(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 2 월 27 일 (27.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/030846 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 7/04 (2006.01) *C08L 51/08* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006775

(22) 국제출원일: 2013 년 7 월 29 일 (29.07.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0092529 2012 년 8 월 23 일 (23.08.2012) KR
10-2013-0089103 2013 년 7 월 26 일 (26.07.2013) 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 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **장영래 (CHANG, Yeong-Rae)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **홍성돈 (HONG, Sung-Don)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **정순화 (JUNG, Soon-Hwa)**; 305-739 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **허은규 (HER, Eun-Kyu)**; 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 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))

WO 2014/030846 A1

(54) **Title**: HARD COATING FILM

(54) **발명의 명칭** : 하드코팅 필름

(57) **Abstract**: The present invention relates to a hard coating film, and more specifically, to a hard coating film exhibiting shock resistance and superior properties. According to the present invention, provided is the hard coating film exhibiting high hardness, shock resistance, scratch resistance, high transparency, and superior processability.

(57) **요약서**: 본 발명은 하드코팅 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내충격성 및 우수한 특성을 나타내는 하드코팅 필름에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 고경도, 내충격성, 내찰상성, 및 고투명도를 나타내며 우수한 가공성을 갖는 하드코팅 필름을 제공할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

하드코팅 필름

【기술분야】

본 발명은 하드코팅 필름에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 고경도 및 우수한 특성을 나타내는 하드코팅 필름에 관한 것이다.

본 출원은 2012년 8월 23일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2012-0092529호, 및 2013년 7월 26일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10- 2013-0089103호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

【배경기술】

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 조성물은 경량이면서도 깨질 우려가 적어 보다 가벼운 모바일 기기를 추구하는 추세에 적합하다. 특히, 고경도 및 내마모성의 특성을 갖는 조성물을 달성하기 위해 지지 기재에 하드코팅 층을 코팅하는 조성물이 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 높아질 수 있지만 하드코팅 층의 경화 수축에 의해 주름이나 컬(curl)이 커지는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 박리가 생기기 쉬워지기 때문에 실용적으로 적용하기는 용이하지 않다.

근래 하드코팅 필름의 고경도화를 실현하는 동시에 하드코팅 층의

균열이나 경화 수축에 의한 컬의 과제를 해결하는 방법이 몇 가지 제안되어 있다.

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

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 고경도 및 우수한 특성을 갖는 하드코팅 필름을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

상기와 같은 문제를 해결하기 위해서 본 발명은,

지지 기재;

상기 지지 기재의 일면에 형성되며, 제 1 광경화성 가교 공중합체를 포함하는 제 1 하드코팅 층; 및

상기 지지 기재의 다른 일면에 형성되며, 제 2광경화성 가교 공중합체, 및 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체 내에 분산되어 있는 무기 미립자를 포함하는 제 2 하드코팅 층을 포함하는 하드코팅 필름을 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명의 하드코팅 필름에 따르면, 고경도, 내충격성, 내찰상성, 및 고투명도를 나타내어 이동통신 단말기, 스마트폰 또는 태블릿 PC의 터치패널, 및 각종 디스플레이의 커버 기판 또는 소자 기판에서 유리를 대체하는 용도로 사용될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명의 하드코팅 필름은,

지지 기재;

상기 지지 기재의 일면에 형성되며, 제 1 광경화성 가교 공중합체를 포함하는 제 1 하드코팅 층; 및

상기 지지 기재의 다른 일면에 형성되며, 제 2 광경화성 가교

공중합체, 및 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체 내에 분산되어 있는 무기 미립자를 포함하는 제 2 하드코팅 층을 포함한다.

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.

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.

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.

이하, 본 발명의 하드코팅 필름을 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따르면, 지지 기재; 상기 지지 기재의 일면에 형성되며, 제 1 광경화성 가교 공중합체를 포함하는 제 1 하드코팅 층; 및 상기 지지 기재의 다른 일면에 형성되며, 제 2 광경화성 가교 공중합체, 및 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체 내에 분산되어 있는 무기 미립자를 포함하는 제 2 하드코팅 층을 포함하는 하드코팅 필름을 제공한다.

본 발명의 하드코팅 필름에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 하드코팅 층이 형성되는 지지 기재는 통상적으로 사용되는 투명성 플라스틱 수지라면 연신필름 또는 비연신 필름 등 지지 기재의 제조방법이나 재료에 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지 기재로는 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephtalate, PET)와 같은 폴리에스테르(polyester), 에틸렌 비닐 아세테이트(ethylene vinyl acetate, EVA)와 같은 폴리에틸렌(polyethylene), 사이클릭 올레핀 중합체(cyclic olefin polymer, COP), 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), 트리아세틸셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), MMA(methyl methacrylate), 또는 불소계 수지 등을 포함하는 필름을 수 있다. 상기 지지 기재는 단층 또는 필요에 따라 서로 같거나 다른 물질로 이루어진 2개 이상의 기재를 포함하는 다층 구조일 수 있으며 특별히 제한되지는 않는다.

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

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지 기재는 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㎛, 또는 약 50 내지 약 800㎛의 두께를 갖는 지지 기재를 사용할 수 있다.

본 발명의 하드코팅 필름은 상기 지지 기재의 양 면에 각각 형성되는 제 1 및 제 2 하드코팅 층을 포함한다.

먼저, 상기 제 1 하드코팅 층은 제 1 광경화성 가교 공중합체를 포함한다.

상기 제 1 광경화성 가교 공중합체는 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 광경화성 탄성 중합체와의 가교 공중합체일 수 있다.

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

또한 본 명세서 전체에서 상기 광경화성 탄성 중합체란, 자외선

조사에 의해 가교 중합될 수 있는 관능기를 포함하며 탄성을 나타내는 고분자 물질을 의미한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광경화성 탄성 중합체는 ASTM D638에 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 가질 수 있다.

상기 광경화성 탄성 중합체는, 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체와 가교 중합되어 경화 후 제 1 하드코팅 층을 형성하며, 형성되는 상기 제 1 하드코팅 층에 유연성 및 내충격성을 부여할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광경화성 탄성 중합체는 중량평균 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 1종 이상일 수 있다.

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.

상기 폴리로타세인(polyrotaxane)은 덤벨 모양의 분자(dumbbell shaped molecule)와 고리형 화합물(macrocycle)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 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

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 구체적인 예로 α-사이클로덱스트린, β-사이클로덱스트린, γ-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 8의 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, 시클로덱스트린기, 아마만탄기, 트리릴기, 플루오레세인기 및 피렌기로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

본 발명의 하드코팅 필름에 따르면, 상기 제 1 하드코팅 층은 상기 광경화성 탄성 중합체를 포함하여 광경화시킴으로써 상기 제 1 하드코팅 층에 고경도 및 유연성을 부여하며, 특히 외부 충격에 의한 손상을 방지하여 우수한 내충격성을 확보할 수 있다.

상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 예를 들어 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA), 하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA), 헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(EGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 또는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 등을 들 수 있다. 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 단독으로 또는 서로 다른 종류를 조합하여 사용할 수 있다.

상기 제 1 광경화성 가교 공중합체는 상기 광경화성 탄성 중합체와, 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체가 가교된 가교 공중합체일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 광경화성 가교 공중합체는 상기 제 1 광경화성 가교 공중합체의 총 중량을 100 중량부로 할 때, 상기 광경화성 탄성 중합체의 20 내지 80 중량부, 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 80 내지 20 중량부, 또는 상기 광경화성 탄성 중합체의 20 내지 60 중량부, 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 40 내지 80 중량부가 가교 중합된 공중합체일 수 있다. 상기와 같이, 상기 제 1 하드코팅 층은, 고탄성의 광경화성 탄성 중합체가 높은 함량으로 가교 결합된 제 1 광경화성 가교 공중합체를 포함함으로써, 높은 내충격성 및 양호한 물성을 달성할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 하드코팅 층은 50㎛ 이상, 예를 들어 약 50 내지 약 300㎛, 또는 약 50 내지 약 200㎛, 또는 약 50 내지 약 150㎛, 또는 약 70 내지 약 150㎛를 가질 수 있다.

한편, 상기 제 1 하드코팅 층은 전술한 제 1 광경화성 가교 공중합체 외에도, 계면활성제, 황변 방지제, 레벨링제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 또한 그 함량은 본 발명의 하드코팅 필름의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로, 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어 상기 제 1 광경화성 가교 공중합체 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 예를 들어 상기 제 1 하드코팅 층은 첨가제로 계면활성제를 포함할 수 있으며, 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제일 수 있다. 이때 상기 계면활성제는 상기 가교 공중합체 내에 분산 또는 가교되어 있는 형태로 포함될 수 있다. 또한, 상기 첨가제로 황변 방지제를 포함할 수 있으며, 상기 황변 방지제로는 벤조페논계 화합물 또는 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

상기 제 1 하드코팅 층은 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 광경화성 탄성 중합체, 광 개시제, 유기 용매, 및 선택적으로

첨가제를 포함하는 제 1 하드코팅 조성물을 지지 기재 상에 도포한 후 광경화시켜 형성할 수 있다.

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, α,α-디메톡시-α-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 2종 이상을 혼합하여 사용할 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, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸글리콜모노에틸에테르, 디에틸글리콜모노프로필에테르, 디에틸글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 제 1 하드코팅 조성물에서, 상기 유기 용매는 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 광경화성 탄성 중합체, 광 개시제, 및 기타 첨가제를 포함하는 고형분에 대하여, 상기 고형분: 상기 유기 용매의 중량비가 약 70 : 30 내지 약 99 : 1가 되도록 포함할 수 있다. 상기와 같이 제 1 하드코팅 조성물이 고형분을 높은 함량으로 포함할 때, 고점도 조성물이 얻어질 수 있으며 이에 따라 후막 코팅(thick coating)이 가능하게 하여 높은 두께, 예를 들어 50㎛ 이상의 제 1 하드코팅 층을 형성할 수 있다.

본 발명의 하드코팅 필름에 있어서, 상기 제 2 하드코팅 층은 상기 지지 기재의 다른 일면에 형성되며, 제 2 광경화성 가교 공중합체, 및 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체 내에 분산되어 있는 무기 미립자를 포함한다.

상기 제 2 광경화성 가교 공중합체는 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 가교 공중합체일 수 있다.

상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA), 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 제 2 광경화성 가교 공중합체는 상기와 같은 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체가 서로 가교 중합된 가교 공중합체일 수 있다.

본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체는 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체에 더하여, 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체가 가교 중합되어 있는 가교 공중합체일 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 있다. 상기 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체도 단독으로 또는 서로 다른 종류를 조합하여 사용할 수 있다.

상기 제 2 광경화성 가교 공중합체가 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체가 가교된 가교 공중합체일 때, 상기 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 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 40:60의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비로 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함할 때, 컬 특성이나 내광성 등의 다른 물성의 저하 없이 고경도 및 유연성을 부여할 수 있다.

또한 본 발명의 하드코팅 필름에 있어서, 상기 제 2 하드코팅 층은 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체 내에 분산되어 있는 무기 미립자를 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 미립자로 입경이 나노 스케일인 무기 미립자, 예를 들어 입경이 약 100 nm 이하, 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 제 2 하드코팅 층은 상기 제 2 하드코팅 층 100 중량부에 대하여, 약 40 내지 약 90 중량부의 제 2 광경화성 가교 공중합체 및 약 10 내지 약 60 중량부의 무기 미립자를 포함할 수 있으며, 또는 약 50 내지 약 80 중량부의 제 2 광경화성 가교 공중합체 및 약 20 내지 약 50 중량부의 무기 미립자를 포함할 수 있다. 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체 및 무기 미립자를 상기 범위로 포함함으로써 우수한 물성의 하드코팅 필름을 형성할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제 2 하드코팅 층은 50㎛ 이상, 예를 들어 약 50 내지 약 300㎛, 또는 약 50 내지 약 200㎛, 또는 약 50 내지 약 150㎛, 또는 약 70 내지 약 150㎛를 가질 수 있다.

한편, 상기 제 2 하드코팅 층은 전술한 제 2 광경화성 가교 공중합체와 무기 미립자, 외에도, 계면활성제, 황변 방지제, 레벨링제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 또한 그 함량은 본 발명의 하드코팅 필름의 물성을

저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로, 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어 제 2 광경화성 가교 공중합체 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 예를 들어 상기 제 2 하드코팅 층은 첨가제로 계면활성제를 포함할 수 있으며, 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제일 수 있다. 이때 상기 계면활성제는 상기 가교 공중합체 내에 분산 또는 가교되어 있는 형태로 포함될 수 있다. 또한, 상기 첨가제로 황변 방지제를 포함할 수 있으며, 상기 황변 방지제로는 벤조페논계 화합물 또는 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

상기 제 2 하드코팅 층은 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 바인더용 단량체, 무기 미립자, 광 개시제, 유기 용매, 및 선택적으로 첨가제를 포함하는 제 2 하드코팅 조성물을 광경화시켜 형성할 수 있다.

상기 광 개시제로는 상기 제 1 하드코팅 조성물에 사용된 광 개시제와 동일하거나 상이한 물질을 사용할 수 있으며, 구체적인 물질의 예시는 상기 제 1 하드코팅 조성물에서 설명한 바와 같다. 또한 이들 광 개시제는 단독으로 또는 서로 다른 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 유기 용매로는 상기 제 1 하드코팅 조성물에 사용된 유기 용매와 동일하거나 상이한 물질을 사용할 수 있으며, 구체적인 물질의 예시는 상기 제 1 하드코팅 조성물에서 설명한 바와 같다.

상기 제 2 하드코팅 조성물에서, 상기 유기 용매는 상기 바인더용 단량체, 상기 무기 미립자, 상기 광 개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 고형분에 대하여, 상기 고형분: 상기 유기 용매의 중량비가 약 70 : 30 내지 약 99 : 1가 되도록 포함할 수 있다. 상기와 같이 제 2 하드코팅 조성물이 고형분을 높은 함량으로 포함할 때, 고점도 조성물이 얻어질 수 있으며 이에 따라 후막 코팅(thick coating)이 가능하게 하여 높은 두께, 예를 들어 50㎛ 이상의 제 2 하드코팅 층을 형성할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하드코팅 필름은 상기 제 1 하드코팅 층 또는 제 2 하드코팅 층 적어도 하나의 하드코팅 층 상에

플라스틱 수지 필름, 점착 필름, 이형 필름, 도전성 필름, 도전층, 코팅층, 경화수지층, 비도전성 필름, 금속 메쉬층 또는 패턴화된 금속층과 같은 층, 막, 또는 필름 등을 1개 이상으로 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 층, 막, 또는 필름 등은 단일층, 이중층 또는 적층형의 어떠한 형태라도 될 수 있다. 상기 층, 막, 또는 필름 등은 독립된(freestanding) 필름을 접착제 또는 점착성 필름 등을 사용하여 라미네이션(lamination)하거나, 코팅, 증착, 스퍼터링 등의 방법으로 상기 하드코팅 층 상에 적층시킬 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

특히 상기 다른 층, 막, 또는 필름 등을 외부 충격으로부터 보호하고 마찰에 의한 내찰상성을 확보하기 위하여 상기 다른 층, 막, 또는 필름 등이 상기 제 1 하드코팅 층에 직접 접촉하도록 형성할 수 있다.

이때, 상기 다른 층, 막, 또는 필름 등과 접촉되는 층과의 부착성을 높이기 위하여, 상기 제 1 하드코팅 층의 표면에 대해 플라즈마(plasma) 처리, 코로나(corona) 방전 처리, 또는 수산화나트륨이나 수산화칼륨과 같은 염기성 용액을 이용한 표면 처리를 수행할 수 있다.

본 발명에 따른 하드코팅 필름은, 상술한 제 1 및 제 2 하드코팅 조성물은 상기 지지 기재의 일면 및 배면에 각각 순차적으로 도포하거나, 또는 지지 기재의 양 면에 동시에 도포하여 광경화함으로써 형성할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 예를 들어 상기 하드코팅 필름은 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

먼저, 상술한 성분들을 포함하는 제 1 하드코팅 조성물을 상기 지지 기재의 일 면 상에 도포한 후 광경화시켜 제 1 하드코팅 층을 형성한다.

상기 제 1 하드코팅 조성물을 이용하여 제 1 하드코팅 층을 형성하는 경우, 본 발명이 속하는 기술분야에서 사용되는 통상의 방법으로 형성할 수 있다. 예를 들어, 먼저 지지 기재의 일면에 전술한 성분들을 포함하는 제 1 하드코팅 조성물을 도포한다. 이 때 상기 제 1 하드코팅 조성물을 도포하는 방법은 본 기술이 속하는 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.

다음에, 상기 도포된 상기 제 1 하드코팅 조성물에 자외선을 조사하여 광경화시킴으로써 제 1 하드코팅 층을 형성한다.

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

상기 제 1 하드코팅 층의 두께는 완전히 경화된 후 약 50 내지 약 300㎛, 또는 약 50 내지 약 200㎛, 또는 약 50 내지 약 150㎛, 또는 약 70 내지 약 150㎛일 수 있다.

본 발명에 따르면, 상기 제 1 하드코팅 층을 포함함으로써, 컬 특성의 저하 없이 고경도를 갖는 하드코팅 필름을 제공할 수 있다.

다음에, 상술한 성분들을 포함하는 제 2 하드코팅 조성물을 상기 지지 기재의 다른 일 면, 즉 배면에 도포한다. 다음에, 상기 도포된 상기 제 2 하드코팅 조성물에 자외선을 조사하여 광경화시킴으로써 제 2 하드코팅 층을 형성한다. 이때 제 2 하드코팅 조성물을 광경화시키는 단계에서는 자외선 조사가 제 1 하드코팅 조성물이 도포된 면이 아닌 반대쪽에서 이루어지므로 상기 제 1 하드코팅 조성물의 경화 수축에 의해 발생할 수 있는 컬을 반대 방향으로 상쇄하여 평탄한 하드코팅 필름을 수득할 수 있다. 따라서, 추가적인 평탄화 과정이 불필요하다.

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

상기 제 2 하드코팅 층은 완전히 경화된 후 두께가 약 50 내지 약 300㎛, 또는 약 50 내지 약 200㎛, 또는 약 50 내지 약 150㎛, 또는 약 70 내지 약 150㎛의 두께를 가질 수 있다.

상기 일 실시예에 따른 하드코팅 필름의 제조방법에서 제 1 및 제 2 하드코팅 조성물의 도포 및 광경화 순서는 변경가능하다.

이동통신 단말기나 태블릿 PC 등의 커버로 사용되기 위한 하드코팅 필름에 있어서는 하드코팅 필름의 경도나 내충격성을 유리를 대체할 수 있는 수준으로 향상시키는 것이 중요하다. 본 발명에 따른 하드코팅 층은 기재 상에 높은 두께로 형성하여도 컬이나 크랙 발생이 적으며, 고투명도 및 내충격성을 갖는 하드코팅 필름을 수득할 수 있다.

본 발명의 하드코팅 필름은 유리를 대체할 수 있을 정도로 우수한 경도 및 내충격성을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 하드코팅 필름은, 22g의 쇠구슬을 50cm의 높이에서 10회 반복하여 자유 낙하시켰을 때 균열이 생기지 않을 수 있다.

또한, 본 발명의 하드코팅 층을 포함하는 필름에서 상기 제 2 하드코팅 층은, 1 kg 하중에서의 연필 경도가 7H 이상, 또는 8H 이상, 또는 9H 이상일 수 있다.

또한, 본 발명의 하드코팅 층을 포함하는 필름에서 상기 제 2 하드코팅 층은, 마찰시험기에 스틸울(steel wool) #0000을 장착한 후 500g의 하중으로 400회 왕복시킬 경우에 스크래치가 2개 이하로 발생할 수 있다.

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

또한, 본 발명의 하드코팅 필름은, 50 ℃ 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℃의 온도 및 80 내지 90%의 습도에서 70 내지 100시간 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.

이와 같이 본 발명의 하드코팅 필름은 고경도, 내충격성, 내찰상성, 고투명도, 내구성, 내광성, 고투과율 등을 나타내어 다양한 분야에 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 하드코팅 필름은 다양한 분야에서 활용이 가능하다. 예를 들어 이동통신 단말기, 스마트폰 또는 태블릿 PC의 터치패널, 및 각종 디스플레이의 커버 기판 또는 소자 기판의 용도로 사용될 수 있다.

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

<실시예>

광 경화성 탄성 중합체의 제조예 1

카프로락톤이 그라프팅 되어 있는 폴리로타세인 폴리머[A1000, Advanced Soft Material INC] 50g을 반응기에 투입한 후, Karenz-AOI[2-acryloylethyl isocyanate, Showadenko㈜] 4.53g, Dibutyltin dilaurate[DBTDL, Merck社] 20mg, Hydroquinone monomethylene ether 110 mg 및 메틸에틸케톤 315g을 첨가하고 70 ℃에서 5시간 반응시켜, 말단에 아크릴레이트계 화합물이 도입된 폴리락톤계 화합물이 결합된 사이클로덱스트린을 고리형 화합물로 포함한 폴리로타세인을 얻었다.

얻어진 폴리로타세인의 중량 평균 분자량은 600,000g/mol, ASTM D638에 의해 측정한 신율은 20%이었다.

실시예 1

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 6g, 제조예 1의 폴리로타세인 4g, 광 개시제(상품명: Darocur TPO) 0.2g, 벤조트리아졸계 황변방지제(상품명: Tinuvin 400) 0.1g, 불소계 계면활성제(상품명: FC4430) 0.05g,

메틸에틸케톤 1g을 혼합하여 제 1 하드코팅 조성물을 제조하였다.

하이드록시에틸아크릴레이트(HEA) 2g, 입경이 20-30nm인 나노 실리카가 40중량% 분산된 실리카-디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 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 제 2 하드코팅 조성물을 제조하였다.

상기 제 2 하드코팅 조성물을 15cm x 20cm, 두께 188㎛의 PET 지지 기재 상에 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280-350nm의 파장의 자외선을 조사하여 제 1 광경화를 수행하였다.

지지 기재의 배면에 상기 제 1 하드코팅 조성물을 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280-350nm의 파장의 자외선을 조사하여 제 2 광경화를 수행하여 하드코팅 필름을 제조하였다. 경화가 완료된 후 수지의 양면에 형성된 제 1 및 제 2 하드코팅 층의 두께는 각각 100㎛이었다.

실시예 2

제 1 하드코팅 조성물에서, 제조예 1의 폴리로타세인 4g 대신 우레탄 아크릴레이트계 폴리머(상품명: UA200PA, 신나카무라 화학, 중량평균 분자량 2,600 g/mol, ASTM D638에 의한 신율 170%) 4g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 3

제 1 하드코팅 조성물에서, 제조예 1의 폴리로타세인 4g 대신 우레탄 아크릴레이트계 폴리머(상품명: UA340P, 신나카무라 화학, 중량평균 분자량 13,000 g/mol, ASTM D638에 의한 신율 150%) 4g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 4

제 2 하드코팅 조성물에서, 입경이 20-30nm인 나노 실리카가

40중량% 분산된 실리카-디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 복합체 8g 대신 입경이 20-30nm인 나노 실리카가 40중량% 분산된 실리카-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 복합체8g (실리카 3.2g, TMPTA 4.8g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 5

실시예 1에서 경화가 완료된 후 수지의 양면에 형성된 제 1 및 제 2 하드코팅 층의 두께를 각각 150㎛로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

실시예 6

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 5g, 제조예 1의 폴리로타세인 5g, 광 개시제(상품명: Darocur TPO) 0.2g, 벤조트리아졸계 황변방지제(상품명: Tinuvin 400) 0.1g, 불소계 계면활성제(상품명: FC4430) 0.05g, 메틸에틸케톤 1g을 혼합하여 제 1 하드코팅 조성물을 제조하였다.

하이드록시에틸아크릴레이트(HEA) 2g, 입경이 20-30nm인 나노 실리카가 40중량% 분산된 실리카-디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 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 제 2 하드코팅 조성물을 제조하였다.

상기 제 2 하드코팅 조성물을 15cm x 20cm, 두께 188㎛의 PET 지지 기재 상에 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280-350nm의 파장의 자외선을 조사하여 제 1 광경화를 수행하였다.

지지 기재의 배면에 상기 제 1 하드코팅 조성물을 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280-350nm의 파장의 자외선을 조사하여 제 2 광경화를 수행하여 하드코팅 필름을 제조하였다. 경화가 완료된 후 제 1 하드코팅 층의 두께는 125㎛, 제 2 하드코팅 층의 두께는 100㎛이었다.

비교예 1

실시예 1의 제 2 하드코팅 조성물을 15cm x 20cm, 두께 188㎛의 PET 지지 기재 상에 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280-350nm의 파장의 자외선을 조사하여 제 1 광경화를 수행하였다.

지지 기재의 배면에 실시예 1의 제 2 하드코팅 조성물을 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280-350nm의 파장의 자외선을 조사하여 제 2 광경화를 수행하여 하드코팅 필름을 제조하였다. 경화가 완료된 후 수지의 양면에 형성된 하드코팅 층의 두께는 각각 100㎛이었다.

비교예 2

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 10g, 광 개시제(상품명: Darocur TPO) 0.2g, 벤조트리아졸계 황변방지제(상품명: Tinuvin 400) 0.1g, 불소계 계면활성제(상품명: FC4430) 0.05g, 메틸에틸케톤 1g을 혼합하여 제 1 하드코팅 조성물을 제조하였다.

제 2 하드코팅 조성물 및 나머지 공정은 실시예 1과 동일하게 하여 하드코팅 필름을 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2의 하드코팅 필름에서 주요 성분을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

No.	제 1 하드코팅 층				제 2 하드코팅 층		
	아크릴레이트계 단량체	광경화성 탄성중합체	무기미립자	두께	아크릴레이트계 단량체	무기미립자	두께
실시예 1	TMPTA 6g	폴리로타세인 4g	-	100 ㎛	DPHA 4.8g, HEA 2g	3.2g	100 ㎛
실시예 2	TMPTA 6g	UA200PA 4g	-	100 ㎛	DPHA 4.8g, HEA 2g	3.2g	100 ㎛

실시 예 3	TMPTA 6g	UA340P 4g	-	100 ㎛	DPHA 4.8g, HEA 2g	3.2g	100 ㎛
실시 예 4	TMPTA 6g	폴리로타 세인 4g	-	100 ㎛	TMPTA 4.8g, HEA 2g	3.2g	100 ㎛
실시 예 5	TMPTA 6g	폴리로타 세인 4g	-	150 ㎛	DPHA 4.8g, HEA 2g	3.2g	150 ㎛
실시 예 6	TMPTA 5g	폴리로타 세인 5g	-	125 ㎛	DPHA 4.8g, HEA 2g	3.2g	100 ㎛
비교 예 1	DPHA 4.8g, HEA 2g	-	3.2g	100 ㎛	DPHA 4.8g, HEA 2g	3.2g	100 ㎛
비교 예 2	TMPTA 10g	-	3.2g	100 ㎛	DPHA 4.8g, HEA 2g	3.2g	100 ㎛

<실험예>

<측정 방법>

1)연필 경도

연필경도 측정기를 이용하여 제 2 하드코팅 층에 대하여 측정 표준 JIS K5400에 따라 1.0kg의 하중으로 3회 왕복한 후 흠집이 없는 경도를 확인하였다.

2) 내찰상성

마찰시험기에 강철솜(#0000)을 장착한 후 제 2 하드코팅 층에 대하여 0.5kg의 하중으로 400회 왕복한 후 흠집의 개수를 평가하였다. 흠집이 2개 이하인 경우 O, 흠집이 2개 이상 5개 미만인 경우 △, 흠집이 5개 이상인 경우 X로 평가하였다.

3) 내광성

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

4) 투과율 및 헤이즈

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

5) 내습열 컬 특성

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

6) 원통형 굴곡 테스트

제 1 하드코팅 층을 바깥쪽으로 하여 각 하드코팅 필름을 직경 1cm의 원통형 만드렐에 끼워 감은 후 크랙 발생유무를 판단하여 크랙이 발생하지 않은 경우를 OK, 크랙이 발생한 경우를 X로 평가하였다.

7) 내충격성

22g의 쇠구슬을 50cm높이에서 각 하드코팅 필름의 제 2 하드코팅 층 상에 10회 반복하여 자유 낙하시켰을 때 크랙 발생 유무로 내충격성을 판단하여 크랙이 발생하지 않은 경우를 OK, 크랙이 발생한 경우를 X로 평가하였다.

상기 물성 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	비교 예1	비교 예2
연필경도	9H	9H	9H	8H	9H	9H	9H	9H
내찰상성	O	O	O	O	O	O	△	O
내광성	0.20	0.24	0.21	0.18	0.25	0.20	0.20	0.16
투과율	92.1	92.3	92.0	92.5	92.0	92.2	92.2	92.1
헤이즈	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3

굴곡테스트	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	X
내습열 컬특성	0.4mm	0.4mm	0.3mm	0.2mm	0.4mm	0.5mm	0.3mm	0.6mm
내충격성	OK	OK	OK	OK	OK	OK	X	X

상기 표 2와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 6의 하드코팅 필름은 각 물성에서 모두 양호한 특성을 나타내었다. 반면, 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체와 광경화성 탄성 중합체와의 제 2 가교 공중합체를 포함하는 제 2 하드코팅 층을 포함하지 않는 비교예 1 및 2는 충분한 내충격성을 갖지 못하는 것으로 나타났다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

지지 기재;

상기 지지 기재의 일면에 형성되며, 제 1 광경화성 가교 공중합체를 포함하는 제 1 하드코팅 층; 및

상기 지지 기재의 다른 일면에 형성되며, 제 2 광경화성 가교 공중합체, 및 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체 내에 분산되어 있는 무기 미립자를 포함하는 제 2 하드코팅 층을 포함하는 하드코팅 필름.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 제 1 광경화성 가교 공중합체는 광경화성 탄성 중합체 및 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체와의 가교 공중합체이고, 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체는 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 가교 공중합체인 하드코팅 필름.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 광경화성 탄성 중합체는 ASTM D638에 의해 측정한 신율(elongation)이 15 내지 200%인 하드코팅 필름.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 광경화성 탄성 중합체는 폴리카프로락톤, 우레탄 아크릴레이트계 폴리머, 및 폴리로타세인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 하드코팅 필름.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 폴리로타세인은 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 하드코팅 필름.

【청구항 6】

제2항에 있어서, 상기 제 1 광경화성 가교 공중합체의 총 중량을 100 중량부로 할 때, 상기 광경화성 탄성 중합체의 20 내지 80 중량부와, 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 20 내지 80 중량부가 공중합되어 있는 하드코팅 필름.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 제 2 하드코팅 층의 총 중량을 100 중량부로 할 때, 상기 제 2 광경화성 탄성 중합체를 40 내지 90 중량부로, 상기 무기 미립자를 10 내지 60 중량부로 포함하는 하드코팅 필름.

【청구항 8】

제2항에 있어서, 상기 제 2 광경화성 가교 공중합체는 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체에 더하여, 1 내지 2 관능성 아크릴레이트계 단량체가 가교 공중합되어 있는 하드코팅 필름.

【청구항 9】

제2항에 있어서, 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA), 하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA), 헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(EGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 하드코팅 필름.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 지지 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephtalate, PET), 에틸렌 비닐

아세테이트(ethylene vinyl acetate, EVA), 사이클릭 올레핀 중합체(cyclic olefin polymer, COP), 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), 트리아세틸셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), MMA(methyl methacrylate) 및 불소계 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 하드코팅 필름.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 하드코팅 층의 두께는 각각 독립적으로 동일하거나 상이하며, 50 내지 300 ㎛인 하드코팅 필름.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 22g의 쇠구슬을 50cm의 높이에서 10회 반복하여 자유 낙하시켰을 때 균열이 생기지 않는 하드코팅 필름.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 1kg의 하중에서 7H 이상의 연필 경도를 나타내는 하드코팅 필름.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 500g의 하중에서 스틸울 #0000로 400회 왕복하여 표면을 문질렀을 때 2 개 이하의 스크래치가 발생하는 하드코팅 필름.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 91% 이상의 광투과율, 0.4 이하의 헤이즈 및 1.0 이하의 b*값을 나타내는 하드코팅 필름.

【청구항 16】

제1항에 있어서, UV B 파장의 빛에 72 시간 동안 노출시켰을 때, 하드코팅 필름의 b*값의 변화가 0.5 이하인 하드코팅 필름.

【청구항 17】

제1항에 있어서, 50℃ 이상의 온도 및 80% 이상의 습도에서 70 시간 이상 노출시킨 후 상기 하드코팅 필름을 평면에 위치시켰을 때, 상기 하드코팅 필름의 각 모서리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값이 1.0 mm 이하인 하드코팅 필름.

【청구항 18】

제1항에 있어서, 상기 제 1 하드코팅 층 또는 제 2 하드코팅 층 상에 플라스틱 수지 필름, 점착 필름, 이형 필름, 도전성 필름, 도전층, 코팅층, 경화수지층, 비도전성 필름, 금속 메쉬층 및 패턴화된 금속층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 층을 더 포함하는 하드코팅 필름.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/006775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08L 51/08(2006.01)i, C08K 3/00(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; C08B 37/16; C09D 133/06; B32B 7/02; B32B 3/00; C08L 5/16; B32B 27/30; G02B 5/20; G02B 5/30; B32B 27/08; B32B 27/18; G02F 1/1333; C08J 5/18; C08L 33/04; C08L 51/08; C08K 3/00

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, functional, both sides, photocurable crosslinked copolymer, inorganic fine particle, curl, bending

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0129512 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 09 December 2010 See abstract; paragraphs [0017]-[0022], [0027]-[0034], [0046], [0051] and [0090]-[0092]; table 1; claims 1-3, 5.	1-4,6,7,9-18
Y		5,8
Y	KR 10-2011-0058743 A (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) 01 June 2011 See abstract; paragraphs [0084], [0085], [0106]-[0111], [0115], [0119] and [0120].	5
Y	KR 10-2010-0055160 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 26 May 2010 See abstract; paragraphs [0011], [0012], [0030], [0032], [0033] and [0037]; claim 1.	8
A	KR 10-2011-0037622 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 13 April 2011 See abstract; paragraphs [0059]-[0063]; claims 1-12.	1-18
A	KR 10-1999-0072670 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 27 September 1999 See abstract; pages 2-4; claims 1-3.	1-18
A	KR 10-2008-0005839 A (LG CHEM. LTD.) 15 January 2008 See abstract; paragraphs [0021], [0022], [0027] and [0059]; claims 1-3.	1-18

☒ 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	Date of mailing of the international search report
21 OCTOBER 2013 (21.10.2013)	**25 OCTOBER 2013 (25.10.2013)**
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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/006775

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0073668 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 03 July 2009 See abstract; paragraphs [0042]-[0044]; claims 1-3, 10.	1-18
A	KR 10-2008-0055698 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 19 June 2008 See abstract; paragraphs [0017], [0019]-[0021] and [0044].	1-18

International application No.
PCT/KR2013/006775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0129512 A	09/12/2010	KR 10-1093721 B1	19/12/2011
KR 10-2011-0058743 A	01/06/2011	CN 102105515 A	22/06/2011
		CN 102105515 B	27/03/2013
		EP 2295490 A1	16/03/2011
		US 2011-0124823 A1	26/05/2011
		WO 2010-024431 A1	04/03/2010
KR 10-2010-0055160 A	26/05/2010	NONE	
KR 10-2011-0037622 A	13/04/2011	KR 10-1058395 B1	24/08/2011
KR 10-1999-0072670 A	27/09/1999	JP 11-300873 A	02/11/1999
		JP 4155651 B2	24/09/2008
		TW 574106 A	01/02/2004
		TW 583033 A	11/04/2004
		US 6329041 B1	11/12/2001
		US 6562440 B1	13/05/2003
KR 10-2008-0005839 A	15/01/2008	KR 10-0800971 B1	05/02/2008
		WO 2008-007857 A1	17/01/2008
KR 10-2009-0073668 A	03/07/2009	CN 101474906 A	08/07/2009
		CN 101474906 B	12/06/2013
		US 2009-0169896 A1	02/07/2009
KR 10-2008-0055698 A	19/06/2008	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/006775

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08L 51/08(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 7/04; C08B 37/16; C09D 133/06; B32B 7/02; B32B 3/00; C08L 5/16; B32B 27/30; G02B 5/20; G02B 5/30; B32B 27/08; B32B 27/18; G02F 1/1333; C08J 5/18; C08L 33/04; C08L 51/08; C08K 3/00

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, 관능성, 양면, 광경화성 가교 공중합체, 무기 미립자, 컬, 휨

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0129512 A (도레이첨단소재 주식회사) 2010.12.09 요약; 단락 [0017]- [0022], [0027]-[0034], [0046], [0051], [0090]-[0092]; 표 1; 청구항 1-3, 5 참조.	1-4,6,7,9-18
Y		5,8
Y	KR 10-2011-0058743 A (아도반스토 소후토 마테리아루즈 가부시키가이샤) 2011.06.01 요약; 단락 [0084], [0085], [0106]-[0111], [0115], [0119], [0120] 참조.	5
Y	KR 10-2010-0055160 A (웅진케미칼 주식회사) 2010.05.26 요약; 단락 [0011], [0012], [0030], [0032], [0033], [0037]; 청구항 1 참조.	8
A	KR 10-2011-0037622 A (도레이첨단소재 주식회사) 2011.04.13 요약; 단락 [0059]-[0063]; 청구항 1-12 참조.	1-18
A	KR 10-1999-0072670 A (다이니폰 인사츠 가부시키가이샤) 1999.09.27 요약; 페이지 2-4; 청구항 1-3 참조.	1-18
A	KR 10-2008-0005839 A (주식회사 엘지화학) 2008.01.15 요약; 단락 [0021], [0022], [0027], [0059]; 청구항 1-3 참조.	1-18

☒ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 10월 21일 (21.10.2013)	2013년 10월 25일 (25.10.2013)

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

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-8150

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/006775

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0073668 A (제일모직주식회사) 2009.07.03 요약; 단락 [0042]-[0044]; 청구항 1-3, 10 참조	1-18
A	KR 10-2008-0055698 A (한국생산기술연구원) 2008.06.19 요약; 단락 [0017], [0019]-[0021], [0044] 참조.	1-18

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/006775

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0129512 A	2010/12/09	KR 10-1093721 B1	2011/12/19
KR 10-2011-0058743 A	2011/06/01	CN 102105515 A	2011/06/22
		CN 102105515 B	2013/03/27
		EP 2295490 A1	2011/03/16
		US 2011-0124823 A1	2011/05/26
		WO 2010-024431 A1	2010/03/04
KR 10-2010-0055160 A	2010/05/26	없음	
KR 10-2011-0037622 A	2011/04/13	KR 10-1058395 B1	2011/08/24
KR 10-1999-0072670 A	1999/09/27	JP 11-300873 A	1999/11/02
		JP 4155651 B2	2008/09/24
		TW 574106 A	2004/02/01
		TW 583033 A	2004/04/11
		US 6329041 B1	2001/12/11
		US 6562440 B1	2003/05/13
KR 10-2008-0005839 A	2008/01/15	KR 10-0800971 B1	2008/02/05
		WO 2008-007857 A1	2008/01/17
KR 10-2009-0073668 A	2009/07/03	CN 101474906 A	2009/07/08
		CN 101474906 B	2013/06/12
		US 2009-0169896 A1	2009/07/02
KR 10-2008-0055698 A	2008/06/19	없음	