

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 29일 (29.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/208785 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 5/18 (2006.01) *C09D 133/08* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *G02F 1/133* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006439
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 24일 (24.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 삼성전자 주식회사 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) [KR/KR]; 443-742 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). **디아이씨 가부시끼 가이샤 (DIC CORPORATION)** [JP/JP]; 174-8520 도쿄 이타바시구 사카시타 3 초메 35-58, Tokyo (JP).
- (72) 발명자: **최현석 (CHOI, Hyun-Seok)**; 431-742 경기도 안양시 동안구 귀인로 237, Gyeonggi-do (KR). **강영재 (KANG, Young Jae)**; 445-160 경기도 용인시 기흥구 금화로 82 번길 17 501 동 1703 호, Gyeonggi-do (KR). **이재준 (LEE, Jac Jun)**; 443-470 경기도 수원시 영통구 봉영로 1517 번길 30 235 동 1101 호, Gyeonggi-do (KR). **오타구로쓰네유키 (OTAGURO, Tsuneyuki)**; 290-8585 치바현 이치하라시 야와타-카이간도오리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바플랜트 내, Chiba (JP). **와키타마 사노리 (WAKITA, Masanori)**; 290-8585 치바현 이치하

라시 야와타-카이간도오리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바플랜트 내, Chiba (JP).

(74) 대리인: **팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM)**; 135-933 서울특별시 강남구 논현로 85길 70, 13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

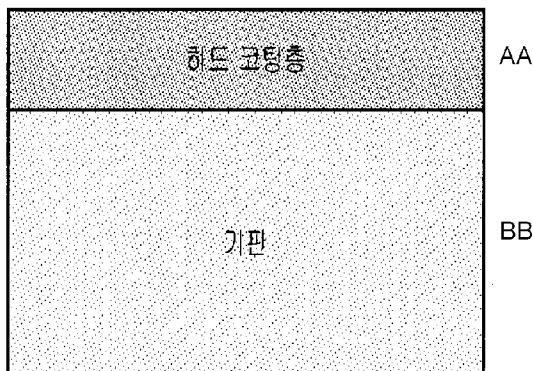
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HARD COATING FILM FOR DISPLAY DEVICE AND DISPLAY DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 표시 장치용 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 표시 장치

【도 1】



AA ... Hard coating layer
BB ... Substrate

(57) Abstract: Provided are a hard coating film for a display device and a display device comprising the same, the hard coating film comprising: a plastic substrate having an elastic modulus of 2.5 Gpa and a glass transition temperature of 150°C or higher; and a hard coating layer provided on at least one surface of the plastic substrate, wherein the plastic substrate has a thickness of 100 μm or less, and comprises: an active energy line curable resin composition containing (A) an acryl polymer including a hydroxyl group and a (meth)acryloyl group and having a weight average molecular weight (Mw) in the range of 3,000-100,000 and (B) an isocyanate compound; and, optionally, nano-sized inorganic particles dispersed in the resin composition, and wherein the hard coating film has a pencil strength of 4 H or higher, measured under a load of 1 kg according to ASTM D3363, and a curvature radius of 10 mm or less in view of flexibility. As for the hard coating film, the pencil strength measured under a load of 1 kg according to ASTM D3363 is 4 H or higher, and the curvature radius is 10 mm or less in view of flexibility.

(57) 요약서: 탄성율이

[다음 쪽 계속]

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

2.5 GPa, 유리 전이 온도가 150 도 이상인 플라스틱 기판; 및 상기 플라스틱 기판의 적어도 한 면에 제공되는 하드 코팅층을 포함하는 표시 장치용 하드코팅 필름으로서, 상기 플라스틱 기판은, 두께 100 μm 이하이고, 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 중량 평균 분자량 (Mw)이 3,000 내지 100,000 의 범위의 아크릴 중합체 (A) 와 이소시아네이트 화합물(B)를 함유하는 활성 에너지선 경화형 수지 조성물; 및 선택에 따라 상기 수지 조성물 내에 분산된 나노 크기의 무기 입자를 포함하고, 하드코팅 필름은, 하중 1kg 하에서 ASTM D3363 에 따라 측정된 연필경도가 4H 이상이고, 굴곡성이 곡률반경 10 mm 이하인 표시 장치용 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 표시 장치가 제공된다. 상기 하드코팅 필름은, 하중 1 kg 하에서 ASTM D3363 에 따라 측정된 연필 경도가 4H 이상이고, 굴곡성이 곡률 반경 10 mm 이하일 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

표시 장치용 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 표시 장치

5 【기술분야】

디스플레이에 이용할 수 있는, 투명성이 뛰어나고 경도가 높은 한편 뛰어난 굴곡성을 가지는 표시장치용 하드코팅 필름 및 이것을 가지는 표시장치에 관한 것이다.

10 【배경기술】

스마트 폰이나 태블릿 PC 등 휴대 단말기의 다양화에 따라, 표시장치의 고성능화, 고기능화가 요구되고 있고, 이에 관한 연구·개발이 활발하게 이루어지고 있다. 예를 들면, 박형, 경량의 굽힘(Bendable), 혹은 접힘 (foldable) 가능한 플렉시블한 표시 장치를 상용화 하기 위한 연구·개발이 진행되고 있다. 현재, 휴대용 표시 장치는, 액정층 등 표시 모듈을 보호하고, 동시에 표면의 상처방지의 목적으로 단단한 유리 기재를 사용하고 있다. 그러나, 유리 기재는 경도가 높지만, 외부의 충격에 의해 깨지기 쉽고, 파손이 일어나기 쉽다. 또 상기 플렉시블 표시 장치에 요구되는 굴곡성에 대하여 약하다는 등의 문제가 있었다. 이 때문에, 표시 장치에서 보호 윈도우(window)를 종래의 유리 기재를 경도가 높고, 또한 우수한 투명성, 굴곡성을 가지는 하드 코팅 필름으로 대체하는 시도가 이루어지고 있다.

그러나, 플라스틱 필름은 표시 장치의 보호 윈도우에서의 사용을 위해 요구되는 기계적 물성 (예컨대, 경도 및 굴곡성) 및 광학적 물성을 동시에 만족시키기는 대단히 어려우며, 플라스틱 필름 소재의 표시 장치 보호용 하드코팅 필름에 대한 개발이 지연되고 있다.

이러한 용도에 적용 가능한 하드 코팅 필름으로서, 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)기재에, 라디칼 중합성 화합물, 광개시제 및 무기미립자를 포함하는 하드 코팅층을 두께 5 내지 30 μm (A층), 다른 쪽의 면에 경화 수축에 의한 쉘을 상쇄할

목적으로서, 라디칼 중합성 화합물, 광개시제로 이루어지는 하드 코팅층을 두께 5 내지 30 μm (B층) 형성하되, 상기 A층과 상기 B층의 두께의 비가 2.0 내지 1.0 인 하드 코트 필름이 제안되어 있다 (일본 특개 2014-186210).

- 5 그러나, 상기의 다관능 아크릴레이트 모노머, 우레탄 아크릴레이트를 주성분으로 하는 조성물의 경우, 혹은 상기 TAC 또는 PET 기재에서는, 제조된 하드코트 필름의 연필경도는 비교적 높지만, 굴곡성의 측면에서는 상기 하드 코트 필름이 맨드렐 (Mandrel) 시험으로 몇 회 견딜 뿐이며, 실제 사용될 경우에 중요한 연속 접힘 내구성은 만족할 수 있는 것은
10 아니다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

- 일구현예에 따르면, 높은 표면경도, 투명성을 가지는 동시에, 굴곡성에도 우수한 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 디스플레이용 하드 코팅 필름 및 이를 가지는 표시 장치를
15 제공할 수 있다.

【기술적 해결방법】

- 20 본 발명자들은, 탄성율 2.5 GPa 이상 (예컨대, 3.5 GPa 이상), 유리 전이온도 150 도씨 이상(예컨대, 200 도씨 이상) 의 플라스틱 필름 기판의 적어도 한 쪽 면에, 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 중량 평균 분자량(M_w)이 3,000 내지 100,000 (예컨대, 3,000 내지 60,000)의 범위의 아크릴 중합체 (A)와, 이소시아네이트 화합물 (B)을 함유하는 활성 에너지선
25 경화형 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 막 두께 5 내지 60 μm 의 하드 코팅층 (경화 필름)을 가지는 하드 코팅 필름이 높은 표면경도, 투명성을 가지는 동시에, 굴곡성에도 우수하는 것 발견했다.

- 일구현예에서, 표시 장치용 하드코팅 필름은, 탄성율이 2.5 GPa, 유리 전이 온도가 150도 이상인 플라스틱 필름; 및 상기 플라스틱 기판의
30 적어도 한 면에 제공되는 하드 코팅층을 포함하되,

상기 플라스틱 기판은, 두께 100 μm 이하이고,

- 상기 하드 코팅층은, 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지고 중량
 평균 분자량 (M_w)이 3,000 내지 100,000의 범위의 아크릴 중합체 (A) 와
 이소시아네이트 화합물(B)를 함유하는 활성 에너지선 경화형 수지 조성물;
 5 및 선택에 따라 상기 활성 에너지선 경화형 수지 조성물 내에 분산된 나노
 크기의 무기입자를 포함하고,

상기 하드코팅 필름의 연필경도는, 하중 1kg 하에서 ASTM D3363에
 따라 측정하였을 때 4H이상이고, 상기 하드코팅 필름의 굴곡성은 곡률반경
 10 mm이하이다.

- 10 상기 플라스틱 기판은, 폴리이미드일 수 있다.

상기 플라스틱 기판은, 두께가 30 μm 내지 100 μm 일 수 있다.

상기 하드 코팅층은, 두께가 5 μm 내지 100 μm 일 수 있다.

상기 아크릴계 중합체 (A)는, 중량평균 분자량이 8,000 내지 60,000
 일 수 있다.

- 15 상기 아크릴계 중합체 (A)의 (메타)아크릴로일기 당량은 150 내지
 800 g/eq의 범위일 수 있다.

상기 아크릴계 중합체 (A)의 수산기가는 100 내지 800 mg KOH/g
 일 수 있다.

- 상기 아크릴계 중합체 (A)는, 글리시딜기와 (메타)아크릴로일기를
 20 가지는 화합물을 필수 성분으로서 중합시켜 얻은 아크릴 중합체 전구체에,
 카르복시기 및 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻은
 중합체일 수 있다.

- 상기 이소시아네이트 화합물(B)은 헥사메틸렌다이소시아네이트,
 헥사메틸렌다이소시아네이트의 뷰렛체, 헥사메틸렌다이소시아네이트의
 25 뉴레이트체, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 부가체(adduct), 또는
 헥사메틸렌다이소시아네이트의 알로파네이트체, 또는 이들의 조합을 포함할
 수 있다.

- 상기 활성 에너지선 경화형 조성물은, 아크릴 중합체(A)의 수산기와
 상기 이소시아네이트 화합물(B)의 이소시아네이트기의 배합 비율(몰 비율)이
 30 1/0.05 내지 1/1.40 범위인 것이 좋다. 특히 1/0.50 내지 1/1.20의 범위가

좋고, 1/0.5 내지 1/1.05의 범위가 더 좋다.

상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 상기 아크릴 중합체(A) 이외에 (메타)아크릴레이트 (C) 를 더 포함할 수 있다.

상기 하드 코팅층은, 동일 또는 상이한 조성을 가진 2 이상의 층들을 포함할 수 있다.

상기 나노크기의 무기입자는, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 티탄산 바륨, 삼산화안티몬, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

상기 하드 코팅 필름은, 하중 1 kg 하에서 ASTM D3363 에 따라 측정된 연필 경도가 7H 이상이고, 굴곡성이 곡률 반경 10 mm 이하일 수 있다.

상기 하드 코팅 필름은, 250um 이하의 총 두께를 가지고, 파장 380-780 nm 의 영역에서의 전광선 투과도가 80% 이상이고, 황색 지수가 5 이하이며, 헤이즈가 2% 이하일 수 있다.

다른 일구현예에서 다른 디스플레이 장치는, 표시 패널;

상기 표시 패널 상에 배치된 전술한 하드 코팅 필름; 및

상기 하드 코팅 필름의 적어도 한쪽 면에 도포되는 점착제층을 포함한다.

【유리한 효과】

일구현예에 의하면, 매우 높은 표면경도와 투명성을 가지는 동시에, 굴곡성을 가지는 표시 장치용 하드 코팅 필름을 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 일구현예에 따른 표시 장치용 하드 코팅 필름의 단면을 모식적으로 나타낸 것이다.

도 2는 다른 일구현예에 따른 표시 장치용 하드 코팅 필름의 단면을 모식적으로 나타낸 것이다.

도 3은 다른 일구현예에 따른 표시 장치용 하드 코팅 필름의 단면을 모식적으로 나타낸 것이다.

도 4는 일구현예에 따른 디스플레이 장치 (즉, 터치스크린 패널)의 모식적 단면도이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

일 구현예에서, 표시 장치용 하드 코팅 필름은, 탄성율이 2.5 GPa 이상, 예컨대, 3.0 GPa 이상이고 유리 전이 온도가 150도씨 이상인 플라스틱 기판; 및 상기 플라스틱 기판의 적어도 한 면에 제공되는 하드 코팅층을 포함한다.

상기 플라스틱 기판은, 두께 100 μm 이하이고,

상기 하드 코팅층은, 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지고 중량 평균 분자량 (Mw)이 3,000 내지 100,000의 범위의 아크릴 중합체 (A) 와 이소시아네이트 화합물(B)를 함유하는 활성 에너지선 경화형 수지 조성물; 및 선택에 따라 상기 경화성 수지 조성물 내에 분산된 나노 크기의 무기입자를 포함하고, 상기 하드 코팅 필름의 연필경도는, 하중 1kg 하에서 ASTM D3363에 따라 측정하였을 때 4H이상이고, 상기 하드 코팅 필름의 굴곡성은 곡률반경 10 mm이하이다.

상기 플라스틱 기판은, 탄성율 2.5 GPa 이상, 예를 들어, 3.0 GPa 이상, 또는 3.5 GPa 이상이며, 동시에 유리 전이온도 150도씨 이상 (예컨대, 250도씨 이상)의 플라스틱 기재일 수 있다. 전술한 조건을 만족하는 플라스틱 기재에 하드 코팅층을 배치했을 경우, 높은 연필 경도를 달성할 수 있다. 또, 상기 플라스틱 기재는 파장영역 380 내지 780 nm에서의 전광선 투과율이 80% 이상, 예를 들어 85%이상일 수 있고, Yellow Index가 5.0 이하, 예를 들어 4.0 이하, 또는 3.5 이하일 수 있으며, Haze는 2.0 이하, 예를 들어 1.5 이하일 수 있다. 이에 따라, 표시 장치로서 요구되는 광학특성을 나타낼 수 있다. 또, 상기 플라스틱 기판은, 폴리이미드 기재일 수 있다. 이에 의해, 상기 광학특성을 겸비하면서, 플렉시블 디스플레이 등에 요구되는 높은 굴곡성을 발현하는 것이 가능하게 된다. 상기 플라스틱 필름의 두께는 표시 재료 및 표시 장치의 박막화에 따라, 막 두께 100 μm 이하, 예를 들어, 5 μm 내지 80 μm 의 범위, 또는 10 μm 내지 60 μm 의

범위일 수 있다.

상기 Yellow Index의 값은 ASTM E313로 규정된 측정 방법을 따라 얻어지는 값이다.

상기 활성 에너지선 경화형 수지 조성물은, 중량 평균
5 분자량(Mw)이 3,000 내지 100,000의 범위의 아크릴중합체로서, 상기 중합체 구조 중에 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 아크릴 중합체(A)와, 이소시아네이트 화합물(B)을 함유하는 것을 특징으로 한다.

상기 아크릴 중합체(A)는, 그 중량 평균 분자량(Mw)이 3,000 내지
100,000의 범위일 수 있다. 상기 범위 내에서, 후술하는 이소시아네이트
10 화합물(B)와의 반응에서의 가교 밀도가 적당하며, 경화된 하드코팅층이 향상된 정도와 굴곡성을 나타낼 수 있다. 이들의 효과가 보다 우수하다는 관점 및 활성 에너지선 경화형 수지 조성물의 점도가 도포에 알맞은 것으로 조정하기 쉽다는 관점으로부터, 상기 중량 평균 분자량(Mw)은, 8,000 내지 60,000의 범위, 또는, 20,000 내지 40,000의 범위일 수 있다.

또한, 일구현예에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔 투과
15 크로마토그래피(GPC)을 이용하여, 하기의 조건에 의해 측정되는 값일 수 있다:

측정 장치; 토소 주식회사제 HLC-8220

컬럼; 토소 주식회사제 가드 컬럼HXL-H

20 + 토소 주식회사제 TSKgel G5000HXL

+ 토소 주식회사제 TSKgel G4000HXL

+ 토소 주식회사제 TSKgel G3000HXL

+ 토소 주식회사제 TSKgel G2000HXL

검출기; RI(시차 굴절계)

25 데이터 처리; 토소 주식 회사제 SC-8010

측정 조건: 컬럼 온도 40도

용매: 테트라하이드로푸란

유속: 1.0ml/분

표준; 폴리스틸렌

30 시료; 수지고형분 환산으로 0.4중량%의 테트라하이드로푸란 용액을

마이크로 필터로 여과한 것(100 μ l).

상기 아크릴 중합체(A)의 (메타)아크릴로일기의 당량은, 높은 표면경도를 가지면서도 굴곡성에도 우수한 경화 도막이 용이하게 얻어지는 점에서, 150g/eq 내지 800g/eq의 범위, 예를 들어, 200g/eq 내지 550g/eq의 범위, 또는 220g/eq 내지 320g/eq의 범위일 수 있다.

상기 아크릴 중합체(A)는, 예를 들면, 수산기, 글리시딜기, 카르복시기 등의 관능기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물(a-1)을 필수 성분으로서 중합시켜 얻어지는 아크릴 중합체(a)에, 상기 관능기와 반응할 수 있는 관능기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물(a-2)을 반응시켜서 아크릴 중합체의 측쇄에 (메타)아크릴로일기를 도입하는 동시에, 상기 반응에 의해 수산기를 발생시키는 방법, 혹은 아크릴 중합체(a)의 원료 화합물로서 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물을 필수 성분으로 하고, 이 수산기를 화합물(a-2)과 반응시킨 후의 아크릴 중합체(A) 안에 관능기로서 남겨두도록 설계하는 것에 의해서도 얻을 수 있다.

상기 화합물(a-1)이 관능기로서 글리시딜기를 갖는 경우에는, 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물의 단독중합체, 또는 상기 화합물과 (메타)아크릴산 에스테르와의 공중합체 (이하, 이들을 "전구체(1)"이라고 약기함)를 얻어, 전구체(1)과 (메타)아크릴로일기와 카르복시기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻어지는 중합체(A-1)를 들 수 있다. 여기에서, 전구체(1)의 원료가 되는 글리시딜기를 가지는 화합물로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 글리시딜, α -에틸(메타)아크릴산 글리시딜, α -n-프로필(메타)아크릴산 글리시딜, α -n-부틸(메타)아크릴산 글리시딜, (메타)아크릴산-3,4-에폭시 부틸, (메타)아크릴산-4,5-에폭시 펜틸, (메타)아크릴산-6,7-에폭시 펜틸, α -에틸(메타)아크릴산-6,7-에폭시 펜틸, β -메틸 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산-3,4-에폭시 시클로헥실, 락톤 변성(메타)아크릴산-3,4-에폭시 시클로헥실, 비닐시클로헥센옥사이드 등을 들 수 있다. 일구현예에서, 얻어지는 중합체(A)의 (메타)아크릴로일기의 당량을 전술한 범위로 조절하는 것이 용이하게 되는 점에서, (메타)아크릴산 글리시딜, α -에틸(메타)아크릴산 글리시딜, 및 α -n-프로필(메타)아크릴산 글리시딜을 이용할 수 있고, 예를 들어, (메타)아크릴산 글리시딜 또는

글리시딜(메타)아크릴레이트를 이용할 수 있다.

전구체(1)의 제조를 위해, 글리시딜기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물과 함께 중합할 수 있는 (메타)아크릴산 에스테르로서는, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산-n-부틸, (메타)아크릴산-t-부틸, (메타)아크릴산 헥실, (메타)아크릴산헵실, (메타)아크릴산 옥틸, (메타)아크릴산 노닐, (메타)아크릴산 데실, (메타)아크릴산 도데실, (메타)아크릴산 테트라 데실, (메타)아크릴산 헥사 데실, (메타)아크릴산 스테아릴, (메타)아크릴산 옥타 데실, (메타)아크릴산 도코실 등의 탄소수 1 내지 22의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르; (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산이소보로닐, (메타)아크릴산 디시클로펜타닐, (메타)아크릴산 디시클로펜테닐 옥시에틸 등의 지환식의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르; (메타)아크릴산 벤조일옥시에틸, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산 페닐 에틸, (메타)아크릴산 페녹시 에틸, (메타)아크릴산 페녹시 디에틸렌글리콜, (메타)아크릴산 2-히드록시-3-페녹시 프로필 등의 방향환을 가지는 (메타)아크릴산 에스테르; (메타)아크릴산 히드록시 에틸; (메타)아크릴산 히드록시프로필, (메타)아크릴산 히드록시 부틸, (메타)아크릴산 글리세롤; 락톤 변성(메타)아크릴산 히드록시 에틸, (메타)아크릴산 폴리에틸렌글리콜, (메타)아크릴산 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌 글리콜기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 등의 히드록시 알킬기를 가지는 아크릴산 에스테르 등을 수 있고, 단독으로 또는 2종 이상을 병용 할 수도 있다.

일구현예에서, 얻어지는 중합체(A-1)의 (메타)아크릴로일기의 당량을 상기 소망하는 범위로 조절하는 것이 용이하게 되고, 또한 얻어지는 경화 필름 (즉, 하드코팅층)이 고경도이면서도 굴곡성에도 우수한 필름이 용이하게 얻어지는 관점에서, 탄소수 1 내지 22의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르, 및 지환식의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르가 바람직하고, 그 중에서도, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산-n-부틸, 및 (메타)아크릴산-t-부틸을 이용할 수 있다.

상기 구현예에서, 얻어지는 아크릴 중합체(A-1)의 (메타)아크릴로일기의 당량을 소망하는 범위로 용이하게 조정할 수 있고, 비교적 높은 표면경도와 우수한 굴곡성을 가지며, 경화시의 내결성에도 우수한 경화 도막 (예컨대, 하드코팅층)이 얻어질 수 있다는 점에서, 공중합 시킬 때의 양자의 질량비 [글리시딜기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물] : [(메타)아크릴산 에스테르] 는, 15/85 내지 95/5의 범위로 되는 비율로, 예를 들면, 30/70 내지 90/10의 범위로 되는 비율로 이용할 수 있다. 또한, 경시 안정성에 우수한 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 얻을 수 있다는 면에서, [글리시딜기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물] : [(메타)아크릴산 에스테르] 의 질량비는, 60/40 내지 90/10의 범위일 수 있으며, 예를 들어, 80/20 내지 90/10의 범위일 수 있다.

상기 전구체(1)은, 상기 글리시딜기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물로부터 유래된 에폭시기를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 상기 전구체(1)의 에폭시 당량은, 최종적으로 얻어지는 아크릴 중합체(A-1)의 아크릴로일 당량 및 수산기 당량을 150 내지 800 g/eq의 범위로 조절하는 것이 용이하게 된다는 점에서, 145 내지 900 g/eq의 범위, 예를 들어, 150 내지 500 g/eq의 범위, 150 내지 250 g/eq의 범위, 또는 150 내지 180 g/eq의 범위일 수 있다.

상기 전구체(1)은, 예를 들면, 중합 개시제의 존재 하에서, 60도 내지 150도의 온도 영역에서 상기 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물을 단독으로, 또는 상기 화합물과 (메타)아크릴산 에스테르를 병용하여 부가 중합 하여 제조할 수 있다. 상기 전구체(1)이 공중합체인 경우, 상기 전구체 (1)은 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 또는 그래프트 공중합체 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 중합 방법은, 피상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등을 이용할 수 있다. 일 구현예에서, 전구체(1)의 제조와, 이에 이어지는 상기 전구체(1)과 (메타)아크릴로일기와 카르복시기를 가지는 화합물간의 반응을 연속적으로 행하는 것이 가능하게 된다는 점에서, 상기 중합 방법은 용액 중합법일 수 있다.

상기 전구체(1)의 제조를 용액 중합법으로 행할 때 이용하는 용매는, 얻어지는 아크릴 중합체 (A-1)의 용해성이 우수한 점으로부터,

메틸에틸케톤 또는 메틸이소프로필케톤 등의 케톤 용제일 수 있다.

여기서, 전구체 (1)의 제조에 이용되는 중합 개시제는, 예를 들어, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물; 5 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트(t-butylperoxypivalate), t-부틸퍼옥시에틸헥사놀레이트, 1,1'-비스-(t-부틸퍼옥시) 시클로헥산, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사놀레이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사놀레이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사놀레이트 등의 유기 과산화물 및 과산화수소 등을 들 수 있다.

10 촉매로서 과산화물을 이용하는 경우에는, 과산화물을 환원제와 함께 이용하여 래독스형 개시제로서 이용할 수 있다.

상기 전구체(1)의 제조를 용액 중합법으로 행할 때에 이용하는 용매는, 반응 온도를 감안하면, 비점이 80도 이상인 것일 수 있다. 상기 용매의 예는, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필 케톤, 메틸칠이소프로필케톤, 15 메틸-n-부틸 케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸-n-아밀 케톤, 메틸-n-헥실 케톤, 디에틸 케톤, 에틸-n-부틸 케톤, 디-n-프로필 케톤, 디이소부틸케톤, 사이클로 헥사논, 홀론 등의 케톤 용매; n-부틸에테르, 디이소아밀에테르, 디옥산 등의 에테르 용매; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 20 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 25 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜 에테르 용제; 아세트산-n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산-n-부틸, 아세트산-n-아밀, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 30

에틸렌글리콜, 모노에틸에테르아세테이트,
 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트,
 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트
 5 등의 에스테르 용매; 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올,
 디아세톤알코올, 3-메톡시-1-프로판올, 3-메톡시-1-부탄올, 3-메틸-3-
 메톡시부탄올 등의 알코올 용매; 톨루엔, 크시렌, 솔베소100, 솔베소150,
 스와졸1800, 스와졸(swasol)310, 아이소파(Isopar)E, 아이소파G, 엑손
 나프타5호, 엑손 나프타6호 등의 탄화수소용매 등을 들 수 있다. 이들은
 10 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

일구현예에서, 얻어지는 전구체(1)의 용해성에 우수한 점과,
 이소시아네이트 화합물(B)와의 반응성이 없는 점에서, 상기 용매는,
 메틸에틸케톤이나 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 용매, 아세트산-n-프로필,
 아세트산 이소프로필, 아세트-n-부틸 등의 에스테르 용매, 또는 이들의
 15 조합일 수 있다.

이렇게 해서 얻어지는 전구체(1)은, 이어서, 카르복시기와
 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물과 반응하여 아크릴 중합체(A-1)을
 제공할 수 있다. 비제한적인 일구현예에서 상기 반응 방법은, 전구체(1)을
 용액 중합법으로 중합하고, 그 반응계에 카르복시기와 (메타)아크릴로일기를
 20 가지는 화합물을 더하여, 60도씨 내지 150도씨의 온도 범위에서,
 트리페닐포스핀 등의 촉매를 적절하게 이용하는 것을 포함할 수 있으나
 이에 제한되지 않는다. 아크릴 중합체 (A-1)의 (메타)아크릴로일기의 당량은
 150 내지 800 g/eq의 범위일 수 있으며, 이것은, 상기 전구체(1)과, 상기
 카르복시기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물과의 반응비율에 의해
 25 조절 할 수 있다. 일구현예에서, 상기 전구체(1)이 가지는 에폭시기 1몰에
 대하여, 카르복시기가 0.8 내지 1.2몰의 범위가 되도록 반응시킴으로써,
 얻어지는 아크릴 중합체 (A-1)의 (메타)아크릴로일 당량을 전술한 소망하는
 범위로 용이하게 조정할 수 있다.

여기에서 이용하는 카르복시기와 (메타)아크릴로일기를 가지는
 30 화합물은, 예를 들면, (메타)아크릴산, (아크릴로일옥시)아세트산, 아크릴산

2-카르복시에틸, 아크릴산 3-카르복시프로필, 숙신산 1- [2-
 (아크릴로일옥시)에틸], 프탈산 1- (2-아크릴로일옥시에틸),
 헥사하이드로프탈산수소2- (아크릴로일옥시)에틸 및 이들의 락톤 변성물
 등의 불포화 모노 카르본산; 말레인산 등의 불포화 디카르본산; 무수 숙신산
 5 또는 무수 말레인산 등의 산무수물과, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 등의
 수산기함유 다관능(메타)아크릴레이트모노머를 반응시켜 얻어지는
 카르복시기함유 다관능(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은
 단독으로 이용할 수도 있고, 2 종류 이상을 병용할 수도 있다. 이들
 중에서도, 얻어지는 아크릴 중합체 (A-1)의 (메타)아크릴로일기의 당량을
 10 전기한 바람직한 범위로 조절하는 것이 용이하게 된다는 점에서,
 (메타)아크릴산, (아크릴로일옥시)아세트산, 아크릴산 2-카르복시에틸,
 아크릴산 3-카르복시 프로필이 바람직하고, (메타)아크릴산이 특히
 바람직하다.

이렇게 하여 얻어지는 아크릴 중합체(A-1)은, 그 분자 구조 중에
 15 에폭시기와 카르복시기의 반응으로 생긴 수산기를 가진다.

상기 활성 에너지선 경화형 수지 조성물은, 이소시아네이트
 화합물(B)을 포함할 수 있다. 특정 이론에 구속되려 함은 아니지만, 상기
 활성 에너지선 경화형 수지 조성물이 이소시아네이트 화합물을 포함하는
 경우, 상기 아크릴 중합체(A) 중의 수산기와, 이소시아네이트 화합물(B)
 20 중의 이소시아네이트기간의 반응에 의해 가교점의 개수가 증가할 수 있는데,
 이는 최종 하드 코팅 필름 (예컨대, 하드 코팅층) 의 표면경도를 높임과
 동시에, 하드코팅층에 강인성에 우수한 우레탄 결합을 도입시킴으로써 최종
 하드코팅 필름의 굴곡성을 향상시킬 수 있는 것으로 생각된다. 따라서,
 이소시아네이트 화합물(B)로서는, 이소시아네이트기를 가지는 임의의
 25 화합물을 사용할 수 있으며 그 종류가 특별히 한정되지는 않는다.
 일구현예에서, 가교 밀도를 더 높일 수 있는 관점에서는, 하나의 분자 중에
 이소시아네이트기, 및 아크릴로일기로부터 선택되는 2개 이상의 관능기를
 가지는 화합물인 것이 바람직하다.

상기 이소시아네이트 화합물(B)의 예는, 헥사메틸렌다이소시아네이트,
 30 2,2,4-트리메틸헥산다이소시아네이트, 2,4,4-

- 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트메틸에스테르,
리신트리이소시아네이트, m-크실릴렌다이소시아네이트, a, a, a',a'-
테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)나프탈렌,
메시틸렌트리이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)설파이드,
5 비스(이소시아나토메틸)설파이드, 비스(이소시아나토메틸)디설파이드,
비스(이소시아나토메틸)디설파이드, 비스(이소시아나토메틸티오)메탄,
비스(이소시아나토메틸티오)메탄, 비스(이소시아나토메틸티오)에탄,
비스(이소시아나토메틸티오)에탄, 2-아크릴로일옥시에틸
이소시아네이트(상품명:쇼와전공주식회사제 「카렌즈 AOI」 등), 2-
10 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트(상품명:쇼와전공주식회사제 「카렌즈
MOI」 등), 1,1-
비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트(상품명:쇼와전공주식회사제
「카렌즈 BEI」 등) 등의 지방족 폴리이소시아네이트 화합물;
이소포론다이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)시클로헥산,
15 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트,
메틸시클로헥산다이소시아네이트, 디시클로헥실디메틸메탄이소시아네이트,
2,5-비스(이소시아나토메틸)비시클로- [2.2.1]-헵탄, 2,6-
비스(이소시아나토메틸)비시클로- [2.2.1]-헵탄, 3,8-
비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸, 3,9-
20 비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸, 4,8-
비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸, 4,9-
비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸 등의 지방환족 폴리 이소시아네이트
화합물; 디페닐설파이드-4,4-다이소시아네이트 등의 방향족
폴리이소시아네이트 화합물; 2,5-다이소시아나토티오펜, 2,5-
25 비스(이소시아나토메틸)티오펜, 2,5-다이소시아나토테트라히드로티오펜, 2,5-
비스(이소시아나토메틸)테트라히드로티오펜, 3,4-
비스(이소시아나토메틸)테트라히드로티오펜, 2,5-다이소시아나토-1,4-디티안,
2,5-비스(이소시아나토메틸)-1,4-디티안, 4,5-다이소시아나토-1,3-디티올란,
4,5-비스(이소시아나토메틸)-1,3-디티올란 등의 복소환 폴리이소시아네이트
30 화합물, 및 전술한 이소시아네이트 화합물의 유도체 (예컨대, 뷰렛체,

이소시아뉴레이트체, 알로파네이트체, 폴리올 부가물(polyol adduct), 및 블록이소시아네이트 등)을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

- 일구현예에서, 얻어지는 도막(예컨대, 하드 코팅층)의 우수한 가공성, 투명성 손상없음, 황변현상 억제와 관련하여, 5
 5 투명성 손상없음, 황변현상 억제의 관점으로부터, 헥사메틸렌이소시아네이트, 헥사메틸렌이소시아네이트의 뷰렛체, 헥사메틸렌 이소시아네이트의 뉴레이트체를 이용할 수 있다.

- 또, 본 발명에서는, 도료로서의 점도의 조제가 용이하고, 경화성이 양호하다는 관점, 및 얻어지는 도막의 표면경도가 높아지는 관점으로부터, 10
 10 상기 활성 에너지선 경화형 조성물은, 상기 아크릴 중합체(A) 이외의 (메타)아크릴레이트(C)를 더 포함할 수 있다.

상기 (메타)아크릴레이트 (C)의 종류는 특별히 제한되지 않으며 예를 들면, 각종 (메타)아크릴레이트 단량체 등을 사용할 수 있다.

- 상기 (메타)아크릴레이트 단량체 (C)의 예는, 2-
 15 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, N-비닐 피롤리돈, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 2-
 20 에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 세틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-에톡시
 에틸(메타)아크릴레이트, 3-메톡시 부틸(메타)아크릴레이트,
 25 에틸카르비톨(메타)아크릴레이트, 인산(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산(메타)아크릴레이트, 페녹시(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 페녹시(메타)아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드 변성 페녹시(메타)아크릴레이트, 노닐 페놀(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 노닐 페놀(메타)아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드 변성 노닐
 30 페놀(메타)아크릴레이트, 메톡시 디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,

- 메톡시폴리틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 메톡시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2- (메타)아크릴로일옥시에틸-2-
 히드록시프로필프탈레이트, 2-히드록시-3-페녹시 프로필(메타)아크릴레이트,
 2- (메타)아크릴로일옥시에틸 히드로젤 프탈레이트, 2-
 5 (메타)아크릴로일옥시프로필하이드로젠프탈레이트, 2- (메타)아크릴로일옥시
 프로필헥산히드로하이드로젠프탈레이트, 2- (메타)아크릴로일옥시
 프로필테트라히드로하이드로젠프탈레이트,
 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 트리플루오로 에틸(메타)아크릴레이트,
 테트라 플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 헥사플루오로
 10 프로필(메타)아크릴레이트, 옥타 플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 옥타
 플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 아다만틸 모노(메타)아크릴레이트등의
 모노(메타)아크릴레이트;
 부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 헥산디올 디(메타)아크릴레이트,
 에톡시화 헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 프로폭시화 헥산디올
 15 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,
 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜
 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에톡시화
 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 히드록시 피발린산 네오펜틸글리콜
 디(메타)아크릴레이트등의 디(메타)아크릴레이트;
 20 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화
 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 프로폭시화 트리메틸롤프로판
 트리(메타)아크릴레이트, 트리스2-
 히드록시에틸이소니아이드트리(메타)아크릴레이트,
 글리세린트리(메타)아크릴레이트 등의 트리(메타)아크릴레이트;
 25 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨
 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판
 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트,
 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판
 30 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트,

디트리에틸프로판헥사(메타)아크릴레이트 등의 4관능이상의 (메타)아크릴레이트; 및 전술한 각종 다관능(메타)아크릴레이트의 일부를 알킬기로 치환한 (메타)아크릴레이트 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

상기 (메타)아크릴레이트 화합물(C)은 각각 단독으로 이용할 수도
 5 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 일구현예에서, 더 높은 정도의 하드코팅층을 얻을 수 있다는 점으로부터, 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 다관능(메타)아크릴레이트가 바람직하다. 상기 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 다관능(메타)아크릴레이트의 예는, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트,
 10 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트,
 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 및
 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트를 포함한다.

상기 활성 에너지선 경화형 조성물에서, 상기 아크릴 중합체(A), 상기 이소시아네이트 화합물(B), 및 필요에 따라 병용되는 상기
 15 (메타)아크릴레이트(C)의 함량 비율은 특별히 제한되지 않으며, 소망하는 하드 코팅층의 경도 및 굴곡성, 그리고 투명성 또는 내상성 등을 감안하여 적절하게 설정할 수 있다. 일구현예에서, 표면경도가 특별히 높고, 동시에 굴곡성도 양호한 하드코팅층을 용이하게 얻을 수 있다는 관점에서, 상기 아크릴 중합체(A)의 수산기와 상기 이소시아네이트 화합물(B)의
 20 이소시아네이트기의 배합 비율(몰 비율) 으로는 1/0.05 내지 1/1.40 범위인 것이 좋다. 특히 1/0.50 내지 1/1.20의 범위가 좋고, 1/0.5 내지 1/1.05의 범위가 더 좋다. 아크릴 중합체(A)와 (메타)아크릴레이트(C)과의 질량비 (A)/(C) 는, 10/90 내지 90/10의 범위인 것이 좋다. 특히 50/50 내지 90/10의 범위인 것이 좋다.

25 전술한 활성 에너지선 경화형 조성물은, 하드코팅층 또는 최종 하드코팅 필름의 표면경도를 높이거나, 그 밖의 성능, 예를 들면, 안티 블록킹성 등을 부여하기 위해, 선택에 따라 무기미립자(D)을 더 포함할 수 있다.

상기 무기미립자(D)의 배합 비율은, 소망하는 성능에 따라 적절하게
 30 설정할 수 있다. 일구현예에서, 하드 코팅층 또는 최종 하드 코팅 필름이

향상된 경도 및/또는 비교적 높은 투명성을 가지도록 하기 위해, 활성 에너지선 경화형 수지 조성물 중의 비휘발성분 100질량부에 대하여 무기미립자(D)를 30 내지 100질량부의 범위로 함유할 수 있다. 여기서, 비휘발성 성분은 유기 용매를 제외한 아크릴 중합체(A), 이소시아네이트 화합물(B) 및 기타의 중합성 화합물을 포함한다. 상기 무기미립자(D)의 함유량이 30질량부 이상인 경우, 경화시의 도막경도 및 내찰상성 개선 효과가 현저할 수 있다. 또, 상기 무기미립자(D)의 함유량이 90 질량부 이하인 경우, 활성 에너지선 경화형 수지 조성물의 보존 안정성 또는 투명성이 양호한 것으로 된다. 일구현예에서, 수지 조성물이 보존 안정성에 우수하고, 동시에 높은 표면경도와 투명성, 내컬성을 겸비하는 경화 도막이 얻어지는 점에서, 상기 조성물 중의 비휘발 성분 100질량부에 대하여, 무기미립자(D)를 40 내지 80 질량부의 범위로 함유할 수 있다.

일구현예에서, 상기 무기미립자(D)의 평균 입경은, 조성물 중에 분산하고 있는 상태로, 동적 광 산란법으로 측정하였을 때에, 95 내지 250nm의 범위일 수 있다. 이러한 범위에서, 하드코팅층 또는 최종 하드 코팅 필름의 표면경도와 투명성과의 밸런스가 우수할 수 있다. 예를 들어, 무기미립자(D)의 평균 입경이 95nm이상인 경우, 얻어지는 하드 코팅층 (또는 최종 하드코팅 필름)의 표면경도가 한층 높아질 수 있다. 예를 들어, 무기미립자(D)의 평균 입경이 250nm이하일 경우, 얻어지는 하드 코팅층 (또는 최종 하드코팅 필름)는 향상된 투명성을 나타낼 수 있다. 일구현예에서, 얻어지는 하드코팅층이 더 향상된 수준의 경도와 투명성을 동시에 나타낼 수 있는 점에서, 평균 입경이 100 내지 130 nm의 범위일 수 있다.

본 명세서에서, 상기 무기미립자(D)의 동적 광 산란법에 의한 평균 입경은, 「ISO 13321」에 준거하여 측정되고, 큐물런트법 (Cumulant method)에 의해 산출된다. 예를 들어, 상기 무기미립자(D)의 동적 광 산란법에 의한 평균 입경은 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 메틸이소부틸케톤(이하, MIBK)으로 희석하여, 농도 1.0%의 MIBK용액을 얻고, 이 MIBK 용액을 이용하여, 입자직경 측정장치(예를 들어, 오오츠카전자 주식회사 제조의 ELSZ-2 제품)로 측정되는 값이다.

상기 무기미립자(D)은, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 티탄산바륨, 삼산화안티몬, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 일구현예에서, 상기 무기미립자(D)는, 입수가 용이하며 취급이 간편하다는
 5 점에서, 실리카 미립자일 수 있다. 상기 실리카 미립자는, 예를 들면, 습식 실리카 및 건식 실리카를 들 수 있다. 상기 습식 실리카는, 예를 들면, 규산 나트륨을 무기산과 반응시켜 얻어지는 소위 침강법 실리카 또는 겔법 실리카를 들 수 있다. 일 구현예에서, 상기 실리카는, 습식 실리카일 수 있으며, 그 건조 상태에서의 평균 입경이 95nm 내지 250nm의 범위일 수
 10 있다. 이러한 범위 내에서, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물 중에 분산하는 상기 무기미립자의 평균 입경을 상기 바람직한 값으로 조절하는 것이 용이하게 된다는 점에서 바람직하다.

일구현예에서, 상기 실리카 미립자는, 보다 표면경도가 높은 경화 도막이 얻어지는 점에서, 건식 실리카 미립자일 수 있다.

15 일구현예에서, 상기 무기미립자(D)은, 상기 각종 무기미립자에 실란 커플링제를 이용하여, 상기 무기미립자의 표면에 반응성 관능기를 도입한 것일 수 있다. 무기미립자(D)의 표면에 반응성 관능기를 도입함으로써, 상기 아크릴 중합체(A), 그 밖의 (메타)아크릴레이트(C) 등의 유기성분과의
 20 혼화성이 높아질 수 있고, 분산 안정성, 보존 안정성이 향상될 수 있다.

25 실란 커플링제는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 일구현예에서, 실란 커플링제는, 유기성분과의 혼화성에 우수하고, 표면경도가 높게 투명성에도 우수한 경화 도막이 얻어지는 점에서, (메타)아크릴록시계의 실란 커플링제일 수 있고, 예를 들어, 3-아크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 또는
 30 이들의 조합일 수 있다.

상기 활성 에너지선 경화형 수지 조성물은, 광중합개시제를 더 함유할 수 있다. 상기 광중합 개시제의 예는, 벤조 페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4,4'-비스디메틸아민벤조페논 등 각종 벤조 페논; 크산톤, 티옥산톤, 2-메틸티오 크산톤, 2-클로로 티옥산톤, 등 각종 아실로인 에테르;
 35 벤질, 디아세틸등의 α -디 케톤류; 테트라메틸티우람디설파이드, p-트리

디설파이드등의 설파이드류;

- 4- 디메틸아민안식향산, 4- 디메틸아민안식향산에틸 등 각종 벤조산;
 3,3'-카르보닐-비스(7-디에틸 아미노)쿠마린, 1-히드록시
 시클로헥실페닐케톤, 2,2'-디메톡시-1,2-디페닐 에탄-1-온, 2-메틸-1-
 5 [4- (메틸티오)페닐] -2-몰포리노 프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-
 1- (4-몰포리노 페닐)-부탄-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온,
 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-
 트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 1- [4- (2-히드록시에톡시)페닐] -
 2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 1- (4-이소프로필 페닐)-2-히드록시-
 10 2-메틸 프로판-1-온, 1- (4-도데실 페닐)-2-히드록시-2-메틸 프로판-1-온,
 4-벤조일-4'-메틸디메틸설파이드, 2,2'-디에톡시 아세토페논,
 벤질디메틸케탈, 벤질-β-메톡시에틸 아세탈, o-벤조일 벤조산 메틸, 비스
 (4- 디메틸 아미노페닐)케톤, p-디메틸아미노 아세토페논, α, α-디클로로-4-
 페녹시 아세토페논, 펜틸-4- 디메틸 아미노벤조에이트, 2- (o-클로로페닐)-
 15 4,5-디페닐이미다졸릴2량체, 2,4-비스-트리클로로메틸-6- [디-
 (에톡시카르보닐메틸)아미노]페닐-S-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-
 (4-에톡시)페닐-S-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6- (3-브로모-4-
 에톡시)페닐-S-트리아진 안트라퀴논, 2-t-부틸 안트라퀴논, 2-아밀
 안트라퀴논, β-클로르 안트라퀴논 등을 들 수 있다. 상기 광중합 개시제는,
 20 각각 단독으로 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다.

- 일구현예에서, 상기 광중합개시제는, 1-히드록시 시클로헥실페닐케톤,
 2-히드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온, 1- [4- (2-히드록시
 에톡시)페닐] -2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 티옥산톤 및 티옥산톤
 유도체, 2,2'-디메톡시-1,2-디페닐 에탄-1-온, 2,4,6-
 25 트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-
 트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 2-메틸-1- [4- (메틸티오)페닐]-2-
 몰포리노-1-프로판올, 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1- (4-몰포리노 페닐)-
 부탄-1-온의 군에서 선택되는 1종이상일 수 있다. 이러한 광중합 개시제를
 포함하는 경우, 상기 활성 에너지선 경화형 조성물은, 보다 광범위한 파장의
 30 광에 대하여 활성을 나타낼 수 있고/있거나, 향상된 경화성을 나타낼 수

있다.

상기 광중합개시제의 시판품의 예는, 치바스페셜티케미칼(Ciba Specialty Chemicals)사제 「일가큐어(IRGACURE)-184」, 「일가큐어-149」, 「일가큐어-261」, 「일가큐어-369」, 「일가큐어-500」, 「일가큐어-651」, 「일가큐어-754」, 「일가큐어-784」, 「일가큐어-819」, 「일가큐어-907」, 「일가큐어-1116」, 「일가큐어-1664」, 「일가큐어-1700」, 「일가큐어-1800」, 「일가큐어-1850」, 「일가큐어-2959」, 「일가큐어-4043」, 「다로큐어(DAROCUR)-1173」; 비에이에스에프(BASF)사제 「루시린(Lucirin)TPO」; 니혼화학주식회사제 「카야큐어(KAYACURE)-DETX」, 「카야큐어-MBP」, 「카야큐어-DMBI」, 「카야큐어-EPA」, 「카야큐어-OA」; 스투우파케미칼(Sutoufa Chemical)사제 「바이큐어-10」, 「바이큐어-55」; 아쿠조(Akzo)사제 「트리고날(trigona) P1」; 산도즈(Sandoz)사제 「산도레이(SANDORAY)1000」; 아프존(APJOHN)사제 「디프(DEAP)」; 와드 브렌킨숍(Ward Blenkinsop)사제 크온타큐어(Quantacure) -PDO」, 「크온타큐어-ITX」, 크온타큐어 -EPD」 등을 들 수 있다.

상기 광중합개시제는 광중합개시제로서의 기능을 충분히 발휘할 수 있는 양이며, 동시에 결정의 석출이나 필름 물성의 열화가 생기지 않는 범위의 양으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 광중합 개시제의 양은, 수지 조성물 100 질량부에 대하여 0.05 내지 20질량부의 범위, 예를 들어, 0.1 내지 10질량부의 범위일 수 있다.

일구현예에서, 상기 활성 에너지선 경화형 수지 조성물은, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 실리콘계 첨가제, 유기 비즈, 플루오르계 첨가제, 리올로지 컨트롤제, 탈포제, 이형제, 대전 방지제, 방습제, 착색제, 유기용제, 무기 필러 등의 첨가제를 더 함유할 수 있다.

일구현예에서, 상기 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 경화시켜 하드 코팅층을 형성할 때에 조사하는 활성 에너지 선은, 예를 들면, 자외선이나 전자선을 들 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 자외선에 의해 경화시킬 경우에는, 광원으로서는 크세논 램프, 고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, LED 램프를 가지는 자외선 조사 장치가 사용되고, 필요에 따라 광량,

광원의 배치 등이 조정된다. 고압 수은등을 사용할 경우에는, 통상 200 내지 5000 mW/cm²의 범위인 광량을 가진 램프 1등에 대하여 반송 속도 2 내지 50 m/분의 범위에서 경화시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 전자선에 의해 경화시킬 경우에는, 통상 10 내지 300kV의 범위인 가속 전압을 가지는 전자선가속 장치에서, 반송 속도 5 내지 50 m/분의 범위로 경화시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

상기 활성화 에너지선에 의한 경화 후, 아크릴 중합체(A)가 갖는 수산기와 이소시아네이트 화합물(B)의 반응을 촉진 및 완결하기 위하여 얻어진 하드 코팅 필름의 가열 처리를 실시하는 것도 가능하다. 가열 온도는 광학 특성을 해치지 않는 범위에서 적절히 설정되고 50 내지 250℃ 혹은 70 내지 200℃, 또는 80 내지 160℃이 바람직하다.

상기 활성화 에너지선 경화형 조성물은, 전술한 플라스틱 기재 상에 적절한 방법으로(예를 들면, 딥코팅법, 스핀코팅법, 스프레이 코팅법, 바(Bar) 코팅법을 사용하여) 코팅 한 후, UV광에 노출시켜 경화 생성물을 포함한 하드 코팅층을 형성할 수 있다. 하드 코팅층의 두께는 적절하게 선택할 수 있다.

일 구현예에서 표시 장치용 하드코팅 필름은 플라스틱 기판 및 상기 플라스틱 기판의 적어도 한 면에 제공되는 하드 코팅층을 포함한다. 도 1 내지 도 3에서 나타난 것 같이, 하드 코팅층은 플라스틱 기판의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공할 수 있다. 하드 코팅층은, 단일층 또는 동일 또는 상이한 조성을 가진 2 이상의 층을 포함할 수 있다.

플렉시블 디스플레이등의 표면 보호를 위해서, 유리 등 무기재료의 대신에 플라스틱 필름을 사용하려고 할 경우, 플라스틱의 표면경도가 낮기 때문에, 이것을 개선하기 위하여 플라스틱 기판 표면에 하드 코팅이 제공된다. 플라스틱 기판의 표면경도를 기대 수준까지 높이기 위해, 하드 코팅은 소정의 두께를 가지는 것이 요구되는 것도 있을 수 있지만, 하드 코팅의 두께가 증가할 경우, 켈 현상이 보다 심해지거나, 또는 주름이 발생하는 문제가 있다. 켈 현상이라고 하는 것은, 기판이 바라지 않은(기대하지 않는) 곡면을 가지는 것을 말한다. 또, 하드 코팅의 두께가 증가할 경우, 굴곡시 하드 코팅층의 균열 또는 박리가 생기기 쉽고,

굴곡성이 저하되는 것도 있을 수 있다. 이 때문에 하드 코팅층의 두께는 경화성과 얻어지는 필름의 경도 및 굴곡성의 밸런스 등의 관점으로부터 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 하드 코팅층은 두께가 2 내지 100 μm , 바람직하게는 10 내지 70 μm , 더욱이 20 내지 50 μm 이 바람직하다.

5 이것과는 대조적으로, 전술한 구현예에 의한 표시 장치용 하드 코팅 필름은, 켈 또는 주름을 발생시키지 않고, 굴곡성의 저하 없이 향상된 표면경도를 나타낼 수 있다. 특히, 상기 하드 코팅층은, 경화 수축이 적으면서도, 높은 표면경도를 나타낼 수 있고, 이러한 하드 코팅층을 포함하는 하드코팅 필름은, 향상된 굴곡성을 나타낼 수 있다.

10 또, 다른 구현예에서, 전술한 하드 코팅 필름을 포함하는 디스플레이장치가 제공된다. 상기 디스플레이장치는, 표시 패널;

상기 표시 패널 위로 배치된 전술한 하드코팅 필름; 및

상기 하드코팅 필름의 적어도 한 면에 제공된 점착제 층을 포함한다.

상기 표시 패널은, 액정표시 패널, 유기발광 표시 패널, 플라즈마
15 표시 패널, 전계효과표시 패널, 전기영동표시 패널 등으로 이루어지지만, 이에 제한되지 않는다.

상기 점착제층은, 광학용의 점착제(Optical Clear Adhesive: OCA)로 이루어 진다. 이러한 광학용 점착제는, 상업적으로 입수 할 수 있다. 일실시예에서, 상기 디스플레이장치는, 터치스크린패널(TSP)로 이루어진다.
20 터치스크린 패널의 상세한 구조는, 고지되어 있다. 터치스크린 패널의 간략화된 구조를 도 4에서 모식적으로 나타내고 있다. 도 4을 참조하면, 상기 터치스크린 패널은, 표시 패널 (예를 들면, LCD패널)위에 제1 투명전도 투명전도 막, 제1 투명점착층 (예를 들면, 광학용 점착제 필름, 제2 투명전도 막, 제2 투명점착층 및, 전술한 표시 장치용 하드코팅 필름을
25 포함하는 구조를 가질 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 단순히 본 발명을 예로서 설명하기 위한 것이며, 이에 의해 본
30 발명의 범위가 제한되지 않는다.

[실시예]

1. 측정 방법

[1] 두께 측정

5 Micrometer (Mitutoyo 사)를 이용하여 측정함.

[2] 연필경도

연필경도 측정기 (야스다 세이키사제 전동연필 긁기 경도시험기 No. 553-M1) 와 미쓰비씨 연필을 이용하여 ASTM D3363 규격으로 연필 스크래치 경도를 측정함. 구체적으로, 두께 2mm의 유리판 위에 필름을 고정 후 수직하중 1kg 하에 속도 60mm/min로 연필을 10mm 5회 왕복시켰을 때 흠집이 없는 최고 연필 경도값을 확인함.

[3] 황색도 (YI)

15 UV분광계 (Spectrophotometer, 코니카 미놀타사, cm-3600d) 를 이용하여 ASTM E313 규격으로 측정함.

[4] 모듈러스

20 Instron 3365의 장비로 상온에서 폭 10mm, 길이 50mm의 필름시편을 50cm /min 의 속도로 인장하여 샘플당 5회 ASTM D882 방법으로 측정 후 평균 값을 기재함.

[5] 광투과도 및 헤이즈

25 UV분광계 (Spectrophotometer, KONICA MINOLTA사, cm-3600d)을 사용하여 측정함.

[6] 맨드렐 굴곡성 시험

JIS K 5600에 준거하여, 하드 코팅층을 내측으로 하여 둥글게 했을 때, 균열이 발생하는 곡률반경을 구함.

2. 기재의 종류에 따른 표시 장치용 하드 코팅 필름 특성 평가

제조예 1: 폴리이미드 필름의 제조

4,4-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭언하이드라이드 (6FDA),
비페닐 테트라카르복시산 디언하이드라이드(BPDA), 및
5 비스(트리플루오로메틸)-[1,1-비페닐]4,4-디아민 (TFDB)의 축중합물
(디아민과 언하이드라이드간 몰 비율 = 대략 1:1, 6FDA:BPDA = 1:3)을
포함하는 폴리이미드(PI) 기판 (두께 50 μm)을 아래와 같은 방법으로
준비한다.

반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하칼때기, 온도조절기 및
10 냉각기를 부착한 2 L 3-Neck 둥근바닥 플라스크에 질소를 통과시키면서
N,N-DimethylAcetamide (DMAc) 700g을 채운 후, 반응기의 온도를 0℃로
낮춘 후 6FDA 22.2g(0.05mol), BPDA 44.1g(0.15 mol) 및 TFDB 64g(0.2
mol)을 용해시켰다. 이 후 용액을 상온으로 방치하여 24시간 교반하였다.
반응이 종료된 후 수득된 폴리아믹산 용액을 유리판에서
15 닥터블레이드(Doctor blade)를 이용하여 캐스팅한 후 진공오븐에서
40℃에서 1시간, 60℃에서 2시간 건조하여 셀프스탠딩 필름(Self standing
film)을 얻은 후 고온 퍼니스 오븐에서 5℃/min의 승온속도로 80℃에서
1시간, 200℃에서 1시간, 300℃에서 30분 가열하여 두께 50 μm 폴리이미드
필름을 얻었다.

20

상기 기판의 투과도는 89%, Haze 0.6, 황색지수는 3.2, 모듈러스는
4.7 GPa 및 연필경도(유리 위, 1kg 하중)은 HB이다.

제조예 2: 폴리이미드 필름의 제조

25 4,4-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭언하이드라이드 (6FDA),
비페닐 테트라카르복시산 디언하이드라이드(BPDA), 및
비스(트리플루오로메틸)-[1,1-비페닐]4,4-디아민 (TFDB)의 축중합물
(디아민과 언하이드라이드간 몰 비율= 대략 1:1, 6FDA:BPDA = 4:1)을
포함하는 폴리이미드(PI) 기판 (PI-2, 두께 50 μm)을 제조예 1과 유사한
30 방식으로 준비한다. 상기 기판의 투과도는 89.8%, 헤이즈는 1.2%, 황색

지수는 1.5, 모듈러스는 4.2 GPa, 및 연필경도 (on glass)는 B 이다.

합성예 1: 아크릴 중합체 (A1)의 제조

교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 반응
 5 장치에, 메틸이소부틸케톤 229 질량부를 주입하고, 교반 하면서 계 내
 온도가 110도씨가 될 때까지 온도 상승시키고, 이어서,
 글리시딜메타아크릴레이트 309질량부, 메틸메타아크릴레이트 34 질량부 및
 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(일본유화제주식회사제, 제품명: 퍼부틸O)
 10 질량부로 이루어지는 혼합액을 3시간에 걸쳐 적하 깔때기로부터 적하한
 후, 110도씨에서 15시간 유지했다. 이어서, 90도까지 상기 혼합액의 온도를
 하강한 후, 메토키는 0.1질량부 및 아크릴산 157질량부를 주입한 후,
 트리페닐포스핀 3질량부를 첨가 후, 100도까지 온도를 상승시켜 8시간
 유지한 후에 메틸이소부틸케톤으로 희석 시켜, 아크릴 중합체(A1)의
 메틸이소부틸케톤 용액 1000질량부 (비휘발 성분 50.0질량%)을 얻었다.
 15 상기 아크릴 중합체(A)의 특성치는 이하와 같다.

중량 평균 분자량 (Mw): 35,000,

고형분 환산의 이론 아크릴로일기의 당량: 230 g/eq

수산기가: 244mg KOH/g.

20 합성예 2: 아크릴 중합체(A2)의 제조

합성예 1에 있어서, 메틸이소부틸케톤 283질량부,
 글리시딜메타아크릴레이트 149질량부, 메틸메타아크릴레이트 276질량부, t-
 부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(일본유화제주식회사제, 상품명: 퍼부틸O)
 25 질량부로 하는 것이외는 합성예 1과 동일하게 하여, 전구체를 얻은 즉시,
 아크릴산 76질량부를 이용하여 합성예1과 동일하게 하여 반응시켜, 아크릴
 25 중합체(A2)의 메틸이소부틸케톤 용액 1000질량부 (비휘발 성분
 50.0질량%)을 얻었다. 상기 아크릴 중합체(A2)의 특성값은 이하와 같다.

중량 평균 분자량(Mw): 15,000,

고형분환산의 이론 아크릴로일기의 당량: 478 g/eq,

30 수산기가: 117mg KOH/g.

배합예 1

상기 합성예 1에서 얻어진 아크릴 중합체(A1)과, 그 외 다른 재료들을 표 1에 기재된 배합량 (질량기준)으로 배합함에 의해, 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 조제한다. 또, 중합 개시제로서 일가큐어(IRGACURE) 184를 4질량부 더하여, 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 얻었다. 결과를 표1에 나타낸다.

배합예 2 내지 9 및 비교배합예 1 내지 2

상기 합성예 1에서 얻어진 아크릴 중합체 (A1) 및 아크릴 중합체 (A2)와 그 외 다른 재료들을, 표 1에 기재된 배합량 (질량기준)으로 배합함으로써, 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 조제한다. 한편, 배합예 4 내지 9는, 무기 미립자(D)을 배합한 것이며, 이를 위해 습식 볼 밀에 의한 분산을 실행한다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또 중합 개시제로서 일가큐어184을, 실리카를 제외하는 수지 조성물 100중량부에 대하여 4질량부를 더하여, 활성 에너지선 경화형 수지 조성물을 얻었다.

상기 습식 볼 밀에 의한 분산의 각 조건은 이하와 같다.

매질: 중앙값 (median) 직경 100 μm 의 지르코니아 비즈

밀의 내용적에 대한 수지 조성물의 충전율: 70체적%

교반 날개의 선단부의 주속: 11m/sec

수지 조성물의 유속: 200ml/min

분산 시간: 60분

[표 1]

배합예	아크릴중 합체 A1	아크릴중합 체 A2	폴리이소시아네이트 B1	폴리이소시아네이트 B2	DPHA	실리 카
1	100		5		50	
2		100	10		50	
3		160		20	20	

4	120		10		40	60
5	120		10		40	70
6	160			30	20	100
7		120	20		40	80
8		160		10	20	100
9	100		10		30	110
비교 배합예						
1	160				20	
2		160			20	

상기 표 1 에서 약어는 하기를 의미한다:

폴리이소시아네이트B1: DIC 주식회사제 바노크 (Barnock) DN-980S
(이소시아누레이트형 폴리이소시아네이트)

5 폴리이소시아네이트B2: DIC 주식회사제 바노크 DN-950 (adduct 형
폴리이소시아네이트)

DPHA: 동아합성주식회사제 아로닉스 (aronix) M-404
(디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트/디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트)

실리카: 일본 에어로실 주식회사 제조 「AEROSIL R7200」 1차 평균
10 입경이 12nm 이며, 입자표면에 (메타)아크릴로일기를 가지는 실리카 미립자
상기 하드코팅 조성물을 제조예 1 및 제조예 2에서 얻어진
폴리이미드 기판 상에, 80도로 2분간 건조한 후, 임의의 건조 막 두께가
되도록 코팅하고, 공기 중에서 Fusion H-bulb 로부터의 UV광(파장 320
내지 390 nm, 광량 300 mJ/cm²)에 1 분간 노출시켜 경화를 수행하여, 도
15 1에서 나타낸 구조를 가지는 하드 코팅 필름을 제조했다.

[표 2]

	배합예	PI 기재두께 (μm)	HC층 두께 (μm)	Tr%	Haze	Y.I.	연필경도	굴곡성 (Mandrel Test)
실시예1	1	PI-1 50	20	90.0	0.4	3.0	5H	3R
실시예 2	2	PI-1 50	25	90.2	0.9	3.5	4H	1R

실시예 3	3	PI-1 50	27	90.4	0.8	3.3	3H	3R
실시예 4	4	PI-1 50	35	90.4	0.8	3.1	6H	2R
실시예 5	5	PI-1 50	34	90.5	1.1	3.0	7H	3R
실시예 6	6	PI-1 50	30	90.4	1.0	3.7	8H	3R
실시예 7	7	PI-1 50	30	90.5	0.9	3.1	6H	3R
실시예 8	8	PI-1 80	25	90.2	1.0	3.8	6H	2R
실시예 9	1	PI-1 80	25	90.4	1.1	3.7	7H	3R
실시예 10	1	PI-2 50	25	90.5	0.9	2.0	4H	3R
실시예 11	5	PI-2 50	40	90.8	1.0	1.8	6H	3R
실시예 12	7	PI-2 80	25	90.5	0.9	2.1	7H	3R
실시예 13	9	PI-1 50	35	90.6	1.0	2.8	9H	1R
비교예 1	5	PET 125	25	90.5	1.1	1.1	4H	5R
비교예 2	비교배합예1	PI-1 50	30	90.8	0.7	2.2	6H	8R
비교예 3	비교배합예2	PI-1 50	35	90.5	0.5	2.5	4H	5R

2. 다층구조에 의한 하드코팅 필름 특성 평가

실시예 14

배합예 5에서 얻어진 하드 코팅 수지 조성물을, 폴리아미드 필름 PI-1 (50 μ m)의 한 쪽 면 (전면측)에 건조 막 두께 20 μ m가 되도록 도포하고, 공기 중, UV 광(파장 320 내지 390 nm, 광량 300 mJ/cm²)으로 경화하여

전면 하드 코팅층을 형성한다. 상기 기판의 다른 쪽의 면(후면)에 배합예 2에서 얻어진 하드 코팅 수지 조성물을 이용하여, 전술한 바와 동일한 방식으로 후면 하드 코팅층을 형성했다. 그 결과, 도 2에서 나타난 구조를 가지는 하드 코팅 필름 (예컨대, 표시 장치용 하드코팅 필름)을 얻었다.

5 형성된 하드 코팅 층의 총두께는 40 μm 인 것을 확인했다.

얻어진 하드코팅 필름의 전면 또는 후면 하드 코팅층에 대하여 연필경도시험 및 Mandrel 굴곡성 테스트를 실시했다. 그 결과를 하기의 표3에 나타낸다.

실시예 15

10 막 두께가 80 μm 인 폴리이미드 필름 PI-1을 사용한 것 이외는, 실시예 14과 동일한 방식으로 도2에서 나타난 구조를 갖는 하드코트 필름을 제조했다.

실시예 16

폴리이미드 필름PI-1(50 μm)의 한 쪽 면(후면)에 배합예 5에서 얻은
15 하드코트 수지 조성물을, 건조 막 두께 20 μm 이 되도록, 공기 중, UV광(파장 320 내지 390 nm, 광량 300 mJ/cm²))으로 경화하여, 후면 하드 코팅층을 형성했다. 그 다음에, 다른 쪽의 면(전면)에, 후면 하드 코트와 동일한 방법으로 전면 제1층의 하드 코팅층을 형성한다. 또 전면 하드 코트층 위에, 동일한 방법으로 전면 제2층의 하드 코팅층을 형성했다. 그 결과, 도 3에
20 나타내는 구조의 하드 코팅 필름을 얻었다. 형성된 하드 코팅층의 총두께는 약 55 μm 인 것을 확인했다.

실시예 17

막 두께가 80 μm 인 폴리이미드 필름 PI-1을 사용한 것 이외는, 실시예 16과 동일한 방법으로 전면 2층 및 후면 1층을 가지는 하드 코팅
25 필름을 얻었다. 하드 코팅층의 총두께가 약 55 μm 인 것을 확인했다.

실시예 18

전면 제1층의 하드 코팅층에 배합예 3을 이용한 이외는 실시예 16과 같은 방법으로 전면 2층 및 후면 한층을 가진 하드 코팅 필름을 얻었다. 형성된 하드 코팅층의 총 두께는 약 60 μm 인 것을 확인했다.

30 비교예 4

폴리이미드 필름 대신, 125 μm PET필름을 사용한 것 이외는 실시예 17과 동일하게 하여, 전면 2층 및 후면 1층을 가지는 하드 코트 필름을 얻었다. 약 55 μm 인 것을 확인했다.

5 [표 3]

실시예	기재 μm	후면 (배합예번호)	전면 (배합예번호)		컬 /크랙	P. H. (@1kgw)	굴곡성(Mandrel)
			제 1 층	제 2 층			
실시예 14	PI-1 50	20 (2)	20 (5)		없음	6H	3R
실시예 15	PI-1 80	20 (2)	20 (5)		없음	7H	3R
실시예 16	PI-1 50	20 (2)	15 (5)	20 (5)	없음	7H	3R
실시예 17	PI-1 80	20 (2)	15 (5)	20 (5)	없음	9H	5R
실시예 18	PI-1 50	20 (2)	15 (3)	20 (5)	없음	7H	5R
비교예 4	PET 125	20 (2)	15 (5)	20 (5)	없음	4H	8R

표 3의 결과로부터, 양면 코팅의 적용에 의해 컬 현상을 억제할 수 있음을 확인한다. 후면 코팅이 실리카 입자를 포함하지 않고 더 낮은 분자량의 (메타)아크릴 폴리머를 포함한 다층 양면 코팅은, 하드 코팅층 두께의 증가에도 불구하고 우수한 굴곡성을 유지할 수 있음을 확인한다.

10

이상 본 발명의 구현예들을 실시예를 통하여 자세히 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 제한되는 것이 아니며, 당해 기술 분야에서

통상의 지식을 가진 기술자들은, 본 발명의 정신 및 첨부한 특허청구범위에 기재된 발명 및 그로부터 용이하게 이루어질 수 있는 본 발명 구현예들에 대한 수정이나 변경이 모두 본 발명의 범위 내에 있음을 잘 이해할 것이다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

탄성율이 2.5 GPa 이상, 유리 전이 온도가 150도 이상인 플라스틱
기판; 및 상기 플라스틱 기판의 적어도 한 면에 제공되는 하드 코팅층을
5 포함하는 표시 장치용 하드코팅 필름으로서,

상기 플라스틱 기판은, 두께 100 μm 이하이고,

상기 하드코팅층은, 수산기와 (메타)아크릴로일기를 가지고 중량 평균
분자량 (M_w)이 3,000 내지 100,000의 범위의 아크릴 중합체 (A) 와
이소시아네이트 화합물(B) 를 함유하는 활성 에너지선 경화형 수지 조성물;
10 및 선택에 따라 상기 수지 조성물 내에 분산된 나노 크기의 무기입자를
포함하고,

상기 하드 코팅 필름의 연필 경도는, 하중 1kg 하에서 ASTM
D3363에 따라 측정하였을 때, 4H이상 이고, 상기 하드 코팅 필름의
굴곡성은 곡률반경 10 mm이하인 표시 장치용 하드코팅 필름.

15 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 플라스틱 기판은, 폴리에미드인 표시 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

20 상기 플라스틱 기판은, 두께가 30 μm 내지 100 μm 인 표시 장치용
하드코팅 필름.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅층은, 두께가 5 μm 내지 100 μm 인 표시 장치용
25 하드코팅 필름.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 중합체 (A)는, 중량평균 분자량이 8,000 내지
60,000인 표시 장치용 하드코팅 필름.

30 【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 중합체 (A)의 (메타)아크릴로일기의 당량은 150 내지 800 g/eq의 범위인 표시 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 7】

5 제1항에 있어서,

상기 아크릴계 중합체 (A)의 수산기기가 100 내지 800 mg KOH/g 인 표시 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

10 상기 아크릴계 중합체 (A)가, 글리시딜기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물을 필수 성분으로서 중합시켜 얻은 아크릴 중합체 전구체에, 카르복시기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻은 중합체인 표시 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 9】

15 제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트 화합물(B)는 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 뷰렛체, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 뉴레이트체, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 부가체(adduct), 헥사메틸렌다이소시아네이트의 알로파네이트체, 또는 이들의 조합을 더
20 포함하는 표시 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

상기 활성 에너지선 경화형 수지 조성물에서, 상기 아크릴 중합체(A)의 수산기와 이소시아네이트 화합물(B)의 이소시아네이트기의
25 배합 비율(몰 비율)은 1/0.05 내지 1/1.40 범위인 표시 장치용 하드 코팅 필름.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물이, 상기 아크릴 중합체(A)
30 이외에 (메타)아크릴레이트 (C) 를 더 포함하는 것인 표시 장치용 하드코팅

필름.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅층은, 동일 또는 상이한 조성을 가진 2 이상의 층들을
5 포함하는 표시 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 나노크기의 무기입자는, 실리카, 알루미나, 지르코니아,
티타니아, 티탄산 바륨, 삼산화안티몬, 또는 이들의 조합을 포함하는 표시
10 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅 필름은, 하중 1 kg 하에서 ASTM D3363 에 따라
측정된 연필 경도가 7H 이상이고, 굴곡성이 곡률 반경 10 mm 이하인
15 표시장치용 하드코팅 필름.

【청구항 15】

제1항에 있어서,

상기 하드코팅 필름은, 250um 이하의 총 두께를 가지고, 파장 380-
780 nm 의 영역에서의 전광선 투과도가 80% 이상이고, 황색 지수가 5
20 이하이며, 헤이즈가 2 이하인 표시 장치용 하드코팅 필름.

【청구항 16】

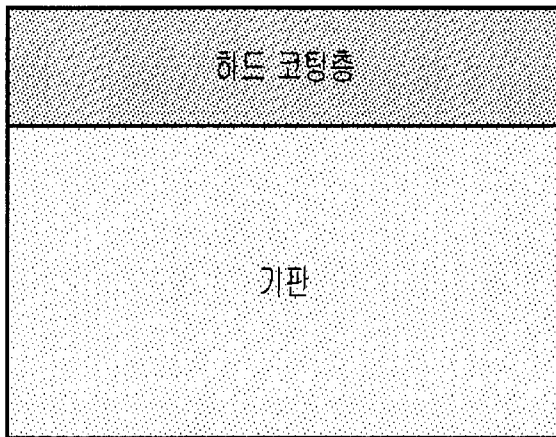
표시 패널;

상기 표시 패널 상에 배치된 제1항의 하드코팅 필름;

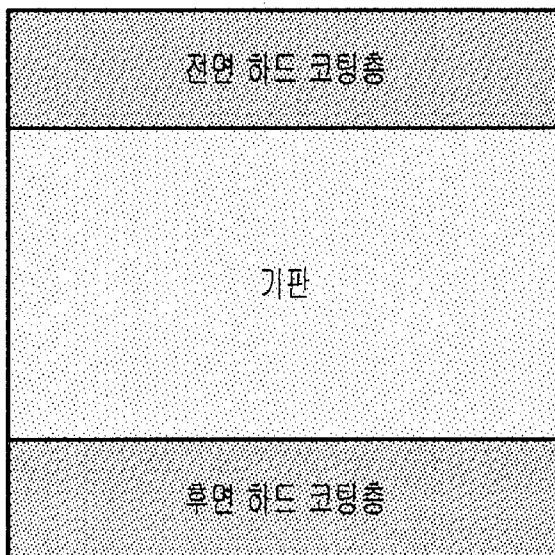
상기 하드코팅 필름의 적어도 1면에 배치된 점착제층을 포함하는
25 디스플레이 장치.

【도면】

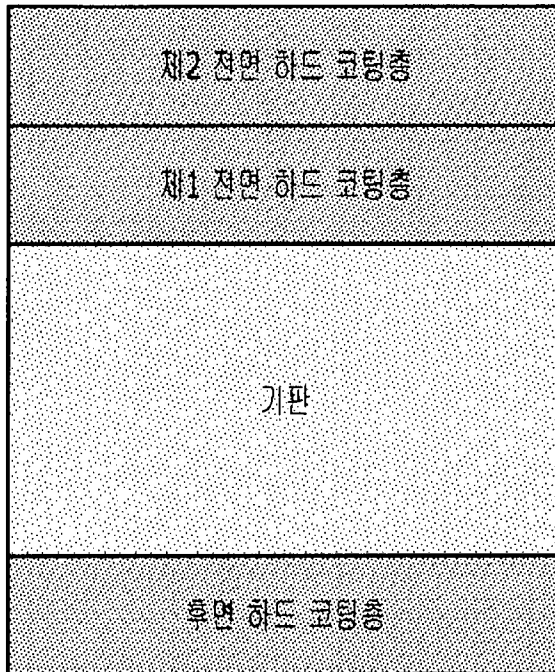
【도 1】



5 【도 2】



【도 3】



【도 4】

하드코팅 필름
제2 투명 접착층
제2 투명전도막
제1 투명 접착층
제1 투명전도막
표시 패널

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006439**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 5/18(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C09D 133/08(2006.01)i, G02F 1/133(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/18; C09D 175/14; C09D 5/00; C08F 299/06; C09D 155/00; C08J 7/04; C09J 133/10; C09J 133/08; C09D 4/00; C08L 79/08; C09D 133/08; G02F 1/133

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: display device, display, plastic substrate, hard coating, active energy ray, hardening

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-131700 A (DAICEL-CYTEC CO., LTD.) 31 May 2007 See abstract; claims 1, 8, 10; and paragraphs [0034], [0043]-[0047].	1-16
A	JP 2009-062423 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 26 March 2009 See abstract; claims 1-3; paragraphs [0015], [0032]; and table 1.	1-16
A	JP 2011-021186 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM. IND. CO., LTD.:THE) 03 February 2011 See abstract; and claim 1.	1-16
A	KR 10-2007-0098560 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 05 October 2007 See abstract; and claim 1.	1-16
A	JP 2001-064578 A (SHOWA DENKO KK.) 13 March 2001 See abstract; and claim 1.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 APRIL 2016 (29.04.2016)

Date of mailing of the international search report

04 MAY 2016 (04.05.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-131700 A	31/05/2007	JP 05000123 B2	15/08/2012
JP 2009-062423 A	26/03/2009	NONE	
JP 2011-021186 A	03/02/2011	JP 2015-052121 A	19/03/2015
KR 10-2007-0098560 A	05/10/2007	JP 04923670 B2	25/04/2012
		JP 2007-262281 A	11/10/2007
JP 2001-064578 A	13/03/2001	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/18(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C09D 133/08(2006.01)i, G02F 1/133(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/18; C09D 175/14; C09D 5/00; C08F 299/06; C09D 155/00; C08J 7/04; C09J 133/10; C09J 133/08; C09D 4/00; C08L 79/08; C09D 133/08; G02F 1/133

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 표시장치, 디스플레이, 플라스틱 기판, 하드코팅, 활성 에너지선, 경화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2007-131700 A (다이셀-사이텍 주식회사) 2007.05.31 요약; 청구항 1, 8, 10; 및 단락 [0034], [0043]-[0047] 참조.	1-16
A	JP 2009-062423 A (아이카 공업 주식회사) 2009.03.26 요약; 청구항 1-3; 단락 [0015], [0032]; 및 표 1 참조.	1-16
A	JP 2011-021186 A (일본 합성화학공업 주식회사) 2011.02.03 요약; 및 청구항 1 참조.	1-16
A	KR 10-2007-0098560 A (스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤) 2007.10.05 요약; 및 청구항 1 참조.	1-16
A	JP 2001-064578 A (쇼와전공 주식회사) 2001.03.13 요약; 및 청구항 1 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 29일 (29.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 05월 04일 (04.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-131700 A	2007/05/31	JP 05000123 B2	2012/08/15
JP 2009-062423 A	2009/03/26	없음	
JP 2011-021186 A	2011/02/03	JP 2015-052121 A	2015/03/19
KR 10-2007-0098560 A	2007/10/05	JP 04923670 B2 JP 2007-262281 A	2012/04/25 2007/10/11
JP 2001-064578 A	2001/03/13	없음	