리 테스트를 진행하였다. 100개의 사각형 3개를 테스트하여 평균치를 기록하였다.

[0172] 밀착성은 다음과 같이 기록하였다.

[0173] 밀착성 = $n/100$

[0174] n : 전체 사각형 중 박리되지 않는 사각형 수

[0175] 100 : 전체 사각형의 개수

[0176] 따라서 하나도 박리되지 않았을 시 100/100으로 기록하였다.

[0178] (4) 쉼

[0179] A4 사이즈(29.7×21.0cm)의 정방형 형상으로 절단한 시료를 평탄한 글라스 판 위에, 필름의 도포된 면을 위로해서 두고, 4각의 유리판으로부터 떨어진 거리를 25℃, 50%RH에서 측정하여 평균값을 측정값으로 하였다.

[0181] (5) 만도렐

[0182] 코팅 필름의 유연성 및 크랙성을 평가하기 위하여 1cmx10cm의 크기로 절단된 코팅된 필름 시료를 각각의 지름(2φ~10 φ)의 쇠 막대에 위에 놓고 코팅층이 위로하여 손으로 꺾어 표면이 크랙이 생기지 않는 가장 작은 지름을 표시하였다.

표 2

[0184]

구분	연필경도	내찰상성	밀착성	쉼	만도렐
실시예 1	6H	S	100/100	2mm	3φ
실시예 2	6H	S	100/100	2mm	3φ
실시예 3	5H	S	100/100	2mm	3φ
실시예 4	6H	S	100/100	2mm	3φ
실시예 5	6H	A	100/100	5mm	3φ
실시예 6	5H	S	100/100	5mm	3φ
실시예 7	6H	S	100/100	3mm	3φ
실시예 8	5H	S	100/100	4mm	3φ
실시예 9	6H	A	100/100	4mm	3φ
실시예 10	4H	S	100/100	4mm	3φ
실시예 11	4H	S	100/100	3mm	3φ
실시예 12	2H	A	100/100	7mm	5φ
실시예 13	4H	A	97/100	6mm	4φ
실시예 14	4H	A	97/100	5mm	3φ

비교예 1	F	B	95/100	25mm	9 φ
비교예 2	F	B	94/100	28mm	10 φ
비교예 3	F	B	93/100	22mm	12 φ
비교예 4	F	B	95/100	20mm	11 φ
비교예 5	HB	B	95/100	21mm	12 φ

- [0186] 상기 표 2를 참고하면, 본 발명에 따른 하드코팅 형성용 조성물로 형성된 광학 필름들은 연필 경도와 유연성을 모두 우수한 범위 내로 구현함을 확인할 수 있었다.
- [0187] 한편, 본 발명의 티올계 화합물을 과량으로 사용한 실시예 12의 경우 경도가 약간 저하된 것을 확인할 수 있었다.
- [0188] 다만, 본 발명에 따른 티올계 화합물을 사용하지 않는 비교예들은 경도와 유연성을 동시에 확보하지 못하여, 플렉서블 디스플레이의 윈도우 기판 등에 적합하지 않은 것을 확인할 수 있었다.