

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 18일 (18.01.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/012800 A1

- (51) 국제특허분류:
C09D 7/12 (2006.01) **C08J 7/04** (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007229
- (22) 국제출원일: 2017년 7월 6일 (06.07.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0087517 2016년 7월 11일 (11.07.2016) KR
- (71) 출원인: (주)엘지하우시스 (**LG HAUSYS, LTD.**) [KR/KR]; 07326 서울시 영등포구 국제금융로 10 원아이에프 씨 빌딩, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김의중 (**KIM, Eui-Jong**); 08777 서울시 관악구 신림로 318, 1607호, Seoul (KR). 장동식 (**JANG, Dong-Sik**); 16336 경기도 수원시 장안구 이목로 24, 126동 2703호, Gyeonggi-do (KR). 김단아 (**KIM, Dan-A**); 02801 서울시 성북구 정릉로 402, 101동 704호, Seoul (KR). 이승

훈 (**LEE, Seung-Hun**); 14116 경기도 안양시 동안구 흥안대로109번길 26, 504호, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 대아 (**DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING**); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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,

(54) Title: HARD COATING COMPOSITION HAVING IMPROVED ABRASION RESISTANCE AFTER CURING, AND MOLDED FILM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 경화 후의 내마모성이 향상된 하드코팅 조성물 및 이를 포함하는 성형필름



(57) Abstract: The present invention relates to: a hard coating composition, which has improved abrasion resistance after curing, by containing a surface type additive which comprises a polysiloxane compound and having a rheology index of 1.0-1.2 determined by the following formula 1; and a molded film comprising a substrate layer and a hard coating layer formed on the substrate layer, wherein the hard coating layer is formed from a hard coating composition containing a surface type additive which comprises a polysiloxane compound and having a rheology index of 1.0-1.2 determined by the following formula 1. [Formula 1] Rheology index = (viscosity at low shear rate)/(viscosity at high shear rate)

(57) 요약서: 본 발명은 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고, 하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인 것을 특징으로 하여 경화 후의 내마모성이 향상된 하드코팅 조성물, 기재 층; 상기 기재 층 상에 형성된 하드코팅 층;을 포함하고, 상기 하드코팅 층은 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고, 하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인 하드코팅 조성물로 형성된 것을 특징으로 하는 성형 필름에 관한 것이다. [식 1] 레올로지-지수 = (저 전단 속도에서의 점도) / (고 전단속도에서의 점도)



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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 경화 후의 내마모성이 향상된 하드코팅 조성물 및 이를 포함하는 성형필름

기술분야

- [1] 본 발명은 하드코팅 조성물 및 이를 포함하는 성형필름에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 하드코팅 층이란 특정 기기를 보호하기 위하여 기기 상에 형성되는 보호 층을 의미한다. 하드코팅 층은 산(acid), 염기와 같은 화학물질 또는 자외선과 같은 광선으로부터 기기를 보호하는 기능을 수행하기도 하나 하드코팅 층의 주요한 기능은 기기를 외부로부터의 충격, 즉 스크래치로부터 보호하는 것이다. 외부로부터의 충격에서 기기를 보호하기 위해 하드코팅 층은 내마모성이 뛰어나야 한다. 하드코팅 층의 내마모성을 향상시키기 위하여 하드코팅 조성물에는 경질 입자가 포함된다. 하드코팅 조성물 내의 경질 입자의 함량과 하드코팅 층의 내마모성은 일반적으로 양의 상관관계를 갖는데, 그렇다고 해서 하드코팅 층의 내마모성을 향상시키기 위해 경질 입자 함량을 계속 높일 수만은 없다. 하드코팅 조성물 내 경질 입자 함량이 높아질수록 하드코팅 층의 유연성이 떨어지기 때문이다. 유연성이 낮은 하드코팅 층은 굽힘과 같은 외부 충격에 특히 취약하며, 크랙(crack) 또는 부분적 박리(chipping)의 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 유연성과 내마모성 모두를 확보하기 위해 하드코팅 조성물 내 경질 입자의 함량을 높이지 않으면서도 하드코팅 층의 내마모성을 높일 수 있는 방안이 요구된다.

[4]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 목적은 하드코팅 층의 유연성과 내마모성 모두를 향상시키기 위하여 하드코팅 조성물 내 경질 입자의 함량을 높이지 않으면서도 하드코팅 층의 내마모성을 향상시킬 수 있는 하드코팅 조성물을 제공하는 것이다.

[6]

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 조성물은 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고, 하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인 것을 특징으로 한다.

[8]

[9] [식 1]

- [10] 레올로지-지수 = (저 전단속도에서의 점도) / (고 전단속도에서의 점도)

- [11]
- [12]
- [13] 상기 하드코팅 조성물은 콜로이드성 실리카(Colloidal silica); 및 알콕시실란(Alkoxysilane);을 포함할 수 있다.
- [14] 상기 콜로이드성 실리카 및 상기 알콕시실란은 졸-겔 반응할 수 있다.
- [15] 상기 표면형 첨가제는 폴리에테르 변형 폴리실록산; 및 에테르 화합물;을 더 포함할 수 있다.
- [16] 상기 표면형 첨가제는 상기 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 0.2 중량부의 비율로 포함될 수 있다.
- [17] 상기 레올로지-지수는 0.1 내지 100 s⁻¹의 저 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도와 100 내지 1000 s⁻¹의 고 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도의 비율 수 있다.
- [18] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 성형 필름은 기재 층; 상기 기재 층 상에 형성된 하드코팅 층;을 포함하고, 상기 하드코팅 층은 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고, 하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인 하드코팅 조성물로 형성된 것을 특징으로 한다.
- [19]
- [20] [식 1]
- [21] 레올로지-지수 = (저 전단속도에서의 점도) / (고 전단속도에서의 점도)
- [22]
- [23] 상기 표면형 첨가제는 상기 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 0.2 중량부의 비율로 포함될 수 있다.
- [24] 상기 레올로지-지수는 0.1 내지 100 s⁻¹의 저 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도와 100 내지 1000 s⁻¹의 고 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도의 비율 수 있다.
- [25] 상기 하드코팅 층의 두께는 2 μ m 내지 15 μ m일 수 있다.
- [26] 상기 하드코팅 조성물은 120°C 내지 200°C에서 열 경화되어 상기 하드코팅 층을 형성될 수 있다.
- [27] 상기 기재 층과 상기 하드코팅 층 사이에는 층간 접착력 향상을 위한 프라이머 층이 존재할 수 있다.
- [28]
- 발명의 효과**
- [29] 본 발명의 하드코팅 조성물은 표면형 첨가제를 포함하고, 1.0 내지 1.2의 범위의 레올로지-지수를 가져 경질 입자 함량을 높이지 않아도 경화 후의 내마모성이 향상된다.
- [30] 특히, 본 발명의 하드코팅 조성물은 1.0 내지 1.2의 범위의 레올로지-지수를

찾기 때문에 그 물성이 이상유체의 물성과 매우 유사하다. 본 발명의 하드코팅 조성물은 이상유체와 같은 물성을 갖는 결과 흐름성이 향상되어있고, 조성물의 흐름성이 향상된 결과 하드코팅 층의 표면은 미끄러워진다. 하트코팅 층은 미끄러운 표면을 가짐으로써 스크래치에 강하고 내마모성이 높다.

[31] 따라서, 본 발명의 하드코팅 조성물로 형성된 하드코팅 층은 내마모성 및 유연성이 모두 향상되어 외부로부터의 스크래치에 잘 견디는 동시에 굽힘과 같은 외부 충격에도 강하다.

[32]

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 성형 필름의 단면을 간략하게 나타낸 것이다.

[34] 도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 성형 필름의 단면을 간략하게 나타낸 것이다.

[35]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[37]

[38] 하드코팅 조성물

[39]

[40] 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 조성물은 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고, 하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인 것을 특징으로 한다.

[41] [식 1]

[42] $\text{레올로지-지수} = (\text{저 전단속도에서의 점도}) / (\text{고 전단속도에서의 점도})$

[43]

[44] 이하에서는 본 발명의 하드코팅 조성물에 포함되는 각 구성들에 대해 상세히 설명한다.

[45]

[46] 표면형 첨가제

[47]

- [48] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면형 첨가제는 폴리실록산(Polysiloxane) 화합물을 포함한다. 표면형 첨가제는 기재와 하드코팅 간의 계면 및 하드코팅과 하드코팅 층 외부 공기간의 계면에 위치하여 하드코팅 층이 균일한 계면을 형성할 수 있도록 작용한다.
- [49] 하드코팅 층은 균일한 계면을 갖기 때문에 하드코팅 조성물을 도포하는 과정에서 하드코팅 층 상의 흐름자국 또는 불균일한 면의 발생이 최소화된다.
- [50] 상기 하드코팅 층 상의 흐름자국 또는 불균일한 면의 한가지 예시로는 분화구(Cratering) 현상을 들 수 있다. 분화구 현상은 도포된 하드코팅 조성물에 이물질이 유입되는 경우 일어날 수 있다. 이물질은 공기 중에 존재하는 미세먼지와 같은 작은 입자일 수 있기 때문에 하드코팅 층 형성 과정에서 이물질의 유입을 완전히 배제시키는 것은 현실적으로 어렵다. 따라서, 하드코팅 층 상에는 분화구 형태의 불균일한 면이 다수 존재할 수 있다.
- [51] 하드코트 층 상의 흐름자국 또는 분화구와 같은 불균일한 면에 존재하는 돌출된 부분은 스크래치에 취약하기 때문에 하드코트 층의 내마모성을 감소시키는 요인이 된다. 본 발명의 하드코팅 층은 표면형 첨가제를 포함함으로써 균일한 계면을 형성하는 결과 표면에 돌출된 부분이 없기 때문에 종래의 하드코트 층에 비하여 내마모성이 우수하다.
- [52] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면형 첨가제는 폴리에테르 변형 폴리실록산; 및 에테르 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [53] 폴리에테르 변형 폴리실록산은 폴리실록산의 측쇄(Side chain)에 에테르 결합이 존재하는 것을 의미한다. 폴리실록산의 측쇄에 존재하는 에테르 결합은 폴리실록산의 극성에 영향을 준다. 구체적으로, 폴리실록산 측쇄에 존재하는 에테르 결합은 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide) 또는 프로필렌 옥사이드(Propylene oxide)의 형태로 존재하는데, 폴리실록산 측쇄에 존재하는 에틸렌 옥사이드의 수가 증가할수록 폴리실록산은 극성을 띠고, 폴리실록산 측쇄에 존재하는 프로필렌 옥사이드의 수가 증가할수록 폴리실록산은 비극성을 띤다. 따라서, 본 발명에 따른 하드코팅 조성물을 제조하고자 하는 자는 하드코팅 조성물의 극성에 따라 폴리에테르 변형 폴리실록산의 극성을 조절할 수 있고, 이는 표면형 첨가제가 하드코팅 층에 더 용이하게 용해될 수 있도록 한다.
- [54] 에테르 화합물은 바람직하게는 분자 내에 친수성기를 포함한 것일 수 있다. 예컨대, 에테르 화합물은 디프로필렌 글라이콜 모노메틸에테르(Dipropylene glycol monomethyl ether)일 수 있다. 에테르 화합물은 일반적으로 비극성으로 유기 용매에 잘 용해되나, 분자 내에 친수성기를 포함하는 친수성기 및 에테르 결합 내 존재하는 산소와 물 분자의 수소결합에 의해 수계 용매에도 용해될 수 있다. 즉, 에테르 화합물은 표면형 첨가제가 유기 용매 및 수계 용매 모두에 용해될 수 있도록 돕는다.
- [55] 본 발명의 일 실시예에 따르면 표면형 첨가제는 하드코팅 조성물 100 중량부에

대하여 0.05 내지 0.2 중량부의 비율로 포함될 수 있다. 하드코팅 조성물에 표면형 첨가제가 0.05 중량부 미만으로 포함되는 경우 표면형 첨가제에 의한 하드코팅 층의 계면 균일화 효과가 미미할 수 있다. 아울러, 표면형 첨가제가 0.2 중량부를 초과하여 포함되는 경우 하드코팅 열 경화 후 접착력 감소 및 백탁 현상 발생의 문제가 있으며 크랙이 발생할 가능성이 커진다.

[56]

[57] 레올로지-지수

[58]

[59] 레올로지-지수는 유체의 물성이 이상유체(ideal fluid)의 물성으로부터 얼마나 벗어나 있는지를 나타내는 기준이다. 이상유체의 경우 레올로지-지수가 1.0이며 레올로지-지수가 1.0 보다 클수록 유체의 물성은 이상유체의 물성과 달라진다.

[60] 레올로지 지수는 점도 측정을 통해 산출할 수 있다. 구체적으로, 레올로지-지수는 하기 식 1과 같이 저 전단속도에서의 유체의 점도와 고 전단속도에서의 유체의 점도의 비이다.

[61] [식 1]

[62] $\text{레올로지-지수} = (\text{저 전단속도에서의 점도}) / (\text{고 전단속도에서의 점도})$

[63] 이 때 저 전단속도와 고 전단속도란 유체에 따라 그 범위가 달라진다. 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 조성물의 저 전단속도는 $0.1 \text{ 내지 } 100 \text{ s}^{-1}$ 을 의미하며, 고 전단속도는 $100 \text{ 내지 } 1000 \text{ s}^{-1}$ 을 의미한다. 상기 전단속도 범위는 하드코팅 조성물이 이상유체와 같이 행동하는지를 확인할 수 있는 가장 적합한 범위이다. 즉, 100 s^{-1} 를 초과하는 전단속도에서 저 전단속도를 측정하거나 100 s^{-1} 미만의 전단속도에서 고 전단속도를 측정할 경우 레올로지-지수의 신뢰성이 낮아질 수 있다.

[64] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 1.0 내지 1.2의 레올로지-지수를 갖기 때문에 유체의 물성이 이상유체의 물성과 매우 유사하다. 본 발명에 따른 하드코팅 조성물은 경화되었을 때 매우 미끄러운 표면을 형성한다. 상기 하드코팅 층의 미끄러운 표면은 표면 마찰력이 낮기 때문에 외부 물체가 하드코팅 층에 충돌하였을 때 스크래치가 덜 발생한다. 아울러, 낮은 표면 마찰력은 하드코팅 층 표면에 오염물질이 오래 머무르지 못하게 한다.

[65]

[66] 콜로이드성 실리카 및 알콕시실란

[67]

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면 하드코팅 조성물에는 콜로이드성 실리카(Colloidal silica) 및 알콕시실란(Alkoxysilane)이 포함될 수 있다.

[69] 콜로이드성 실리카는 입자가 비교적 장기간에 걸쳐 분산액으로부터 침강되지 않는 분산액 또는 졸로부터 유래되는 실리카 입자를 의미한다. 콜로이드성 실리카(Colloidal silica)는 화학적으로 안정한 경질 입자로 하드코팅 층의 내마모성을 증가시킨다. 콜로이드성 실리카는 규산 나트륨(Sodium

silicate)로부터 이온교환법, 산-중화법에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 하드코팅 조성물에 사용되기 적합한 콜로이드성 실리카는 45nm 내지 80nm의 직경을 갖는다. 상기 범위는 콜로이드성 실리카가 하드코팅 층 내의 경질 입자로 작용할 수 있으면서도 하드코팅 층의 유연성을 크게 저하시키지 않을 수 있는 크기이다. 즉, 콜로이드성 실리카 입자의 직경이 45nm 미만일 경우 하드코팅 층 내에서 경질 입자로 작용해 하드코팅 층의 내마모성을 향상시키기 부족하다. 또한, 콜로이드성 실리카 입자의 직경이 80nm를 초과할 경우에는 콜로이드성 입자에 의해 하드코팅 층의 유연성이 떨어지고, 하드코팅 층에 크랙이 발생할 수 있다.

- [70] 알콕시실란은 콜로이드성 실리카 입자 간을 가교하는 기능을 수행한다. 알콕시실란 화합물로 사용할 수 있는 물질은 (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란(APTMS), 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES), 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS), 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(GOPTMS), 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란(ICPTES), 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(MPTMS), 메틸트리에톡시실란(MTES), 메틸트리메톡시실란(MTMS), 비닐트리에톡시실란(VTES), 3-메르캅토프로필트리에톡시실란(MPTES), 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(MPTMS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 알콕시실란은 흔히 산업분야에서 경화제로 사용되는 염소계 커플링제와 비교하였을 때, 반응 중 염화수소(HCl)이 부산물로 발생하지 않기 때문에 친환경적이라는 이점을 갖는다.
- [71] 본 발명의 일 실시예에 따르면 콜로이드성 실리카와 알콕시실란은 졸-겔 반응으로 서로 결합되어 유리질에 가까운 유-무기 혼성 복합재료를 형성할 수 있다. 졸-겔 공정은 균일상의 세라믹 혹은 유리 제품을 제조함에 있어서 기존에 사용되던 규산염의 고온 용융 방법 대신에 상온에서 우수한 반응성을 갖는 금속 알콕사이드 전구체를 이용하여 콜로이드 상태의 졸에서 겔로 반응시킨 후 건조 및 경화 과정을 통해 균일한 무기 산화물을 얻는 방법이다. 졸-겔 공정에 의하면 기존의 고온 용융 방법에 비하여 훨씬 낮은 온도에서 생성물을 얻을 수 있고, 높은 화학적 균일성을 얻을 수 있으며, 박막 또는 나노 입자 등의 특별한 형상의 제품을 얻을 수 있다. 졸-겔 공정을 이용하면 용액 중 가수분해 반응 및 축합 반응을 통하여 기능성 코팅용액, 금속 산화물 나노입자, 기능성 세라믹을 경제적으로 제조할 수 있다. 따라서, 졸-겔 공정에 의하면 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻을 수 있으며, 특히 무기계 전구체에 유기물을 첨가하여 반응시킴으로써 무기물과 유기물의 중간 성격을 갖는 유-무기 혼성 복합재료를 얻을 수 있다. 졸-겔 공정으로 제조된 유-무기 혼성 복합재료는 무기물이 갖는

내마모성, 투명성 등의 장점과 유기물이 갖는 유연성, 성형성 등의 장점을 모두 갖는 새로운 특성의 물질이다.

- [72] 즉, 본 발명의 일 실시예에서 무기물인 콜로이드성 실리카와 유기물인 알콕시실란의 졸-겔 반응에 의하여 생성된 하드코팅 층은 콜로이드성 실리카에 의한 내마모성과 알콕시실란에 의한 유연성 모두를 갖는다.

[73]

[74] 성형 필름(10)

[75]

- [76] 도 1을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 성형 필름(10)은 기재 층(100); 상기 기재 층(100) 상에 형성된 하드코팅 층(200);을 포함하고, 상기 하드코팅 층은 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고, 하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인 하드코팅 조성물로 형성된 것을 특징으로 한다.

- [77] 이하에서는 본 발명의 성형 필름(10)에 포함되는 각 구성들에 대해 상세히 설명한다.

[78]

[79] 기재 층(100)

[80]

- [81] 기재 층(100)을 이루는 물질은 성형 필름(10)의 용도에 따라 달라질 수 있으나, 일반적으로 강도가 우수하고 투과율이 높을 것이 요구된다.

- [82] 기재 층(100)으로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN), 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES), 폴리 카보네이트(Poly carbonate; PC), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리 프로필렌(poly propylene; PP) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[83]

[84] 하드코팅 층(200)

[85]

- [86] 하드코팅 층(200)은 본 발명에 따른 하드코팅 조성물이 경화되어 형성된 것이다. 하드코팅 층(200)을 이루는 하드코팅 조성물에 관한 사항은 전술한 바와 같다.

- [87] 본 발명의 일 실시예에 따르면 표면형 첨가제는 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 0.2 중량부의 비율로 포함될 수 있다. 하드코팅 조성물에 표면형 첨가제가 0.05 중량부 미만으로 포함되는 경우 표면형 첨가제에 의한 하드코팅 층의 계면 균일화 효과가 미미할 수 있다. 아울러, 표면형 첨가제가 0.2 중량부를 초과하여 포함되는 경우 하드코팅 조성물 생산 비용 증가의 문제가 있으며, 하드코팅 조성물의 기재에 대한 접착력이 감소될 수 있다.

- [88] 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 조성물의 저 전단속도는 0.1 내지 100s⁻¹

을 의미하며, 고 전단속도는 100 내지 1000s⁻¹을 의미한다. 상기 전단속도 범위는 하드코팅 조성물이 이상유체와 같이 행동하는지를 확인할 수 있는 가장 적합한 범위이다. 즉, 100s⁻¹를 초과하는 전단속도에서 저 전단속도를 측정하거나 100s⁻¹ 미만의 전단속도에서 고 전단속도를 측정할 경우 레올로지-지수의 신뢰성이 낮아질 수 있다.

[89] 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 층(200)은 그 두께가 2 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 하드코팅 층(200)의 두께가 2 μ m 미만일 경우 하드코팅 층(200)에 의한 기재 보호 효과가 불충분할 수 있고, 깊은 스크래치에 기재 층(100)이 손상될 우려가 있다. 아울러, 하드코팅 층(200)의 두께가 20 μ m를 초과할 경우 하드코팅 층(200)이 너무 두꺼워 성형 필름(10) 전체의 무게를 증가시킬 수 있다. 성형 필름(10)의 무게가 증가하는 경우, 성형 필름(10)의 활용성이 떨어질 수 있다. 아울러, 20 μ m보다 두꺼운 하드코팅 층(200)은 경화에 소요되는 시간이 길어 성형 필름(10) 제조 공정의 효율을 저하시킬 수 있다.

[90] 하드코팅 층(200)은 바람직하게는 하드코팅 조성물을 열 경화시켜 형성할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 하드코팅 조성물의 열 경화가 이루어지는 온도는 120°C 내지 200°C이다. 열 경화가 이루어지는 온도가 120°C 미만일 경우 열 경화 시간이 지나지게 길어지기 때문에 생산성에 있어서 문제가 있다. 아울러, 열 경화가 이루어지는 온도가 200°C를 초과할 경우 열 경화 과정에서 기재 층(100)이 변형될 우려가 있다.

[91]

[92] 프라이머 층(300)

[93]

[94] 도 2에 개시된 본 발명의 일 실시예에 따르면 기재 층(100)과 하드코팅 층(200) 사이에는 층간 접착력 향상을 위한 프라이머 층(300)이 존재할 수 있다.

[95] 프라이머 층(300)은 기재 층(100)과 하드코팅 층(200)이 서로 잘 접착될 수 있게 한다. 프라이머 층(300)을 형성하기 위해서는 폴리우레탄계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리아미드계, 염소화 폴리올레핀계 수지, 염소화 에틸렌-초산비닐 공중합체 수지, 고무계 수지 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[96] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하고, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[97]

[98] <실시예>

[99] <성형 필름의 제조>

[100] 본 발명의 실시예와 비교예의 성형 필름을 제조하기 위하여, 100 μ m 두께의 폴리 카보네이트(Poly carbonate; PC)를 기재 층으로 사용하였다. 상기 기재 층 상에는 하드코팅 조성물과 PMMA 수지로 이루어진 프라이머 층을 도포하고 오븐에서

130°C로 10분 동안 열 경화시켰다. 실시예와 비교예의 하드코팅 층은 10 μ m의 두께를 가졌다. 실시예와 비교예의 하드코팅 조성물은 모두 Ludox® LS-30 콜로이드성 실리카와 비닐 트리메톡시 실란(VTMS)을 포함하며, 상기 콜로이드성 실리카와 VTMS를 산성 조건에서 졸-겔 반응시켰다.

- [101] 실시예와 비교예의 하드코팅 조성물은 표면형 첨가제 포함 여부에서 차이가 있는데, 실시예 1 및 실시예 2의 경우 콜로이드성 실리카와 알콕시실란의 졸-겔 반응 과정 중 하드코팅 조성물에 표면형 첨가제를 각각 0.2 중량부, 0.15 중량부 첨가하였다. 그러나, 비교예 1의 하드코팅 조성물에는 표면형 첨가제가 0.01 중량부 첨가되었으며, 비교예 2 및 비교예 3의 하드코팅 조성물에는 표면형 첨가제가 첨가되지 않았다. 다만, 비교예 3의 경우에는 콜로이드성 실리카의 함량을 다른 실시예 및 비교예에서의 콜로이드성 실리카 함량의 2배로 늘렸다.

[102]

[103] <레올로지-지수의 평가>

- [104] 비교예 및 실시예의 레올로지-지수를 평가하기 위하여, 80s⁻¹의 전단속도에서 하드코팅 조성물의 점도를 측정하고 400s⁻¹의 전단속도에서 하드코팅 조성물의 점도를 측정하여 그 비를 구하였다. 점도의 측정은 Rotating Concentric-Cylinder Viscometer를 이용하여 이루어졌다.

[105]

[106] <내마모성의 평가>

- [107] 비교예 및 실시예의 성형 필름의 내마모성을 평가하기 위하여, ASTM D 1044-99 규격에 따라 연삭 마모 시험(Taber Abrasion test)을 통해 연삭 마모(Abrasive wear)의 정도를 평가하였다. 구체적으로, 500g x 2ea 하중의 CS10F 마모륜을 이용하여 성형 필름을 연삭시키기 전후의 성형 필름의 흐림 정도(Haze)를 측정하여 연삭 전후 흐림 정도의 변화량(Δ haze)를 계산하였다. 연삭 전후 흐림 정도의 변화량이 작을수록 내마모성이 우수하다.

[108]

[109] <유연성의 평가>

- [110] 비교예 및 실시예의 성형 필름의 유연성을 평가하기 위하여, ASTM D790에 근거하여 3점 벤딩 시험(3-point bending test)을 실시하고 굴곡탄성율을 측정하였다. 굴곡탄성율이 높을수록 성형 필름 및 하드코팅 층의 유연성이 우수하다.

- [111] 실시예 및 비교예의 성형 필름의 내마모성과 레올로지-지수 평가 결과는 하기 표 1과 같다.

[112]

[113] [표1]

	콜로이드성 실리카 함량	표면형 첨가제 함량	레올로 지-지수	Δ haze	내마모성 평가	굴곡탄성율
실시예 1	80	0.2	1.18	7.8	우수	3.7
실시예 2	80	0.15	1.09	7.0	우수	3.64
비교예 1	80	0.01	1.31	9.5	미달	3.6
비교예 2	80	0	1.27	8.7	미달	3.61
비교예 3	160	0	1.8	7.2	우수	2.8

[114] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이 표면형 첨가제가 각각 0.2 중량부, 0.15 중량부 포함되어있고, 레올로지-지수가 각각 1.18, 1.09인 실시예 1 및 2의 성형 필름은 하드코팅 층의 내마모성이 우수했다. 비교예 1 및 2의 성형 필름 하드 코팅 층은 Δ haze 값이 실시예의 성형 필름 하드 코팅 층의 Δ haze 값에 비하여 높았다. 이는 표면형 첨가제가 충분히 들어있지 않고, 레올로지-지수가 높은 비교예의 하드코팅 층은 연삭 마모에 취약함을 나타내는 것이다. 아울러, 비교예 3의 경우 레올로지-지수가 높고, 표면형 첨가제도 포함되지 않았으나 콜로이드성 실리카의 함량이 월등히 높았기에 내마모성 평가 결과는 우수했다.

[115] 콜로이드성 실리카 함량이 동일한 실시예 1,2 및 비교예 1,2는 하드코팅 층의 유연성을 나타내는 척도인 굴곡탄성율이 우수했다. 그러나, 비교예 3의 경우 경질 입자인 콜로이드성 실리카가 과량 포함되어있어 굴곡탄성율이 낮았다. 이는 비교예 3과 같이 내마모성을 높이기 위하여 콜로이드성 실리카의 함량을 높일 경우 하드코팅 층의 굴곡탄성율, 즉 유연성이 떨어질 수 있음을 보여주는 것이다.

[116]

[117] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고,
하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인 것을 특징으로
하여 경화 후의 내마모성이 향상된
하드코팅 조성물.
- [식 1]
레올로지-지수 = (저 전단속도에서의 점도) / (고 전단속도에서의 점도)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 하드코팅 조성물은
콜로이드성 실리카(Colloidal silica); 및
알콕시실란(Alkoxysilane);을 포함하는 것을 특징으로 하는
하드코팅 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 콜로이드성 실리카 및 상기 알콕시실란은 졸-겔 반응하는 것을
특징으로 하는
하드코팅 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 표면형 첨가제는
폴리에테르 변형 폴리실록산; 및
에테르 화합물;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는
하드코팅 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 표면형 첨가제는 상기 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 0.05
내지 0.2 중량부의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는
하드코팅 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 레올로지-지수는
0.1 내지 100 s⁻¹의 저 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도와 100 내지
1000 s⁻¹의 고 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도의 비인 것을
특징으로 하는
하드코팅 조성물.
- [청구항 7] 기재 층; 및
상기 기재 층 상에 형성된 하드코팅 층;을 포함하고,
상기 하드코팅 층은
폴리실록산 화합물을 포함하는 표면형 첨가제를 포함하고,
하기 식 1에 의해 결정되는 레올로지-지수가 1.0 내지 1.2인
하드코팅 조성물로 형성된 것을 특징으로 하는

성형 필름.

[식 1]

레올로지-지수 = (저 전단속도에서의 점도) / (고 전단속도에서의 점도)

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 표면형 첨가제는 상기 하드코팅 조성물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 0.2 중량부의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는
성형 필름.

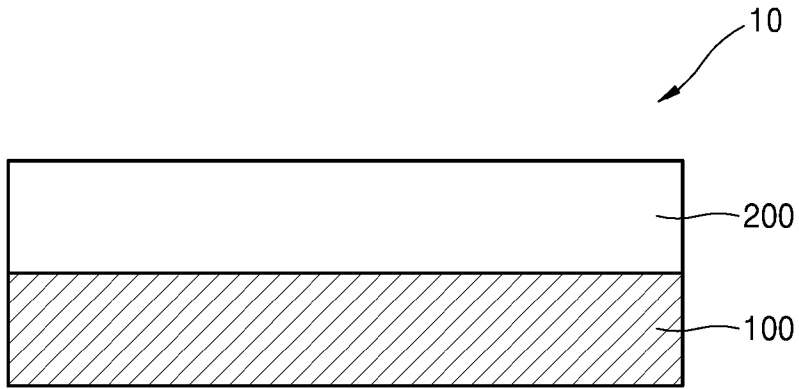
[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 레올로지-지수는
0.1 내지 100 s⁻¹의 저 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도와 100 내지 1000 s⁻¹의 고 전단속도에서의 하드코팅 조성물의 점도의 비인 것을
특징으로 하는
성형 필름.

[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 하드코팅 층의 두께는 2 μ m 내지 20 μ m인 것을 특징으로 하는
성형 필름.

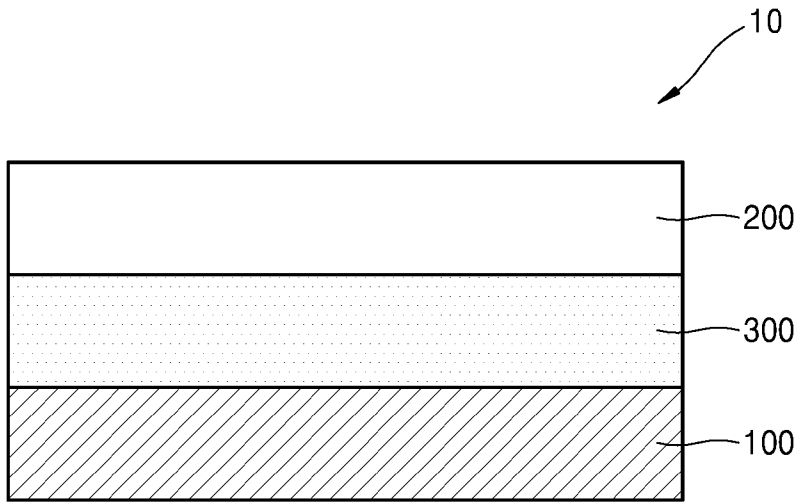
[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 하드코팅 조성물은 120°C 내지 200°C에서 열 경화되어 상기
하드코팅 층을 형성하는 것을 특징으로 하는
성형 필름.

[청구항 12] 제7항에 있어서,
상기 기재 층과 상기 하드코팅 층 사이에 층간 접착력 향상을 위한
프라이머 층이 존재하는 것을 특징으로 하는
성형 필름.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/007229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 7/12(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i, C08J 7/04(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)

C09D 7/12; G02B 1/11; C09D 133/06; C09D 4/02; G02B 1/10; B32B 27/08; C08J 7/04

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) & Keywords: hard coating, polysiloxane, surface type additives, rheology-index, Colloidal silica, Alkoxysilane, polyether modified polysiloxane, ether compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0081201 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 08 July 2016	1,4-12
Y	See paragraphs [0045]-[0046], [0057], [0070]-[0071]; claims 1, 8, 13-15.	2-3
Y	SON, Dae Hee et al., "Synthesis and Characteristics of Hard Coating Solution Using Colloidal Silica and Organic Silane through Sol-Gel Process", Appl. Chem. Eng., December 2011, vol. 22, no. 6, pages 691-696 See abstract.	2-3
A	KR 10-2016-0059868 A (HYOSUNG CORPORATION) 27 May 2016 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2011-0130142 A (DAEHA MANTECH CO., LTD.) 05 December 2011 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2011-0047596 A (DONGWOO FINE-CHEM. CO., LTD.) 09 May 2011 See the entire document.	1-12



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

26 OCTOBER 2017 (26.10.2017)

Date of mailing of the international search report

27 OCTOBER 2017 (27.10.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/007229

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0081201 A	08/07/2016	NONE	
KR 10-2016-0059868 A	27/05/2016	NONE	
KR 10-2011-0130142 A	05/12/2011	KR 10-1150719 B1	08/06/2012
KR 10-2011-0047596 A	09/05/2011	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/007229

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 7/12(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 7/12; G02B 1/11; C09D 133/06; C09D 4/02; G02B 1/10; B32B 27/08; C08J 7/04

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, 폴리실록산, 표면형 첨가제, 레올로지-지수, 콜로이드성 실리카, 알콕시실란, 폴리에테르 변형 폴리실록산, 에테르 화합물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0081201 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2016.07.08 단락 [0045]-[0046], [0057], [0070]-[0071]; 청구항 1, 8, 13-15 참조.	1, 4-12
Y		2-3
Y	손대희 등, "줄-겔 법에 의한 콜로이드 실리카와 유기 실란을 이용한 하드코팅 용액의 제조 및 특성", Appl. Chem. Eng., 2011.12, 22권, 6호, 페이지 691-696 조록 참조.	2-3
A	KR 10-2016-0059868 A (주식회사 효성) 2016.05.27 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2011-0130142 A (주식회사 대하맨텍) 2011.12.05 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2011-0047596 A (동우 화인켐 주식회사) 2011.05.09 전체 문헌 참조.	1-12

☐ 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

2017년 10월 26일 (26.10.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 10월 27일 (27.10.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



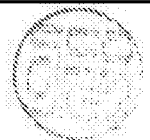
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/007229

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0081201 A	2016/07/08	없음	
KR 10-2016-0059868 A	2016/05/27	없음	
KR 10-2011-0130142 A	2011/12/05	KR 10-1150719 B1	2012/06/08
KR 10-2011-0047596 A	2011/05/09	없음	