

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2013년 12월 5일 (05.12.2013)



(10) 국제공개번호  
**WO 2013/180510 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C08J 7/04 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) C09D 133/04 (2006.01)  
C09D 4/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004805
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 31일 (31.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2012-0058636 2012년 5월 31일 (31.05.2012) KR  
10-2012-0058634 2012년 5월 31일 (31.05.2012) KR  
10-2012-0058637 2012년 5월 31일 (31.05.2012) KR  
10-2012-0058635 2012년 5월 31일 (31.05.2012) KR  
10-2013-0062098 2013년 5월 30일 (30.05.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의도동 20, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강준구 (KANG, Joon-Koo); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeong-Rae); 302-120 대전시 유성구 문지동 104-1번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 홍성돈 (HONG, Sung-Don); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정순화 (JUNG, Soon-Hwa); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 허은규 (HER, Eun-Kyu); 305-738 대

전시 유성구 문지동 104-1번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HARD COATING FILM

(54) 발명의 명칭 : 하드코팅 필름의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a hard coating film, and more specifically, to a method for manufacturing a hard coating film of high hardness. A method for manufacturing a hard coating film according to the present invention can facilitate manufacturing a hard coating film having a low occurrence of curling and high hardness.

(57) 요약서: 본 발명은 하드코팅 필름의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고경도의 하드코팅 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법에 따르면, 쉘의 발생을 적게 하면서 고경도의 하드코팅 필름을 용이하게 제조할 수 있다.



WO 2013/180510 A1

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

하드코팅 필름의 제조방법

## 【기술분야】

5           본 발명은 하드코팅 필름의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 고경도의 하드코팅 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 출원은 2012 년 5 월 31 일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2012-0058634 호, 2012 년 5 월 31 일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2012-0058635 호, 2012 년 5 월 31 일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2012-0058636 호, 2012 년 5 월 31 일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2012-0058637 호, 및 2013 년 5 월 30 일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2013-0062098 호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

## 【배경기술】

15           최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬림화가 요구되고 있다. 이러한 모바일 기기의 디스플레이용 윈도우 또는 전면판에는 기계적 특성이 우수한 소재로 유리 또는 강화 유리가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 유리는 자체의 무게로 인한 모바일 장치가 고중량화되는 원인이 되고 외부 충격에 의한 파손의 문제가 있다.

이에 유리를 대체할 수 있는 소재로 플라스틱 수지가 연구되고 있다. 플라스틱 수지 필름은 경량이면서도 깨질 우려가 적어 보다 가벼운 모바일 기기를 추구하는 추세에 적합하다. 특히, 고경도 및 내마모성의 특성을 갖는 필름을 달성하기 위해 지지 기재에 하드코팅 층을 코팅하는 필름이 제안되고 있다.

하드코팅 층의 표면 경도를 향상시키는 방법으로 하드코팅 층의 두께를 증가시키는 방법이 고려될 수 있다. 유리를 대체할 수 있을 정도의 표면 경도를 확보하기 위해서는 일정한 하드코팅 층의 두께를 구현할 필요가 있다. 그러나, 하드코팅 층의 두께를 증가시킬수록 표면 경도는 30   높아질 수 있지만 하드코팅 층의 경화 수축에 의해 주름이나 켄(curl)이

커지는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 박리가 생기기 쉬워지기 때문에 실용적으로 적용하기는 용이하지 않다.

5 근래 하드코팅 필름의 고경도화를 실현하는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 경화 수축에 의한 켄의 과제를 해결하는 방법이 몇 가지 제안되어 있다.

한국공개특허 제 2010-0041992 호는 모노머를 배제하고 자외선 경화성 폴리우레탄 아크릴레이트계 올리고머를 포함하는 바인더수지를 이용하는 하드코팅 필름 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 상기에 개시된 하드코팅 필름은 연필 경도가 3H 정도로 디스플레이의 유리 패넬을 대체하기에는 강도가 충분하지 않다.

#### 【발명의 내용】

#### 【해결하려는 과제】

상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 고경도를 나타내면서도 켄이나 휨 또는 크랙 발생이 적은 하드코팅 필름의 제조방법을 제공한다.

#### 【과제의 해결 수단】

상기와 같은 문제를 해결하기 위해서 본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법은,

3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 바인더용 단량체; 무기 미립자; 및 광 개시제를 포함하는 하드코팅 조성물을 지지 기재의 양 면에 도포하는 단계; 및

도포된 상기 하드코팅 조성물에 자외선을 조사하여 동시에 광경화함으로써 하드코팅 층을 형성하는 단계를 포함한다.

#### 【발명의 효과】

25 본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법에 따르면, 켄의 발생을 적게 하면서 고경도의 하드코팅 필름을 용이하게 제조할 수 있다.

본 발명의 제조방법에 의해 수득된 하드코팅 필름은 고경도, 내찰상성, 고투명도를 나타내며 우수한 가공성으로 켄 또는 크랙 발생이 적어 모바일 기기, 디스플레이 기기, 각종 계기판의 전면판, 표시부 등에 유용하게 적용할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법은,

- 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 바인더용 단량체; 무기 미립자; 및 광 개시제를 포함하는 하드코팅 조성물을 지지
- 5 기재의 양 면에 도포하는 단계; 및

도포된 상기 하드코팅 조성물에 자외선을 조사하여 동시에 광경화함으로써 하드코팅 층을 형성하는 단계를 포함한다.

- 본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터
- 10 구별하는 목적으로만 사용된다.

- 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된
- 15 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- 또한 본 발명에 있어서, 각 구성 요소가 각 구성 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 구성 요소가 직접 각 구성 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 구성 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.
- 20

- 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- 25

이하, 본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

- 30 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 필름의 제조방법에서 먼저 3

내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 바인더용 단량체, 무기 미립자, 및 광 개시제를 포함하는 하드코팅 조성물을 지지 기재의 양 면에 도포한다.

본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법에 있어서, 상기 하드코팅  
 5 조성물을 도포하는 지지 기재는 통상적으로 사용되는 투명성 플라스틱 수지라면 연신 필름 또는 비연신 필름 등 지지 기재의 제조방법이나 재료에 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET)와 같은 폴리에스테르(polyester), 사이클릭 올레핀 공중합체(cyclic olefin copolymer, COC), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAC), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon, PEEK), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI), 폴리이미드(polyimide, PI),  
 10 트리아세틸셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC) 또는 MMA(methyl methacrylate) 등을 들 수 있다. 상기 지지 기재는 단층 또는 필요에 따라 서로 같거나 다른 물질로 이루어진 2 개 이상의 기재를 포함하는 다층 구조일 수 있으며 특별히 제한되지는 않는다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지 기재는  
 20 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 다층 구조인 기재, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)/폴리카보네이트(PC)의 공압출로 형성한 2 층 이상의 구조인 기재가 될 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지 기재는  
 25 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리카보네이트(PC)의 공중합체(copolymer)를 포함하는 기재일 수 있다.

상기 지지 기재의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 약 30 내지 약 1,200  $\mu\text{m}$ , 또는 약 50 내지 약 800  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 지지 기재를 사용할 수 있다.

상기 지지 기재의 양 면에 도포하는 하드코팅 조성물은 3 내지 6  
 30 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 바인더용 단량체, 무기 미립자,

및 광 개시제를 포함한다.

본 명세서 전체에서 상기 아크릴레이트계란 아크릴레이트 뿐만 아니라 메타크릴레이트, 또는 아크릴레이트나 메타크릴레이트에 치환기가 도입된 유도체를 모두 의미한다.

- 5           상기 바인더용 단량체는 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함한다.

상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA),  
10   펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 또는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 등을 들 수 있다. 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 단독으로 또는 서로 다른 종류를 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더용 단량체는 1 내지 2  
15   관능성 아크릴레이트계 단량체를 더 포함할 수 있다.

상기 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체는 예를 들어 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA), 하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA), 헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 또는 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(EGDA) 등을 들 수  
20   있다. 상기 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체도 단독으로 또는 서로 다른 종류를 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더용 단량체는 상기 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 약 35 내지 약 85 중량부, 또는 약 45 내지 약 80 중량부로 포함될 수 있다. 상기 바인더용 단량체가 상기  
25   범위일 때 고경도를 나타내며 우수한 가공성으로 쉘 또는 크랙 발생이 적은 하드코팅 필름을 형성할 수 있다.

또한, 상기 하드코팅 조성물에 있어서, 상기 바인더용 단량체가 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체를 더 포함할 때, 상기 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계  
30   단량체의 함량비는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 일 실시예에

따르면, 상기 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체가 약 1:99 내지 약 50:50, 또는 약 10:90 내지 약 50:50, 또는 약 20:80 내지 약 40:60 의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비로 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 3 내지 6 관능성  
5 아크릴레이트계 단량체를 포함할 때, 쉘 특성이나 내광성 등의 다른 물성의 저하 없이 고경도 및 유연성을 부여할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더용 단량체는 광경화성 탄성 중합체를 더 포함할 수 있다.

본 명세서 전체에서 상기 광경화성 탄성 중합체란, 자외선 조사에  
10 의해 가교 중합될 수 있는 관능기를 포함하며 탄성을 나타내는 고분자 물질을 의미한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광경화성 탄성 중합체는 ASTM D638 에 의해 측정하였을 때 약 15%이상, 예를 들어 약 15 내지 약 200%, 또는 약 20 내지 약 200%, 또는 약 20 내지 약 150%의 신율(elongation)을  
15 가질 수 있다.

본 발명의 하드코팅 조성물이 광경화성 탄성 중합체를 더 포함할 때, 상기 광경화성 탄성 중합체는 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체와 가교 중합되어 경화 후 하드코팅 층을 형성하며 형성되는 하드코팅 층에 유연성 및 내충격성을 부여할 수 있다.

상기 바인더용 단량체가 광경화성 탄성 중합체를 더 포함할 때, 상기 광경화성 탄성 중합체 및 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 함량비는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광경화성 탄성 중합체 및 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체가 약 5:95 내지 약 20:80 의 중량비가 되도록 포함될 수 있다. 상기 중량비로 3  
25 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 광경화성 탄성 중합체를 포함할 때, 쉘 특성이나 내광성 등의 다른 물성의 저하 없이 고경도 및 유연성을 부여하며, 특히 외부 충격에 의한 손상을 방지하여 우수한 내충격성을 확보할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광경화성 탄성 중합체는 중량  
30 평균 분자량이 약 1,000 내지 약 600,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약

600,000 g/mol 의 범위인 폴리머 또는 올리고머일 수 있다.

상기 광경화성 탄성 중합체는 예를 들어 폴리카프로락톤, 우레탄 아크릴레이트계 폴리머, 및 폴리로타세인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

- 5           상기 광경화성 탄성 중합체로 사용할 수 있는 물질 중 폴리카프로락톤은 카프로락톤의 개환 중합에 의해 형성되며 유연성, 내충격성, 내구성 등의 물성이 우수하다.

상기 우레탄 아크릴레이트계 폴리머는 우레탄 결합을 포함하여 탄성 및 내구성이 우수한 특성을 가진다.

- 10           상기 폴리로타세인(polyrotaxane)은 덤벨 모양의 분자(dumbbell shaped molecule)과 고리형 화합물(macrocyclic)이 구조적으로 끼워져 있는 화합물을 의미한다. 상기 덤벨 모양의 분자는 일정한 선형 분자 및 이러한 선형 분자의 양 말단에 배치된 봉쇄기를 포함하며, 상기 선형 분자가 상기 고리형 화합물의 내부를 관통하며, 상기 고리형 화합물이 상기 선형 분자를 따라서  
15 이동할 수 있으며 상기 봉쇄기에 의하여 이탈이 방지된다.

- 본 발명의 일 실시예에 따르면, 말단에 (메타)아크릴레이트계 화합물이 도입된 락톤계 화합물이 결합된 고리형 화합물; 상기 고리형 화합물을 관통하는 선형 분자; 및 상기 선형 분자의 양 말단에 배치되어 상기 고리형 화합물의 이탈을 방지하는 봉쇄기를 포함하는 로타세인  
20 화합물을 포함할 수 있다.

- 이때, 상기 고리형 화합물은 상기 선형 분자를 관통 또는 둘러쌀 수 있을 정도의 크기를 갖는 것이면 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 다른 중합체나 화합물과 반응할 수 있는 수산기, 아미노기, 카르복실기, 티올기 또는 알데히드기 등의 작용기를 포함할 수도 있다. 이러한 고리형 화합물의  
25 구체적인 예로  $\alpha$ -사이클로덱스트린 및  $\beta$ -사이클로덱스트린,  $\gamma$ -사이클로덱스트린 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

- 또한 상기 선형 분자로는 일정 이상의 분자량을 가지면 직쇄 형태를 갖는 화합물은 큰 제한 없이 사용할 수 있으나, 폴리알킬렌계 화합물 또는 폴리락톤계 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 8 의  
30 옥시알킬렌 반복 단위를 포함하는 폴리옥시알킬렌계 화합물 또는 탄소수 3

내지 10의 락톤계 반복단위를 갖는 폴리락톤계 화합물을 사용할 수 있다.

한편, 상기 봉쇄기는 제조되는 로타세인 화합물의 특성에 따라서 적절히 조절할 수 있으며, 예를 들어 디니트로페닐기, 시클로텍스트린기, 아마만탄기, 트리틸기, 플루오레세인기 및 피렌기로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

상기와 같은 폴리로타세인 화합물은 우수한 내찰상성을 가져 스크래치 또는 외부 손상이 발생한 경우 자기 치유 능력을 발휘할 수 있다.

본 발명의 하드코팅 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 하드코팅 조성물은 무기 미립자를 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 미립자로 입경이 나노 스케일인 무기 미립자, 예를 들어 입경이 약 100 nm이하, 또는 약 10 내지 약 100 nm, 또는 약 10 내지 약 50 nm의 나노 미립자를 사용할 수 있다. 또한 상기 무기 미립자로는 예를 들어 실리카 미립자, 알루미늄 옥사이드 입자, 티타늄 옥사이드 입자, 또는 징크 옥사이드 입자 등을 사용할 수 있다.

상기 무기 미립자를 포함함으로써 하드코팅 필름의 경도를 더욱 향상시킬 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 미립자는 상기 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 약 10 내지 약 60 중량부, 또는 약 20 내지 약 50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 무기 미립자를 상기 범위로 포함함으로써 하드코팅 조성물의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 무기 미립자 첨가에 따른 하드코팅 필름의 경도 향상 효과를 달성할 수 있다.

본 발명의 하드코팅 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 하드코팅 조성물은 광 개시제를 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 개시제로는 1-히드록시-시클로헥실-페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트,  $\alpha,\alpha$ -디메톡시- $\alpha$ -페닐아세토페논, 2-벤조일-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모포린일)페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸씨오)페닐]-2-(4-몰포린일)-1-프로판온 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 또한 현재

시판되고 있는 상품으로는 Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 651, Irgacure 369, Irgacure 907, Darocur 1173, Darocur MBF, Irgacure 819, Darocur TPO, Irgacure 907, Esacure KIP 100F 등을 들 수 있다. 이들 광 개시제는 단독으로 또는 서로 다른 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

5           본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 개시제는 상기 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.5 내지 약 10 중량부, 또는 약 1 내지 약 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 광 개시제가 상기 범위에 있을 때 하드코팅 필름의 물성을 저하시키지 않으면서 충분한 가교 광중합을 달성할 수 있다.

10           한편, 본 발명의 하드코팅 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 하드코팅 조성물은 전술한 성분들 이외에도, 계면활성제, 황변 방지제, 레벨링제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 또한 그 함량은 본 발명에 따른 하드코팅 조성물의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로, 특별히 제한하지 않는다.

          본 발명의 일 실시예에 따르면, 예를 들어 상기 하드코팅 조성물은 첨가제로 계면활성제를 포함할 수 있으며, 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제일 수 있다. 또한, 상기 첨가제로 황변 방지제를 포함할 수 있으며, 20   상기 황변 방지제로는 벤조페논계 화합물 또는 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

          또한, 본 발명의 하드코팅 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 하드코팅 조성물은 무용제(solvent-free) 형태로 사용 가능하나, 코팅시 조성물의 점도 및 유동성을 조절하고 지지 기재에 대한 조성물의 도포성을 높이기 위하여 25   선택적으로 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

          상기 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올과 같은 알코올계 용매, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 알콕시 알코올계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸프로필케톤, 사이클로헥사논과 같은 케톤계 용매, 30   프로필렌글리콜모노프로필에테르,                   프로필렌글리콜모노메틸에테르,

에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르,  
 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르,  
 디에틸글리콜모노에틸에테르, 디에틸글리콜모노프로필에테르,  
 디에틸글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은  
 5 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 단독으로  
 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 하드코팅 필름의 제조 방법에서, 상기 하드코팅 조성물에  
 대하여 유기 용매를 추가로 포함할 때, 상기 유기 용매의 함량은 하드코팅  
 조성물: 유기 용매의 중량비가 약 70:30 내지 약 99:1 이 되도록 포함될 수  
 10 있다. 상기와 같이 본 발명의 하드코팅 조성물이 고형분을 높은 함량으로  
 포함함으로써, 고점도 조성물이 얻어지며 이에 따라 후막 코팅(thick  
 coating)이 가능하게 하여 높은 두께, 예를 들어 50  $\mu\text{m}$  이상의 하드코팅 층을  
 형성할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하드코팅 조성물의 점도는  
 15 적절한 유동성 및 도포성을 갖는 범위이면 특별히 제한되지는 않으나  
 상대적으로 고형분 함량이 높아 고점도를 나타낼 수 있다. 예를 들어 본  
 발명의 하드코팅 조성물은 25℃의 온도에서 약 100 내지 약 1,200 cps 의  
 점도, 또는 약 100 내지 약 1,200 cps, 또는 약 150 내지 약 1,200 cps, 또는 약  
 300 내지 약 1,200 cps의 점도를 가질 수 있다.

20 상술한 성분들을 포함하는 하드코팅 조성물을 상기 지지 기재의 양  
 면에 도포한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하드코팅 조성물은  
 상기 지지 기재의 전면 및 후면에 각각 순차적으로 도포하거나, 또는 지지  
 기재의 양 면에 동시에 도포할 수 있다.

이 때 상기 하드코팅 조성물을 도포하는 방법은 본 기술이 속하는  
 25 기술분야에서 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면  
 바코팅 방식, 나이프 코팅방식, 롤 코팅방식, 블레이드 코팅방식, 다이  
 코팅방식, 마이크로 그라비아 코팅방식, 콤마코팅 방식, 슬롯다이 코팅방식,  
 립 코팅방식, 또는 솔루션 캐스팅(solution casting)방식 등을 이용할 수 있다.

또한, 상기 하드코팅 조성물은 완전히 경화된 후의 하드코팅 층의  
 30 두께가 약 50 내지 300  $\mu\text{m}$ , 또는 약 50 내지 약 150  $\mu\text{m}$ , 또는 약 70 내지 약

100  $\mu\text{m}$ 가 되도록 상기 지지 기재의 양면에 도포할 수 있다. 본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법에 따르면, 상기 하드코팅 층을 상기와 같이 높은 두께로 형성하여도 결이나 크랙 발생없이 고경도의 하드코팅 필름을 제조할 수 있다.

- 5           상기 하드코팅 조성물을 도포한 후, 선택적으로 상기 하드코팅 조성물의 도포면을 안정화하는 단계를 수행할 수 있다. 상기 안정화 단계는 예를 들면 상기 하드코팅 조성물이 도포된 지지 기재를 일정한 온도에서 처리함으로써 수행할 수 있다. 이에 의해 도포면을 평탄화하고 상기 하드코팅 조성물에 포함된 휘발성 성분을 휘발시킴으로써 도포면을 보다
- 10   안정화시킬 수 있다.

다음에, 도포된 상기 하드코팅 조성물에 대하여 자외선을 조사하여 동시에 광경화시킴으로써 하드코팅 층을 형성한다.

- 본 명세서 전체에서, “동시에 광경화”시킨다는 것은, 양 면의 하드코팅 조성물이 경화되는 정도가 거의 동일하거나 유사한 속도로
- 15   광경화를 진행하는 것을 의미하며, 실질적으로 동시에 진행하는 경우뿐 아니라, 어느 한 면의 하드코팅 조성물이 경화가 시작될 때부터 경화가 완료되기까지의 시간을 100%라 할 때 어느 정도의 차이, 예를 들어 20% 이내의 시간 차이를 나타내며 다른 한 면의 하드코팅 조성물의 경화가 진행되는 경우도 포함한다.

- 20           일반적으로 아크릴레이트계 바인더 단량체는 광경화 단계에서 경화로 인한 수축으로 인해, 코팅층과 함께 지지 기재가 말려 올라가는 경화 수축, 또는 쉘(curl) 현상이 발생할 수 있다. 쉘 현상은 평면 구조의 필름을 편평한 면에 펼쳐놓았을 때 모서리 등이 곡선상으로 휘거나 말리는 현상을 의미하며, 이는 아크릴레이트가 자외선에 의해 광경화하는 과정에서
- 25   수축되면서 발생하는 현상이다.

- 특히, 스마트폰과 같은 이동통신 단말기나 태블릿 PC 등의 커버로 사용되기 위한 하드코팅 필름에 있어서는 하드코팅 필름의 경도를 유리를 대체할 수 있는 수준으로 향상시키는 것이 중요한데, 하드코팅 필름의 경도를 향상시키기 위해서는 기본적으로 일정 두께 이상, 예를 들어 50  $\mu\text{m}$ ,
- 30   또는 70  $\mu\text{m}$ , 또는 100  $\mu\text{m}$ 이상으로 하드코팅 층의 두께를 증가시켜야 한다.

그러나, 하드코팅 층의 두께가 증가함에 따라 경화 수축에 의한 켈 현상도 증가하여 부착력이 감소하고 하드코팅 필름이 말리는 현상이 발생하기 쉽다. 이에, 지지 기재를 평탄화시키는 공정을 추가로 수행할 수 있으나, 이러한 평탄화 과정에서 하드코팅 층에 균열이 일어나므로 바람직하지 않다. 이에,  
 5 필름 물성의 저하 없이 유리를 대체할 수 있는 정도로 고경도의 하드코팅 필름을 제조하는 것은 쉽지 않다.

본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법에 따르면, 상기 지지 기재의 양면에 코팅된 하드코팅 조성물에 대하여 자외선을 조사하여 양면의 하드코팅 조성물을 동시에 광경화시킴으로써 하드코팅 필름이 말리는  
 10 현상이 방지되어 고경도를 나타내면서도 켈이나 크랙 발생없이 우수한 물리적, 광학적 특성을 보이는 하드코팅 필름의 제조할 수 있다.

상기 자외선의 조사량은, 예를 들면 약 20 내지 약 600 mJ/cm<sup>2</sup> 또는 약 50 내지 약 500 mJ/cm<sup>2</sup> 일 수 있다. 자외선 조사의 광원으로는 본 기술이 속하는 기술분야에서 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를  
 15 들면 고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 블랙 라이트(black light) 형광 램프 등을 사용할 수 있다. 상기와 같은 조사량으로 약 30 초 내지 약 15 분 동안, 또는 약 1 분 내지 약 10 분 동안 조사하여 광경화하는 단계를 수행할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지 기재 및 상기 지지 기재의  
 20 일 면에 형성된 하드코팅 층의 두께의 비는 약 1:0.5 내지 약 1:2, 또는 약 1:0.5 내지 약 1:1.5 일 수 있다. 지지 기재 및 하드코팅 층의 두께의 비가 상기 범위일 때, 켈이나 크랙 발생이 적으면서 고경도를 나타내는 하드코팅 필름을 형성할 수 있다.

본 발명의 제조방법에 의해 수득된 하드코팅 필름은 우수한 고경도,  
 25 내찰상성, 고투명도, 내구성, 내광성, 광투과율 등을 나타내어 다양한 분야에 유용하게 이용될 수 있다.

예를 들어 본 발명의 제조방법에 의해 수득된 하드코팅 필름은, 1kg 하중에서의 연필 경도가 7H 이상, 또는 8H 이상, 또는 9H 이상일 수 있다.

또한, 마찰시험기에 스틸울(steel wool) #0000 을 장착한 후 500g의  
 30 하중으로 400 회 왕복시킬 경우에 스크래치가 2 개 이하로 발생할 수 있다.

또한, 본 발명의 제조방법에 의해 수득된 하드코팅 필름은 광투과율이 91.0% 이상 또는 92.0% 이상이고 헤이즈가 1.0% 이하, 또는 0.5% 이하, 또는 0.4%이하일 수 있다.

또한, 본 발명의 하드코팅 필름의 제조방법에 따라 수득된 하드코팅  
 5 필름은, 50 °C 이상의 온도 및 80% 이상의 습도에서 70 시간 이상 노출시킨 후 평면에 위치시켰을 때, 상기 하드코팅 필름의 각 모서리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값이 약 1.0 mm 이하, 또는 약 0.6 mm이하, 또는 약 0.3 mm이하일 수 있다. 보다 구체적으로는, 50 내지 90 °C의 온도 및  
 80 내지 90%의 습도에서 70 내지 100 시간 노출시킨 후 평면에 위치시켰을  
 10 때, 상기 하드코팅 필름의 각 모서리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값이 약 1.0 mm 이하, 또는 약 0.6 mm이하, 또는 약 0.3 mm이하일 수 있다.

또한, 본 발명의 제조방법에 의해 수득된 하드코팅 필름은 초기 color b값이 1.0 이하일 수 있다. 또한, 초기 color b값과, UVB 파장 영역의 자외선  
 15 램프에 72 시간 이상 노출 후 color b값의 차이가 0.5 이하, 또는 0.4 이하일 수 있다.

이와 같은 본 발명의 제조방법에 의해 수득한 하드코팅 필름은, 다양한 분야에서 활용이 가능하며, 예를 들어 이동통신 단말기, 스마트폰 또는 태블릿 PC의 터치패널, 및 각종 디스플레이의 커버 글래스를 대체하는  
 20 용도로 사용될 수 있다.

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

## 25 <실시예>

### 광 경화성 탄성 중합체의 제조예 1

카프로락톤이 그래프팅 되어 있는 폴리록타세인 폴리머[A1000, Advanced Soft Material INC] 50g을 반응기에 투입한 후, Karenz-AOI[2-acryloylethyl isocyanate, Showadenko(주)] 4.53g, Dibutyltin dilaurate[DBTDL, Merck社]  
 30 20mg, Hydroquinone monomethylene ether 110 mg 및 메틸에틸케톤

315g을 첨가하고 70℃에서 5 시간 반응시켜, 말단에 아크릴레이트계 화합물이 도입된 폴리락톤계 화합물이 결합된 사이클로덱스트린을 고리형 화합물로 포함한 폴리로타세인을 얻었다.

얻어진 폴리로타세인의 중량 평균 분자량은 600,000g/mol, ASTM  
5 D638 에 의해 측정된 신율은 20%이었다.

### 실시예 1

하이드록시에틸아크릴레이트(HEA) 2g, 입경이 20-30nm인 나노  
실리카가 약 40 중량% 분산된 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA)  
10 복합체 8g (실리카 3.2g, DPHA 4.8g), 광 개시제(상품명: Darocur TPO) 0.2g,  
벤조트리아졸계 황변방지제(상품명: Tinuvin 400) 0.1g, 불소계  
계면활성제(상품명: FC4430) 0.05g을 혼합하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

상기 하드코팅 조성물을 15cm x 20cm, 두께 188  $\mu\text{m}$ 의 PET 지지 기재  
의 양면에 바 코팅 방식으로 도포하였다. 상기 하드코팅 조성물이 양면에  
15 도포된 지지 기재를 290-320nm의 파장의 메탈 할라이드 램프가 상기 지지  
기재의 위 아래에 모두 설치된 자외선 조사 장치 사이로 통과시켜  
광경화함으로써 하드코팅 층을 형성하였다.

경화가 완료된 후 수지의 양면에 형성된 하드코팅 층의 두께는 각각  
100  $\mu\text{m}$ 이었다.

20

### 실시예 2

하이드록시에틸아크릴레이트(HEA) 2g, 입경이 20-30nm인 나노  
실리카가 약 40 중량% 분산된 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA)  
복합체 8g (실리카 3.2g, DPHA 4.8g), 광 개시제(상품명: Darocur TPO) 0.2g,  
25 벤조트리아졸계 황변방지제(상품명: Tinuvin 400) 0.1g, 불소계  
계면활성제(상품명: FC4430) 0.05g을 메틸에틸케톤(MEK) 2g에 용해하여  
하드코팅 조성물을 제조하였다.

상기 하드코팅 조성물을 15cm x 20cm, 두께 180  $\mu\text{m}$ 의 PC/PMMA  
공압출 지지 기재의 양면에 도포하였다. 이후의 공정은 실시예 1 과 동일한  
30 방법으로 하여 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 3

바인더용 단량체로 입경이 20-30nm인 나노 실리카가 약 30 중량% 분산된 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 복합체 8g (실리카 2.4g, DPHA 5.6g) 만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 4

입경이 20-30nm인 나노 실리카가 40 중량% 분산된 실리카-디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 복합체 9g (실리카 3.6g, DPHA 5.4g), 제조예 1 의 폴리로타세인 1g, 광 개시제(상품명: Darocur TPO) 0.2g, 벤조트리아졸계 황변방지제(상품명: Tinuvin 400) 0.1g, 불소계 계면활성제(상품명: FC4430) 0.05g을 혼합하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

이후의 공정은 실시예 1 과 동일한 방법으로 하여 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 5

제조예 1 의 폴리로타세인 1g 대신 우레탄 아크릴레이트계 폴리머(상품명: UA200PA, 신나카무라 화학, 중량평균 분자량 2,600 g/mol, ASTM D638 에 의한 신율 170%) 1g을 사용한 것을 제외하고는 것을 제외하고는 실시예 4 와 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 6

제조예 1 의 폴리로타세인 1g 대신 우레탄 아크릴레이트계 폴리머(상품명: UA340P, 신나카무라 화학, 중량평균 분자량 13,000 g/mol, ASTM D638 에 의한 신율 150%) 1g을 사용한 것을 제외하고는 것을 제외하고는 실시예 4 와 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 6 에서, 하드코팅 조성물의 각 성분 및 함량은 하기 표 1 에 정리하였다.

[표 1]

| No.   | 바인더용 단량체              |                   | 광중합성<br>탄성<br>중합체<br>(단위:g) | 무기<br>미립자<br>(단위:g) | 지지 기재   |
|-------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------|---------|
|       | 3-6 관능성<br>아크릴레이<br>트 | 1-2 관능성<br>아크릴레이트 |                             |                     |         |
| 실시예 1 | DPHA 4.8g             | HEA 2g            | 0                           | 3.2                 | PET     |
| 실시예 2 | DPHA 4.8g             | HEA 2g            | 0                           | 3.2                 | PC/PMMA |
| 실시예 3 | DPHA 5.6g             | 0                 | 0                           | 2.4                 | PET     |
| 실시예 4 | DPHA 5.4g             | 0                 | 1                           | 3.6                 | PET     |
| 실시예 5 | DPHA 5.4g             | 0                 | 1                           | 3.6                 | PET     |
| 실시예 6 | DPHA 5.4g             | 0                 | 1                           | 3.6                 | PET     |

## &lt;실험예&gt;

## &lt;측정 방법&gt;

## 5 1) 연필 경도

연필경도 측정기를 이용하여 측정 표준 JIS K5400 에 따라 1.0kg의 하중으로 3 회 왕복한 후 흠집이 없는 경도를 확인하였다.

## 2) 내찰상성

10 마찰시험기에 강철솜(#0000)을 장착한 후 0.5kg의 하중으로 400 회 왕복한 후 흠집의 개수를 평가하였다. 흠집이 2 개 이하인 경우 ○, 흠집이 2 개 이상 5 개 미만인 경우 △, 흠집이 5 개 이상인 경우 x로 평가하였다.

## 3) 내광성

15 UVB 파장 영역의 자외선 램프에 72 시간 이상 노출 전후 color b값의 차이를 측정하였다.

## 4) 투과율 및 헤이즈

20 분광광도계(기기명: COH-400)를 이용하여 투과율 및 헤이즈를 측정하였다.

## 5) 내습열 켄 특성

각 하드코팅 필름을 10cm x 10cm로 잘라 온도 85℃ 및 습도 85%의 챔버에 72 시간 동안 보관한 후 평면에 위치시켰을 때 각 모서리의 일변이  
5 평면으로부터 이격되는 거리의 최대값을 측정하였다.

## 6) 원통형 굴곡 테스트

각 하드코팅 필름을 직경 3cm의 원통형 만드렐에 끼워 감은 후 크랙 발생유무를 판단하여 크랙이 발생하지 않은 경우를 OK, 크랙이 발생한  
10 경우를 X로 평가하였다.

## 7) 내충격성

22g의 쇠구슬을 40cm높이에서 각 하드코팅 필름 상에 떨어뜨렸을 때 크랙 발생 유무로 내충격성을 판단하여 크랙이 발생하지 않은 경우를 OK,  
15 크랙이 발생한 경우를 X로 평가하였다.

상기 물성 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

|            | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 연필경도       | 8H    | 8H    | 9H    | 9H    | 9H    | 8H    |
| 내찰상성       | O     | O     | O     | O     | O     | O     |
| 내광성        | 0.20  | 0.20  | 0.24  | 0.20  | 0.25  | 0.21  |
| 투과율        | 92.2  | 92.5  | 92.4  | 92.0  | 92.3  | 91.8  |
| 헤이즈        | 0.4   | 0.2   | 0.4   | 0.3   | 0.2   | 0.3   |
| 굴곡테스트      | OK    | OK    | OK    | OK    | OK    | OK    |
| 내습열<br>켄특성 | 0.0mm | 0.0mm | 0.0mm | 0.0mm | 0.0mm | 0.0mm |
| 내충격성       | OK    | OK    | OK    | OK    | OK    | OK    |

20 상기 표 2와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 6의 제조방법에 따라

수득된 하드코팅 필름은 각 물성에서 모두 양호한 특성을 나타내었다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 바인더용  
단량체; 무기 미립자; 및 광 개시제를 포함하는 하드코팅 조성물을 지지  
5 기재의 양 면에 도포하는 단계; 및

도포된 상기 하드코팅 조성물에 자외선을 조사하여 동시에  
광경화함으로써 하드코팅 층을 형성하는 단계를 포함하는 하드코팅 필름의  
제조방법.

## 10 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는  
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시  
트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA),  
펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (PETA), 및 디펜타에리트리톨  
15 헥사아크릴레이트(DPHA)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는  
하드코팅 필름의 제조방법.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 바인더용 단량체는 1 내지 2 관능성  
20 아크릴레이트계 단량체를 더 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법.

## 【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체는  
하이드록시에틸아크릴레이트(HEA), 하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA),  
25 헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 트리프로필렌글리콜  
디아크릴레이트(TPGDA), 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(EGDA)로  
이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법.

## 【청구항 5】

30 제 1 항에 있어서, 상기 바인더용 단량체는 광경화성 탄성 중합체를

더 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 광경화성 탄성 중합체는 ASTM D638 에 의해  
5 측정된 신율(elongation)이 15 내지 200%인 하드코팅 필름의 제조방법.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 광경화성 탄성 중합체는 폴리카프로락톤,  
우레탄 아크릴레이트계 폴리머, 및 폴리로타세인으로 이루어진 군으로부터  
10 선택되는 1 종 이상을 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 폴리로타세인은 말단에 (메타)아크릴레이트계  
화합물이 도입된 락톤계 화합물이 결합된 고리형 화합물; 상기 고리형  
15 화합물을 관통하는 선형 분자; 및 상기 선형 분자의 양 말단에 배치되어  
상기 고리형 화합물의 이탈을 방지하는 봉쇄기를 포함하는 하드코팅 필름의  
제조방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 지지 기재는  
20 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 사이클릭 올레핀  
공중합체(cyclic olefin copolymer, COC), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAC),  
폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에틸렌(polyethylene, PE),  
폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA),  
25 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon, PEEK),  
폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN),  
폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI), 폴리이미드(polyimide, PI),  
트리아세틸셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC) 및 MMA(methyl methacrylate)으로  
이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 하드코팅 필름의  
30 제조방법.

**【청구항 10】**

제 1 항에 있어서, 상기 하드코팅 조성물의 도포는, 바코팅 방식,  
나이프 코팅방식, 롤 코팅방식, 블레이드 코팅방식, 다이 코팅방식, 마이크로  
5 그라비아 코팅방식, 콤마코팅 방식, 슬롯다이 코팅방식, 립 코팅방식, 또는  
솔루션 캐스팅(solution casting)방식으로 수행되는 하드코팅 필름의 제조방법.

**【청구항 11】**

제 1 항에 있어서, 상기 하드코팅 조성물을 지지 기재의 양 면에  
10 동시에 도포하는 하드코팅 필름의 제조방법.

**【청구항 12】**

제 1 항에 있어서, 상기 무기 미립자는 입경이 100nm 이하인  
하드코팅 필름의 제조방법.

15

**【청구항 13】**

제 1 항에 있어서, 상기 무기 미립자는 실리카 나노 미립자, 알루미늄  
옥사이드 미립자, 티타늄 옥사이드 미립자 및 징크 옥사이드 미립자로  
이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 하드코팅 필름의  
20 제조방법.

**【청구항 14】**

제 1 항에 있어서, 상기 하드코팅 조성물을 100 중량부로 할 때, 상기  
바인더용 단량체를 35 내지 85 중량부, 상기 무기 미립자를 10 내지  
25 60 중량부 및 상기 광 개시제를 0.5 내지 10 중량부로 포함하는 하드코팅  
필름의 제조방법.

**【청구항 15】**

제 1 항에 있어서, 상기 하드코팅 조성물은 첨가제를 더 포함하는  
30 하드코팅 필름의 제조방법.

**【청구항 16】**

제 15 항에 있어서, 상기 첨가제는 1 내지 2 관능성 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 계면 활성제를 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법.

**【청구항 17】**

제 15 항에 있어서, 첨가제는 벤조페논계 화합물 또는 벤조트리아졸계 화합물을 포함한 황변 방지제를 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법.

**【청구항 18】**

제 1 항에 있어서, 상기 하드코팅 조성물은 유기 용매를 더 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법.

**【청구항 19】**

제 1 항에 있어서, 상기 하드코팅 층의 두께는 50 내지 300 $\mu$ m인 하드코팅 필름의 제조방법.

**【청구항 20】**

제 1 항에 있어서, 상기 지지 기재 및 상기 하드코팅 층의 두께의 비가 1:0.5 내지 1:2 인 하드코팅 필름의 제조방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2013/004805****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C09D 4/02(2006.01)i, G02B 1/10(2006.01)i, C09D 133/04(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 7/04; G02B 1/11; C08B 37/16; C09D 175/06; C08L 5/16; C09D 133/08; C09D 7/12; C09D 175/04; C09D 4/00; G02B 5/00; C08L 75/06; C08J 5/18; C09D 4/02; G02B 1/10; C09D 133/04

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) &amp; Keywords: hard coating, acrylate-type monomers, functional, inorganic fine particle, photoinitiator, photocurable elastomer

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KR 10-1127952 B1 (SKC CO., LTD.) 23 March 2012                                     | 1-7,9-20              |
| Y         | See abstract; claims 1, 3-4 and 6-7; paragraphs [0011]-[0040].                     | 8                     |
| Y         | KR 10-2011-0058743 A (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) 01 June 2011                    | 8                     |
|           | See claim 1; paragraphs [0083]-[0123].                                             |                       |
| A         |                                                                                    | 1-7,9-20              |
| A         | KR 10-2004-0083916 A (LG CHEM. LTD.) 06 October 2004                               | 1-20                  |
|           | See abstract; claims 1-14.                                                         |                       |
| A         | KR 10-2010-0037519 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 09 April 2010                   | 1-20                  |
|           | See abstract; claims 1-13.                                                         |                       |
| A         | KR 10-2009-0044089 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 07 May 2009             | 1-20                  |
|           | See abstract; claims 1-11.                                                         |                       |
| A         | JP 2008-138165 A (TORAY IND., INC.) 19 June 2008                                   | 1-20                  |
|           | See abstract; claims 1-11.                                                         |                       |



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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 AUGUST 2013 (21.08.2013)

Date of mailing of the international search report

**22 AUGUST 2013 (22.08.2013)**

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/KR2013/004805**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                                     | Publication<br>date                                                |
|-------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| KR 10-1127952 B1                          | 23/03/2012          | NONE                                                                                        |                                                                    |
| KR 10-2011-0058743 A                      | 01/06/2011          | CN 102105515 A<br>EP 2295490 A1<br>EP 2295490 A4<br>US 2011-0124823 A1<br>WO 2010-024431 A1 | 22/06/2011<br>16/03/2011<br>30/05/2012<br>26/05/2011<br>04/03/2010 |
| KR 10-2004-0083916 A                      | 06/10/2004          | KR 10-0569754 B1                                                                            | 11/04/2006                                                         |
| KR 10-2010-0037519 A                      | 09/04/2010          | NONE                                                                                        |                                                                    |
| KR 10-2009-0044089 A                      | 07/05/2009          | NONE                                                                                        |                                                                    |
| JP 2008-138165 A                          | 19/06/2008          | NONE                                                                                        |                                                                    |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C09D 4/02(2006.01)i, G02B 1/10(2006.01)i, C09D 133/04(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 7/04; G02B 1/11; C08B 37/16; C09D 175/06; C08L 5/16; C09D 133/08; C09D 7/12; C09D 175/04; C09D 4/00; G02B 5/00; C08L 75/06; C08J 5/18; C09D 4/02; G02B 1/10; C09D 133/04

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:하드코팅, 아크릴레이트계 단량체, 관능성, 무기미립자, 광개시제, 광경화성 탄성 중합체

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                | 관련 청구항    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| X     | KR 10-1127952 B1 (에스케이씨 주식회사) 2012.03.23<br>요약; 청구항 1, 3-4 및 6-7; 단락 [0011]-[0040] 참조.    | 1-7, 9-20 |
| Y     |                                                                                           | 8         |
| Y     | KR 10-2011-0058743 A (아도반스토 소후토 마테리아루즈 가부시기가이사) 2011.06.01<br>청구항 1; 단락 [0083]-[0123] 참조. | 8         |
| A     |                                                                                           | 1-7, 9-20 |
| A     | KR 10-2004-0083916 A (엘지화학 주식회사) 2004.10.06<br>요약; 청구항 1-14 참조.                           | 1-20      |
| A     | KR 10-2010-0037519 A (동우화인켐 주식회사) 2010.04.09<br>요약; 청구항 1-13 참조.                          | 1-20      |
| A     | KR 10-2009-0044089 A (금호석유화학 주식회사) 2009.05.07<br>요약; 청구항 1-11 참조.                         | 1-20      |
| A     | JP 2008-138165 A (TORAY IND., INC.) 2008.06.19<br>요약; 청구항 1-11 참조.                        | 1-20      |

☐ 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  
2013년 08월 21일 (21.08.2013)

국제조사보고서 발송일  
2013년 08월 22일 (22.08.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  
대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)  
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관  
홍성란  
전화번호 +82-42-481-5405



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                      | 공개일                                                                |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| KR 10-1127952 B1      | 2012/03/23 | 없음                                                                                          |                                                                    |
| KR 10-2011-0058743 A  | 2011/06/01 | CN 102105515 A<br>EP 2295490 A1<br>EP 2295490 A4<br>US 2011-0124823 A1<br>WO 2010-024431 A1 | 2011/06/22<br>2011/03/16<br>2012/05/30<br>2011/05/26<br>2010/03/04 |
| KR 10-2004-0083916 A  | 2004/10/06 | KR 10-0569754 B1                                                                            | 2006/04/11                                                         |
| KR 10-2010-0037519 A  | 2010/04/09 | 없음                                                                                          |                                                                    |
| KR 10-2009-0044089 A  | 2009/05/07 | 없음                                                                                          |                                                                    |
| JP 2008-138165 A      | 2008/06/19 | 없음                                                                                          |                                                                    |