(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 6 월 19 일 (19.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/092388 A1

(51) 국제특허분류:
*C08J 7/04* (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)
*B32B 27/14* (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011258

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 6 일 (06.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0145210 2012 년 12 월 13 일 (13.12.2012) KR

(71) 출원인: **동우화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 570-977 전라북도 익산시 신흥동 740-30, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: **임거산 (LIM, Geo San)**; 152-731 서울시 구로구 구로 5 동 501 번지 신구로자이아파트 1513 호, Seoul (KR). **김희봉 (KIM, Hee Bong)**; 451-781 경기도 평택시 안중읍 현화리 화현마을우림필유아파트 106 동 105 호, Gyeonggi-do (KR). **안명용 (AN, Myungyoung)**; 406-722 인천시 연수구 동춘 3 동 삼성럭키아파트 102 동 602 호, Incheon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 다래 (DARAE IP FIRM)**; 135-080 서울시 강남구 테헤란로 131, 10 층 (역삼동, 한국지식재산센터), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, 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, 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 2014/092388 A1

(54) **Title**: ORGANIC-INORGANIC HYBRID HARD COATING FILM, AND POLARIZING PLATE INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭** : 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 편광판

(57) **Abstract**: The present invention relates to an organic-inorganic hybrid hard coating film, and more particularly, to an organic-inorganic hybrid hard coating film comprising a hard coating layer formed by coating a composition for forming a hard coating layer including an acrylate-based resin having an average functional group of 5 to 15, inorganic particles having a UV reactive functional group, and photoinitiator on one side of a transparent substrate film, wherein the acrylate-based resin includes at least 10 wt% of an acrylate-based resin having 3 or less functional groups, and the inorganic particles are included at 80 to 120 parts by weight based on 100 parts by weight of the acrylate-based resin.

(57) **요약서**: 본 발명은 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 평균 관능기수 5~15 인 아크릴레이트계 수지, UV 반응성기를 가지는 무기입자 및 광개시제가 함유된 하드코팅층 형성용 조성물을 투명기재 필름의 일면에 도포하여 형성된 하드코팅층을 포함하여 이루어지고, 상기 아크릴레이트계 수지는 3 관능 이하의 아크릴레이트계 수지를 10 중량% 이상 포함하고, 상기 무기 입자는 아크릴레이트계 수지 100 중량부에 대하여 80~120 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름을 제공한다.

# 명세서

# 발명의 명칭: 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 편광판

## 기술분야

[1] 본 발명은 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 편광판에 관한 것이다.

## 배경기술

[2] 하드 코팅 필름은 각종 평판 디스플레이 패널, 예를 들어 액정 디스플레이(TFT-LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 유기전자발광 디스플레이(OLED), 브라운관(CRT) 등의 패널 표면을 보호하기 위하여 널리 사용되고 있다.

[3] 유리기판을 채용한 디스플레이 패널은 내충격성이 약하고 경량화에 문제가 있으므로 이를 대체하거나 단점을 보완하기 위해서 플라스틱 투명 기재의 표면에 고경도의 하드코팅층을 형성된 필름이 널리 이용되고 있다.

[4] 한편. 하드코팅 필름의 경도 및 내마모성 향상을 위하여 유기 수지와 함께 무기 입자가 포함된 유-무기 하이브리드 하드코팅층 형성용 조성물이 공지되어 있다.

[5] 구체적으로 한국공개특허 제2009-0044089호는 분자량이 500~10,000인 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 다관능성 아크릴레이트 모노머, 실리카를 포함하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅층 형성용 조성물을 개시한다.

[6] 그러나 상기 하드코팅 필름의 경우 연필경도가 2H~3H 수준에 그쳐 하드코팅 필름이 가져야 할 충분한 표면 보호 특성을 갖지 못하고 있어, 광학적 특성이 뛰어나면서도 표면경도 및 내마모성이 우수한 유-무기 하이브리드 하드코팅 필름이 요구되고 있다.

## 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은 표면경도가 높고 내스크레치성 및 내찰상성이 뛰어난 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 편광판을 제공하는 것이다.

## 과제 해결 수단

[8] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 평균 관능기수 5~15인 아크릴레이트계 수지, UV 반응성기를 가지는 무기입자 및 광개시제가 함유된 하드코팅층 형성용 조성물을 투명기재 필름의 일면에 도포하여 형성된 하드코팅층을 포함하여 이루어지고, 상기 아크릴레이트계 수지는 3관능 이하의 아크릴레이트계 수지를 10중량% 이상 포함하고, 상기 무기 입자는 아크릴레이트계 수지 100중량부에 대하여 80~120중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름을 제공한다.

[9] 바람직하게 상기 아크릴레이트계 수지는 평균 관능기수가 6~14 관능일 수

있다.

[10] 상기 무기 입자는 평균 입경이 1~100㎚일 수 있다.

[11] 상기 하드코팅층은 두께가 17~30㎛일 수 있다.

[12] 상기 하드코팅 필름은 표면경도가 7H 이상일 수 있다.

[13] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 상기 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름을 포함하는 편광판을 제공한다.

## 발명의 효과

[14] 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름은 낮은 헤이즈 및 높은 반사선명도를 가져 광학적 특성이 우수함과 동시에, 우수한 표면경도, 내스크레치성 및 내찰상성을 갖는다는 장점이 있다.

## 발명의 실시를 위한 형태

[15] 본 발명의 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름은, 평균 관능기수 5~15인 아크릴레이트계 수지, UV 반응성기를 가지는 무기 입자 및 광개시제가 함유된 하드코팅층 형성용 조성물을 투명기재 필름의 일면에 도포하여 형성된 하드코팅층을 포함하여 이루어지고, 상기 아크릴레이트계 수지는 3관능 이하의 아크릴레이트계 수지를 10중량% 이상 포함하고, 상기 무기 입자는 아크릴레이트계 수지 100중량부에 대하여 80~120중량부를 포함하는 것이다.

[16]

[17] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 이는 본 발명의 설명을 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다.

[18]

[19] 하드코팅층 형성용 조성물은 평균 관능기수가 5~15인 아크릴레이트계 수지, UV 반응성기를 가지는 무기 입자 및 광개시제를 포함한다.

[20] 평균 관능기수가 5~15인 아크릴레이트계 수지는 광경화성 수지이며, 광경화형(메타)아크릴레이트 올리고머, 모노머를 포함할 수 있다.

[21] 광경화형 (메타)아크릴레이트 올리고머는 에폭시 (메타)아크릴레이트, 우레탄 (메타)아크릴레이트등을 통상적으로 사용하며 우레탄 (메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다. 우레탄 (메타)아크릴레이트는 분자내에 히드록시기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트와 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 촉매 존재 하에서 제조할 수 있다. 상기 분자내에 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴레이트의 구체적인 예로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시이소프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 개환 히드록시아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리/테트라(메타)아크릴레이트 혼합물 및 디펜타에리스리톨펜타/헥사(메타)아크릴레이트 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 선택될 수 있다. 또한 상기 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 구체적인 예로는, 1,4-디이소시아나토부탄, 1,6-디이소시아나토헥산,

1,8-디이소시아나토옥탄, 1,12-디이소시아나토도데칸,
1,5-디이소시아나토-2-메틸펜탄, 트리메틸-1,6-디이소시아나토헥산,
1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산,
트랜스-1,4-시클로헥센디이소시아네이트,
4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트,
톨루엔-2,4-디이소시아네이트, 톨루엔-2,6-디이소시아네이트,
자일렌-1,4-디이소시아네이트, 테트라메틸자일렌-1,3-디이소시아네이트,
1-클로로메틸-2,4-디이소시아네이트,
4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐이소시아네이트),
4,4'-옥시비스(페닐이소시아네이트), 헥사메틸렌디이소시아네이트로부터
유도되는 3관능 이소시아네이트, 및
트리메탄프로판올어덕트톨루엔디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 1종
이상 선택될 수 있다.

[22] 모노머는 통상적으로 사용하는 것으로 광경화형 관능기로
(메타)아크릴로일기, 비닐기, 스티릴기, 알릴기 등의 불포화 기를 분자내 갖는
것으로, 그 중에서도 (메타)아크릴로일기가 보다 바람직하다.

[23] 상기 (메타)아크릴로일기를 갖는 모노머는 구체적인 예로
네오펜틸글리콜아크릴레이트, 1,6-헥산디올(메타)아크릴레이트,
프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트,
트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트,
1,2,4-시클로헥산테트라(메타)아크릴레이트,
펜타글리세롤트리(메타)아크릴레이트,
펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트,
펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트,
디펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트,
디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트,
디펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트,
디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트,
트리펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트,
트리펜타에리스리톨헥사트리(메타)아크릴레이트,
비스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트디(메타)아크릴레이트,
하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트,
하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트,

이소-덱실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트,
테트라하이드로퍼푸릴(메타)아크릴레이트,
페녹시에틸(메타)아크릴레이트,이소보네올(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[24] 예시한 아크릴레이트계 수지는 광경화형 (메타)아크릴레이트 올리고머, 모노머는 각각 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[25] 본 발명의 아크릴레이트계 수지는 평균 관능기 수가 5~15이다. 평균 관능기 수가 5 미만인 경우, 경화밀도가 낮아 충분한 경도를 발휘하기 어려운 문제가 있고, 15 초과인 경우, 반응성이 떨어져 경화 물성 불량이 발생하거나 경화가 충분히 진행되더라도 경화수축이 커서 필름에 크랙이 발생하는 문제가 있다.

[26] 또한 본 발명의 아크릴레이트계 수지는 3관능 이하의 아크릴레이트계 수지를 10% 이상 포함한다. 3관능 이하의 아크릴레이트계 수지가 아크릴레이트계 수지 전체에 대하여 10% 미만으로 포함될 경우 경화 반응성이 낮아져 충분한 경도를 발휘하기 어렵다는 문제가 있다.

[27] 3관능 이하의 아크릴레이트계 수지로는 예를 들면 카프로락톤 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트 스테아릴 아크릴레이트, 헥산디올 다이아크릴레이트, 다이프로필렌글리콜 다이아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트를 사용할 수 있다.

[28]

[29] UV 반응성기를 가지는 무기입자는 금속산화물 또는 황화물등이 있으며, 구체적으로는 이산화티탄(루틸, 루틸/아나타제 혼합 결정, 아나타제 비정질 구조), 산화규소, 산화인듐, 산화주석, 산화지르코늄, 산화아연, 황화아연일 수 있다. 또한 콜로이드성 무기 산화물이 사용될 수 있는데, 콜로이드성 이산화티탄, 콜로이드성 알루미나, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 바나디아, 콜로이드성 크로미아, 콜로이드성 산화철, 콜로이드성 산화주석 또는 그 혼합물 등이 있으며, 바람직하게는 실리카를 사용할 수 있다.

[30]

[31] 무기 입자의 평균 입경은 1~100nm인 것이 바람직하다. 입자의 평균 입경이 1nm 미만인 경우에는 경도가 낮아질 수 있고, 100nm 초과인 경우 투명성이 저하될 수 있다.

[32] 무기 입자는 아크릴레이트계 수지 100중량부에 대하여 80~120중량부 포함되는 것이 바람직하다. 상기 무기물이 상기의 기준으로 80중량부 미만인 경우 경도가 떨어질 수 있고, 120중량부를 초과할 경우 반응 속도가 떨어지고, 투명성이 저하될수 있다.

[33]

[34] 광개시제는 당해분야에서 사용되는 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]2-모폴린프로판온-1, 디페닐케톤 벤질디메틸케탈, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-온, 4-히드록시시클로페닐케톤, 디메톡시-2-페닐아테토페논, 안트라퀴논, 플루오렌, 트리페닐아민, 카바졸, 3-메틸아세토페논, 4-크놀로아세토페논, 4,4-디메톡시아세토페논, 4,4-디아미노벤조페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 및 벤조페논으로 이루어진 군으로부터 선택된적어도 하나를 사용할 수 있다.

[35] 광개시제는 하드코팅층 형성용 조성물 전체 100중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부 사용할 수 있다. 상기 광개시제의 함량이 0.1중량부 미만이면 경화 속도가 늦고, 10중량부를 초과 할 경우 과경화로 방현성 하드코팅층에 크랙이 발생할 수 있다.

[36]

[37] 하드코팅층 형성용 조성물에는 용제가 포함될 수 있다. 용제는 본 기술분야의 코팅층 형성용 조성물의 용제로 알려진 것이라면 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[38] 구체적으로 알코올계(메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸셀루소브, 에틸솔루소브 등), 케톤계(메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 시클로헥사논 등), 헥산계(헥산, 헵탄, 옥탄 등), 벤젠계(벤젠, 톨루엔, 자일렌 등)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[39] 용제는 하드코팅층 형성용 조성물 전체 100중량부에 대하여 10 내지 95중량부 포함될 수 있다. 상기 용제가 방현성 하드코팅층 형성용 조성물 100중량부에 대하여, 10중량부 미만이면 점도가 높아 작업성이 떨어질 수 있고, 95중량부를 초과할 경우에는 건조 과정에서 시간이 많이 소요되어 경제성이 떨어질 수 있다.

[40]

[41] 본 발명에서는 상술한 하드코팅층 형성용 조성물을 이용하여 형성된 하드코팅층을 포함하는 하드코팅 필름을 제공한다. 즉 본 발명의 방현 필름은 투명기재의 적어도 일면에 하드코팅층 형성용 조성물을 도포시킨 다음 경화시켜 형성된 하드코팅층을 구비한다.

[42] 상기 투명기재는 투명성이 있는 필름이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 투명기재는 노르보르넨이나 다환 노르보르넨계 단량체와 같은 시클로올레핀을 포함하는 단량체의 단위를 갖는 시클로올레핀계 유도체들, 셀룰로오스(디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스부틸레이트, 이소부틸에스테르셀룰로오스, 프로피오닐셀룰로오스, 부티릴셀룰로오스, 아세틸프로피오닐셀룰로오스), 에틸렌-아세트산비닐공중합체, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴, 폴리이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴,

폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 에폭시 중에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 미연신, 1축 또는 2축 연신 필름을 사용할 수 있다. 바람직하게는 투명성 및 내열성이 우수한 1축 또는 2축 연신 폴리에스테르 필름이나, 투명성 및 광학적으로 이방성이 없는 트리아세틸셀룰로오스 필름이 사용될 수 있다.

[43] 상기 투명기재의 두께는 8~1000㎛ 정도일 수 있고, 바람직하게 40~100㎛일 수 있다.

[44]

[45] 방현층 형성용 조성물을 투명기재 상에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 다이코터, 에어 나이프, 리버스 롤, 스프레이, 블레이드, 캐스팅, 그라비아, 스핀코팅 등의 방식을 사용할 수 있다.

[46] 투명기재 상에 도포된 방현층 형성용 조성물이 형성하는 하드코팅층의 경화 후 두께는 바람직하게는 17~30㎛일 수 있다.

[47] 하드코팅층 형성용 조성물의 경화 단계는 광경화일 수 있으며, 이 때 UV광의 조사량은 약 0.01~10J/cm$^2$, 바람직하게는 0.1~2J/cm$^2$일 수 있다.

[48] 상기의 과정을 거쳐 제조된 하드코팅층은 7H 이상의 고경도를 가질 수 있고, 이 하드코팅층을 포함하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름은 편광판 또는 표시장치에 포함될 수 있다.

[49]

[50] 본 발명은 상술한 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름이 구비된 편광판을 제공한다. 즉, 본 발명의 편광판은 통상의 편광자의 일면 또는 양면에 상술한 본 발명에 따른 방현 필름을 적층하여 형성된 것일 수 있다. 상기 편광자는 적어도 일면에 보호필름이 구비된 것일 수도 있다.

[51]

[52] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 비교예에 의하여 보다 구체적으로 설명될 것이며, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 일부 예시에 불과하고, 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

[53]

[54] **실시예 및 비교예**

[55] **(1) 하드코팅층 형성용 조성물의 제조**

[56] 표 1의 조성과 함량(중량부)을 갖도록 배합한 하드코팅층 형성용 조성물을 각각 PP재질의 필터를 이용하여 여과한 다음, 두께가 80㎛인 트리아세틸 셀룰로오스 필름(기재필름)의 상면에 경화 후 두께가 20㎛가 되도록 도포하였다.

[57]

[58] [표 1]

[59]

| | 우레탄아크릴레이트 | | | | 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 | 디펜타에리스리톨트리아크릴레이트 | 나노 실리카졸 (고형분 40%) | 용제 | 광개시제 | 레벨링제 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 관능 | 9 관능 | 10 관능 | 15 관능 | 3 관능 | 6 관능 | 12nm | | | |
| 제조예 1 | - | 10 | - | - | 10 | - | 50 | 27 | 2.5 | 0.5 |
| 제조예 2 | - | - | 10 | - | 10 | - | 50 | 27 | 2.5 | 0.5 |
| 제조예 3 | - | - | - | 10 | 10 | - | 50 | 27 | 2.5 | 0.5 |
| 제조예 4 | - | - | - | 18 | 2 | - | 50 | 27 | 2.5 | 0.5 |
| 제조예 5 | - | 10 | - | - | 10 | - | 40 | 37 | 2.5 | 0.5 |
| 제조예 6 | - | 10 | - | - | 10 | - | 60 | 17 | 2.5 | 0.5 |
| 비교제조예 1 | - | - | - | - | 20 | - | 50 | 27 | 2.5 | 0.5 |
| 비교제조예 2 | 10 | - | - | - | 10 | - | 50 | 27 | 2.5 | 0.5 |
| 비교제조예 3 | - | - | - | 10 | - | 10 | 50 | 27 | 2.5 | 0.5 |
| 비교제조예 4 | - | 20 | | - | 20 | - | - | 57 | 2.5 | 0.5 |
| 비교제조예 5 | - | 10 | - | - | 10 | - | 75 | 2 | 2.5 | 0.5 |

- 우레탄아크릴레이트 6관능: 미원상사, PU610 제품
우레탄아크릴레이트 9관능: 미원상사, SC2100 제품
우레탄아크릴레이트 10관능: 미원상사, SC2153 제품
우레탄아크릴레이트 15관능: 미원상사, SC2152 제품
- 펜타에리스리톨트리아크릴레이트: 미원상사, M340 제품
- 디펜타에리스리톨트리아크릴레이트: 미원상사, M600 제품
- 나노 실리카졸: 촉매화성사, V8802 제품
- 용제: 메틸에틸케톤(대정화금사), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(대정화금사)
- 광개시제: 시바사, I-184 제품
- 레벨링제: BYK케미사, BYK3530 제품

[60] 제조예 1 내지 7 6 및 비교제조예 1 내지 5에서 제조한 하드코팅층 형성용 조성물에 포함된 아크릴레이트계 수지의 평균 관능기수, 3관능 이하의 수지 함량 및 아크릴레이크계 수지 100중량부에 대하여 아크릴레이크계 수지의 함량을 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

[61]

[62] [표 2]

[63]

| | 아크릴레이트계 수지 | | UV 반응성기를 가지는 무기입자 | |
|---|---|---|---|---|
| | 평균 관능기 수 (개) | 아크릴레이트계 수지 전체 대비 3관능 이하 수지의 비율 | 아크릴레이트계 수지 100중량부에 대한 함량 (중량부) | 평균 입경 (nm) |
| 제조예 1 | 6 | 50% | 100 | 12 |
| 제조예 2 | 6.5 | 50% | 100 | 12 |
| 제조예 3 | 9 | 50% | 100 | 12 |
| 제조예 4 | 13.8 | 10% | 100 | 12 |
| 제조예 5 | 6 | 50% | 80 | 12 |
| 제조예 6 | 6 | 50% | 120 | 12 |
| 비교제조예 1 | 3 | 100% | 100 | 12 |
| 비교제조예 2 | 4.5 | 50% | 100 | 12 |
| 비교제조예 3 | 10.5 | 0% | 100 | 12 |
| 비교제조예 4 | 6 | 50% | 0 | 12 |
| 비교제조예 5 | 6 | 50% | 150 | 12 |

[64]

[65] **(2) 하드코팅층이 형성된 하드코팅 필름의 제조**

[66] 상기 하드코팅층 형성용 조성물을 80㎛의 트리아세틸셀룰로스(TAC) 필름 상에 도포한 후, 2분 동안 용제를 건조시키고, 500mJ/cm$^2$의 적산광량으로 UV경화하여 하드코팅층을 형성시켰다. 이때 사용한 하드코팅층 형성용 조성물 및 경화 후 하드코팅층의 두께는 하기 표 3과 같다.

[67]

[68] [표 3]

[69]

| | 하드코팅층 형성용 조성물 | 경화 후 하드코팅층의 두께 |
|---|---|---|
| 실시예 1 | 제조예 1 | 20㎛ |
| 실시예 2 | 제조예 2 | 20㎛ |
| 실시예 3 | 제조예 3 | 20㎛ |
| 실시예 4 | 제조예 4 | 20㎛ |
| 실시예 5 | 제조예 5 | 20㎛ |
| 실시예 6 | 제조예 6 | 17㎛ |
| 실시예 7 | 제조예 1 | 30㎛ |
| 실시예 8 | 제조예 1 | 15㎛ |
| 실시예 9 | 제조예 1 | 18㎛ |
| 실시예 10 | 제조예 10 제조예1 | 35㎛ |
| 비교예 1 | 비교제조예 1 | 20㎛ |
| 비교예 2 | 비교제조예 2 | 20㎛ |
| 비교예 3 | 비교제조예 3 | 20㎛ |
| 비교예 4 | 비교제조예 4 | 20㎛ |
| 비교예 5 | 비교제조예 5 | 20㎛ |

[70]

[71] **실험예**

[72] 상기 제조예 및 비교제조예에서 제조한 하드코팅층이 형성된 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름의 물성을 아래와 같은 방법으로 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 측정법 및 평가방법은 다음과 같다.

[73]

[74] **(1) 연필경도 평가**

[75] JIS K5600에 의거, Pencil Hardness Tester(연필경도기, 석보과학)를 이용하여 측정하였다. 하중 500g, 각도 45로 연필을 고정시킨 후 표면을 연필 경도별로 긁어 육안으로 긁히는지 여부를 판단하였다.

[76]

[77] **(2) 내스크레치성 평가**

[78] 마찰시험기(rubbing tester, KPD-301, 기베이엔티사)에 강철솜을 장착한 후 1kg의 하중으로 10회 왕복시켜 발생하는 스크래치 개수를 평가하였다.

[79]

[80] **(3) 헤이즈 측정**

[81] 스가사의 HZ-1 Haze Meter를 이용하여 헤이즈를 측정하였다.

[82]

[83] **(4) 투과선명도 측정**

[84] 투과선명도 측정기(ICM-1T, 스가사)를 이용하여 측정하였다. 투과선명도는

슬릿간격 0.01mm, 0.5mm, 1.0mm, 2.0mm의 투과선명도 수치의 합산으로 결정하였다.

[85]

[86] [표 4]

[87]

| | 연필경도 | 스크래치 (개) | 헤이즈 (%) | 투과선명도 (/400%) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 8H | 0 | 0.2 | 390 |
| 실시예 2 | 9H | 0 | 0.2 | 388 |
| 실시예 3 | 9H | 0 | 0.2 | 389 |
| 실시예 4 | 9H | 0 | 0.2 | 382 |
| 실시예 5 | 7H | 0 | 0.2 | 391 |
| 실시예 6 | 8H | 0 | 0.2 | 382 |
| 실시예 7 | 9H | 0 | 0.2 | 388 |
| 실시예 8 | 7H | 0 | 0.2 | 384 |
| 실시예 9 | 8H | 0 | 0.2 | 386 |
| 실시예 10 | 9H | 0 | 0.2 | 385 |
| 비교예 1 | 4H | 1 | 0.2 | 388 |
| 비교예 2 | 5H | 0 | 0.2 | 389 |
| 비교예 3 | 3H | 2 | 0.2 | 384 |
| 비교예 4 | 3H | 2 | 0.2 | 381 |
| 비교예 5 | 3H | 3 | 0.4 | 370 |

[88] 상기 표 4를 통해 보는 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1 내지 10에 따른 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름은 투명도가 우수하고 헤이즈가 낮을 뿐만 아니라, 연필 경도 및 내스크래치성이 우수한 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

# 청구범위

[청구항 1] 평균 관능기수 5~15인 아크릴레이트계 수지, UV 반응성기를 가지는 무기입자 및 광개시제가 함유된 하드코팅층 형성용 조성물을 투명기재 필름의 일면에 도포하여 형성된 하드코팅층을 포함하여 이루어지고,
상기 아크릴레이트계 수지는 3관능 이하의 아크릴레이트계 수지를 10중량% 이상 포함하고,
상기 무기 입자는 아크릴레이트계 수지 100중량부에 대하여 80~120중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 아크릴레이트계 수지는 평균 관능기수가 6~14관능인 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 무기 입자는 평균 입경이 1~100㎚인 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 하드코팅층은 두께가 17~30㎛인 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 하드코팅 필름은 표면경도가 7H 이상인 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름.

[청구항 6] 청구항 1 내지 5중 어느 한 항의 유기-무기 하이브리드 하드코팅 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 편광판.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/KR2013/011258**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08J 7/04(2006.01)i, B32B 27/14(2006.01)i, G02B 1/10(2006.01)i; G02B 5/30(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; C09D 4/02; G02B 5/30; G02B 1/10; C09D 7/12; C09D 133/08; C09D 183/00; C09D 175/04; B32B 27/14

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, acrylate, functional group, photoinitiator, Inorganic particles, pencil hardness, polarizing plate, organic-inorganic hybrid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | KR 10-2012-0051290 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 22 May 2012<br>See abstract, claims 1-2 and paragraphs [0071]-[0072]. | 1-6 |
| X | KR 10-2011-0130142 A (DAEHA MANTECH CO., LTD.) 05 December 2011<br>See abstract, claims 1, 4 and paragraphs [0012], [0031], [0034] and [0044]-[0045]. | 1,2,4,6 |
| A | | 3,5 |
| A | KR 10-2009-0044089 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 07 May 2009<br>See abstract and claims 1, 3-4, 10 and 12. | 1-6 |
| A | KR 10-2011-0104662 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 23 September 2011<br>See abstract and claims 1-3, 6-7. | 1-6 |
| A | US 2012-0059080 A1 (FUKUSHIMA, M. et al.) 08 March 2012<br>See abstract, paragraphs [0041]-[0045], claims 1-2 and table 2. | 1-6 |

☐ 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 |
|---|---|
| 18 MARCH 2014 (18.03.2014) | **18 MARCH 2014 (18.03.2014)** |

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/KR2013/011258**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| KR 10-2012-0051290 A | 22/05/2012 | NONE | |
| KR 10-2011-0130142 A | 05/12/2011 | KR 10-1150719 B1 | 08/06/2012 |
| KR 10-2009-0044089 A | 07/05/2009 | NONE | |
| KR 10-2011-0104662 A | 23/09/2011 | NONE | |
| US 2012-0059080 A1 | 08/03/2012 | EP 2428540 A1<br>JP 2012-057026 A | 14/03/2012<br>22/03/2012 |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2013/011258**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**C08J 7/04(2006.01)i, B32B 27/14(2006.01)i, G02B 1/10(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 7/04; C09D 4/02; G02B 5/30; G02B 1/10; C09D 7/12; C09D 133/08; C09D 183/00; C09D 175/04; B32B 27/14

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, 아크릴레이트, 관능기, 광개시제, 무기입자, 연필경도, 편광판, 유기-무기 하이브리드

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| X | KR 10-2012-0051290 A (동우 화인켐 주식회사) 2012.05.22<br>요약, 청구항 1-2 및 단락 [0071]-[0072] 참조. | 1-6 |
| X | KR 10-2011-0130142 A (주식회사 대하맨텍) 2011.12.05<br>요약, 청구항 1, 4 및 단락 [0012], [0031], [0034], [0044]-[0045] 참조. | 1,2,4,6 |
| A | | 3,5 |
| A | KR 10-2009-0044089 A (금호석유화학 주식회사) 2009.05.07<br>요약 및 청구항 1, 3-4, 10, 12 참조. | 1-6 |
| A | KR 10-2011-0104662 A (동우 화인켐 주식회사) 2011.09.23<br>요약 및 청구항 1-3, 6-7 참조. | 1-6 |
| A | US 2012-0059080 A1 (FUKUSHIMA, M. 외 1명) 2012.03.08<br>요약, 단락 [0041]-[0045], 청구항 1-2 및 표 2 참조. | 1-6 |

☐ 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 |
|---|---|
| 2014년 03월 18일 (18.03.2014) | 2014년 03월 18일 (18.03.2014) |


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

# 국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2013/011258**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-2012-0051290 A | 2012/05/22 | 없음 | |
| KR 10-2011-0130142 A | 2011/12/05 | KR 10-1150719 B1 | 2012/06/08 |
| KR 10-2009-0044089 A | 2009/05/07 | 없음 | |
| KR 10-2011-0104662 A | 2011/09/23 | 없음 | |
| US 2012-0059080 A1 | 2012/03/08 | EP 2428540 A1<br>JP 2012-057026 A | 2012/03/14<br>2012/03/22 |