



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0000745

(43) 공개일자 2015년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 175/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0073243

(22) 출원일자 2013년06월25일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

코오롱인더스트리 주식회사

경기도 과천시 코오롱로 11(별양동)

(72) 발명자

김민혁

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)

코오롱중앙기술원

김대식

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)

코오롱중앙기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 하드코팅용 조성물 및 이를 이용한 하드코팅 필름

(57) 요약

본 발명은 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 포함하며, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 다가 알코올과 고리형 디이소시아네이트 및 아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 제조되며, 상기 다가 알코올은 폴리카보네이트 다이올을 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물을 제공한다.

(72) 발명자

구자람

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)
코오롱중앙기술원

문정열

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)
코오롱중앙기술원

한아름

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)
코오롱중앙기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 INSKC133

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 감성터치

연구과제명 터치패널용 하드코팅필름 내재 PET Film 개발

기 여 율 1/1

주관기관 코오롱인더스트리

연구기간 2011.09.01 ~ 2014.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 포함하며,

상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 다가 알코올과 고리형 디이소시아네이트 및 아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 제조되며,

상기 다가 알코올은 폴리카보네이트 다이올을 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 다가 알코올은 폴리카보네이트 다이올 이외에 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 및 트리펜타에리스리톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 고리형 디이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 폴리카보네이트 다이올은 포스겐, 다이아릴카보네이트 및 에틸렌카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 다이올 화합물 및 비스페놀 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 반응시킴으로써 합성되는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 중량평균분자량이 6,000 ~ 10,000g/mol인 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대하여, 광중합성 화합물 20 ~ 60중량부 및 광중합 개시제 3 ~ 10중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머에 포함되는 폴리카보네이트 다이올의 함량은 물분율로 0.1 ~ 0.7인 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물.

청구항 7

기재의 일면 또는 양면 상에 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 따른 하드코팅용 조성물을 도포하여 형성된 하드코팅 필름.

명세서

기술분야

본 발명은 하드코팅용 조성물 및 이를 이용한 하드코팅 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 디스플레이 보호용 하드코팅 필름을 제조하기 위한 하드코팅용 조성물 및 상기 하드코팅용 조성물을 이용하여 제조되는 디스플레이 보호용 하드코팅 필름에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 일반적으로, 각종 전자제품의 윈도우, 컴퓨터용의 터치스크린, 렌즈, 자동차 선루프, 광학 스크린, 도광판 및 LED 전면판 등과 같은 광학적 기능성 제품을 비롯한 중요한 상업적 제품들은 그동안 유리로 많이 사용되어왔지만 무겁고 깨지기 쉬우며 제품 가공시 불량률이 상당히 높다는 단점이 있었다.
- [0003] 이를 대체하기 위하여 열가소성 및 열경화성 중합체를 사용하고 있으며, 이들 중합체는 고경도 및 높은 광 투과도를 특징으로 다양한 구조물을 형성시키는데 사용되어 왔다.
- [0004] 그러나, 상기와 같은 많은 열경화성 및 열가소성 중합체들은 강성, 치수 안정성, 투명성 및 내충격성 등이 탁월하지만 내마모성, 내열성, 내용제성 및 내약품성이 약하기 때문에 상기 중합체로부터 만들어진 구조물들은 유리에 비해 굽힘, 마모, 경도 등에 취약한 문제점이 있다.
- [0005] 따라서, 상기 수지제품들을 물리적 또는 기계적 손상으로부터 보호하기 위해서 강화 유리를 사용하거나 또는 플라스틱 표면에 내마모성 하드코팅층을 코팅시켜서 사용하고 있다. 그러나 기존 하드코팅용 조성물을 플라스틱 표면에 적용하는 경우 내후성이 떨어져 황변이 심하고, 경도는 우수하나 내찰성, 변색, 갈라짐, 기계적 물성 (impact strength, tensile strength 및 elongation) 등의 특성이 좋지 못하며, 코팅 후 깨지기 쉬운 단점 등 여러 가지 문제가 야기되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 종래기술의 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로서,
- [0007] 하드코팅 필름의 하드코팅층의 경도, 밀착성, 내굴곡성, 내열성 및 내마모성을 향상시키며, 황변을 최소화시키는 하드코팅용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명은 또한, 상기 하드코팅용 조성물을 사용하여 하드코팅층을 형성함으로써 밀착성, 내굴곡성 내열성 및 내마모성이 향상되며, 황변이 최소화되는 하드코팅 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은
- [0010] 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 포함하며,
- [0011] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 다가 알코올과 고리형 디이소시아네이트 및 아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 제조되며,
- [0012] 상기 다가 알코올은 폴리카보네이트 다이올을 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물을 제공한다.
- [0013] 본 발명은 또한, 기재의 일면 또는 양면 상에 상기 하드코팅용 조성물을 도포하여 형성된 하드코팅 필름을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 플라스틱 기재의 표면에 코팅되어 하드코팅층을 형성할 때, 광경화형이기 때문에 환경 친화적이며 투명성이 우수하며, 휨 발생이 없으며, 내스크래치성, 내열성 및 강도 면에서 모두 우수하며, 황변이 최소화되는 코팅층을 형성한다.
- [0015] 또한, 상기 하드코팅용 조성물을 사용하여 제조된 하드코팅 필름은 상기 언급된 장점과 함께, 강화유리의 단점인 파손이 방지되며, 제품의 경량화를 이룰 수 있어 기존 강화유리를 사용하던 제품에 다양하게 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서

사용된 명명법 은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 본 발명은

[0019] 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 포함하며, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 다가 알코올과 고리형 디이소시아네이트 및 아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 제조되며,

[0020] 상기 다가 알코올은 폴리카보네이트 다이올을 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅용 조성물에 관한 것이다.

[0021] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0022] 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 각종 디스플레이 보호를 위한 하드코팅 필름의 하드코팅층 형성용 조성물로서,

[0023] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 다가 알코올과 고리형 디이소시아네이트 및 아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 제조되며, 특히, 고리형 디이소시아네이트를 사용하여 반응시킴으로써 하드코팅용 조성물의 내열성 및 강도 특성을 향상시킨다.

[0024] 또한, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머에는 폴리카보네이트 다이올을 함유시킴으로써, 하드코팅용 조성물의 경도, 밀착성, 내굴곡성 및 내마모성을 향상시킨다.

[0025] 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 하드코팅층 형성을 고려하여 우레탄 아크릴레이트 올리고머 100중량부에 대하여, 광중합성 화합물 20 ~ 60중량부 및 광중합 개시제 3 ~ 10중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 만일, 우레탄 아크릴레이트 올리고머 100중량부에 대하여, 상기 광중합성 화합물이 20중량부 미만으로 포함될 경우, 하드코팅층에 적합한 경도를 얻을 수 없고, 60중량부를 초과하는 경우에는 경도는 높아지지만 원료물질의 혼합성이 떨어지는 문제가 있다. 또한, 광중합 개시제가 우레탄 아크릴레이트 올리고머 100중량부에 대하여, 3중량부 미만으로 포함될 경우, 광경화가 제대로 이루어지지 않아 블로킹 현상이 발생할 수 있고, 10중량부를 초과하는 경우에는 경화에는 문제가 없으나, 잔존 개시제에 의해 장시간 방치시 표면에 개시제가 석출된다는 문제가 발생될 수 있다.

[0026] 상기 광중합성 화합물로는 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 트리히드록시에틸이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 이소시아누레이트디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 및 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다관능성 아크릴레이트로서 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

[0027] 상기 광중합 개시제는 라디칼 중합형의 광중합성 프레폴리머 또는 광중합성 모노머에 대한 광중합 개시제와 양이온 중합형의 광중합성 프레폴리머에 대한 광중합 개시제로 나눌 수 있다.

[0028] 상기 라디칼 중합형의 광중합성 프레폴리머 또는 광중합성 모노머에 대한 광중합 개시제는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인-n부틸에테르, 벤조인이소부틸에테르, 아세트페논, 디메틸아미노아세트페논, 2,2디메톡시-2페닐아세트페논, 2,2-디에톡시-2페닐아세트페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)페닐-2(히드록시-2-프로필)케톤, 벤조페논, p-페닐벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 디클로로벤조페논, 2메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-터샤리-부틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논, 2-메틸티오키산톤, 2-에틸티오키산톤, 2-클로로티오키산톤, 2,4-디메틸티오키산톤, 2,4-디에틸티오키산톤, 벤질디메틸케탈, 아세트페논디메틸케탈 및 p-디메틸아민안식향산에스테르 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이고, 상기 양이온 중합형의 광중합성 프레폴리머에 대한 광중합 개시제는 방향족 옥소설포늄

이온, 방향족요도늄이온 등의 오늄과, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트 등의 음이온 중 1종 또는 2종 이상을 조합한 화합물일 수 있다.

- [0029] 본 발명의 하드코팅용 조성물은 용매로서 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등의 알코올, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트 등의 에스테르류, 톨루엔, 벤젠, 크실렌 등의 방향족 화합물, 에테르류 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0030] 상기 용매는 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 충분히 용해시킬 수 있는 양으로 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리펜타에리스리톨 등과 같은 다가 알코올, 디부틸틴디아우레이트 등과 같은 반응 촉매 및 방향족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트 등의 고리형 디이소시아네이트를 이용하여 말단이 이소시아네이트로 되어 있는 우레탄 프레폴리머를 제조한 다음, 히드록시 에틸 아크릴레이트, 히드록시 프로필 메타아크릴레이트 등과 같은 아크릴레이트 화합물을 첨가하여 말단의 이소시아네이트가 완전히 소모될 때까지 반응시킨 후에 제조할 수 있다.
- [0032] 상기 고리형 디이소시아네이트는 하드코팅용 조성물의 내열성 및 강도 특성을 향상시키는 기능을 수행한다.
- [0033] 상기 고리형 디이소시아네이트 중 방향족 디이소시아네이트로는 예컨대, 디페닐메탄 디이소시아네이트 (이후부터 MDI라고 약칭됨), 톨릴렌 디이소시아네이트, 1,4-이소시아네이트 벤젠, 크실릴렌 디이소시아네이트, 2,6-나프탈렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 지환족 디이소시아네이트로는 예컨대, 메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트, 메틸시클로헥산 2,4-디이소시아네이트, 메틸시클로헥산 2,6-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 헥사히드로 크실릴렌 디이소시아네이트, 헥사히드로 톨릴렌 디이소시아네이트, 옥타히드로 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 폴리카보네이트 다이올을 함유하여 내수성, 내열성, 내화학적, 내후성 등의 특성을 향상시킴으로써 기계적 강도의 향상을 통해 하드코팅층의 경도를 향상시키는 특징을 갖는다. 즉, 폴리카보네이트 다이올을 우레탄 아크릴레이트 올리고머에 함유시킴으로써, 하드코팅 조성물의 가교도 및 분자량이 증가되어 내열성, 유연성 및 경도가 향상된다. 이러한 내열성, 유연성 및 경도에 의해, 본 발명의 UV 경화성 조성물로 제조된 하드코팅층은, 가열처리에 의한 켄, 가공시 굴곡에 의한 갈라짐, 벗겨짐 등과 같은 현상을 방지할 수 있다.
- [0035] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머에 있어서, 폴리카보네이트 다이올의 함량은 물분율로 0.1 내지 0.7인 것이 바람직하다. 만일 폴리카보네이트 다이올의 물분율이 0.1 미만인 경우에는 경도향상을 위한 가교도 증가가 낮아 경도, 내열성 및 유연성 향상 효과가 미미하며, 0.7 을 초과하는 경우에는 겔링 현상이 발생되어 하드코팅액의 점도 조절이 어려워 필름 가공시 문제가 발생될 수 있다.
- [0036] 상기 폴리카보네이트 다이올은 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 포스겐, 다이아릴카보네이트 및 에틸렌카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 다이올 화합물 및 비스페놀 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 반응시킴으로써 합성될 수 있다.
- [0037] 상기 다이올 화합물의 예로는, 1,3-프로페인 다이올, 1,4-부테인 다이올, 1,5-펜테인 다이올, 1,6-헥세인 다이올, 3-메틸-1,5-펜테인 다이올, 1,8-옥테인 다이올, 2-메틸-1,8-옥테인 다이올, 1,9-노네인 다이올, 1,10-데케인 다이올, 1,4-사이클로헥세인 다이메탄올, 1,3-사이클로헥세인 다이메탄올, 1,4-사이클로헥세인 다이올, 1,3-사이클로헥세인 다이올, 트라이사이클로헥세인 다이메탄올, 펜타사이클로펜타데케인 다이메탄올, 1,4-부테인 다이올, 1,6-헥세인 다이올, 1,12-도데케인 다이올 등의 탄소원자수 2~12의 알킬렌 다이올류; 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜, 폴리테트라메틸렌 글라이콜, 폴리부틸렌 글라이콜, 폴리헥사메틸렌 글라이콜, 폴리헵타메틸렌 글라이콜, 폴리데카메틸렌 글라이콜 등의 폴리에터 다이올류를 들 수 있다.
- [0038] 상기 비스페놀 화합물의 예로는, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 메틸렌 비스(4-하이드록시페닐) 등을 들 수 있다. 상기 다이올 화합물의 2종 이상의 혼합물, 상기 비스페놀 화합물의 2종 이상의 혼합물, 또는 다이올 화합물과 비스페놀 화합물의 혼합물도 사용될 수 있다.

- [0039] 또한, 상기 폴리카보네이트 다이올은, 합성하여 사용하거나 시판품을 사용할 수 있다. 폴리카보네이트의 시판품으로는, PCDL T6002, PCDL T6001, PCDL T5652, PCDL T5651, PCDL T5650J, PCDL T4672, PCDL T4671, PCDLT4692, PCDL T4691(이상, 아사히카세이케미컬즈(주) 제품), PLACCEL CD-205, PLACCEL 205PL, PLACCEL 205HL, PLACCEL 210, PLACCEL 210PL, PLACCEL 210HL, PLACCEL 220, PLACCEL 220PL 또는 PLACCEL 220HL(이상, 다이셀카가쿠코교(주) 제품), 일본 구라레이사 제품 등을 들 수 있다.
- [0040] 상기 폴리카보네이트 다이올의 중량평균분자량은 3,000 내지 15,000g/mol인 것이 바람직하고, 6,000 내지 10,000g/mol인 것이 보다 바람직하다. 상기 폴리카보네이트 다이올의 중량평균분자량이 3,000g/mol 미만이면, 하드코팅 필름의 내열성이 저하될 수 있고, 15,000g/mol을 초과하면, 아크릴레이트 올리고머와의 상용성(compatibility)이 저하될 수 있다.
- [0041] 전술한 바와 같은 폴리카보네이트 다이올이 함유된 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 하드코팅 필름의 경도를 고려하여 중량평균분자량이 6,000 내지 10,000g/mol인 것이 바람직하며, 중량평균분자량이 6,000g/mol 미만인 경우에는 하드코팅층이 부드러워져 내찰상성, 막 강도 등의 하드코팅 기능이 저하될 수 있고, 중량평균분자량이 10,000g/mol를 초과할 경우에는 내찰상성 등은 우수하나 경화 수축이 커지기 때문에 하드코팅층의 켈 현상을 억제할 수 없는 문제와 점도가 상당히 높아 가공성 저하 등의 문제가 발생한다.
- [0042] 본 발명에 따른 UV 경화성 조성물은 일반적인 방법에 따라 자외선 경화수지(예: 폴리카보네이트 다이올이 함유된 우레탄 아크릴레이트 올리고머), 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 용매에 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은
- [0044] 기재의 일면 또는 양면 상에 상기 하드코팅용 조성물을 도포하여 형성된 하드코팅 필름에 관한 것이다.
- [0045] 본 발명에 따른 하드코팅 필름은 전술된 바와 같이 제조된 하드코팅용 조성물을 기재의 일면 또는 양면에 도포하고, 자외선을 조사하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 하드코팅용 조성물을 기재에 도포하는 방법으로는 스프레이, 딥 코팅, 스핀 코팅, 스크린코팅, 잉크젯 프린팅, 패드 프린팅, 나이프 코팅, 키스 코팅, 바 코팅 및 그라비아코팅 중에서 어느 하나의 방법에 의해 코팅이 이루어질 수 있고, 기재 종류나, 용도 등에 따라 하드코팅용 조성물로 형성된 하드코팅층의 두께를 용이하게 조절할 수 있으나, 하드코팅층의 경도와 굴곡성을 동시에 확보하는 측면에서 2 ~ 10 μ m인 것이 바람직하다.
- [0046] 또한, 상기 기재는 유리, 수정, 글래스 웨이퍼, 실리콘 웨이퍼 등과 같은 무기 기재, 폴리에틸렌설포네이트(PES) 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리카보네이트(PC) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 패널, 설린(Surlin, 미국의 BFGoodrich사 제조) 등과 같은 유기 합성 수지 필름과 같은 다양한 투명성 기재 위에 코팅할 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 하드 코팅 조성물은 플라스틱 액정 디스플레이 재질 표면과 평판 디스플레이 액정 화면 표면, 컴퓨터 모니터 화면 및 보안경 표면, 기타 유리, 폴리카보네이트 및 아크릴판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌설포네이트 필름 등의 투명 기재 표면 등에 사용될 수 있다.
- [0048] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0049] <실시예 1>

[0050] 1-1: 우레탄 아크릴레이트 올리고머 합성

[0051] 오일배스, 온도계, 환류냉각기 및 적가면벨이 설치된 5,000 ml 4구 플라스크에 펜타에리스리톨(Aldrich 사) 58.86g(0.436mol), 폴리카보네이트 다이올(PCDL) 700g(0.18mol), 반응 촉매인 디부틸틴디라우레이트 0.03g을 투입하여 70℃에서 30분 교반하여 혼합시킨 후, 디페닐메탄 디이소시아네이트 338g을 1시간 간격으로 3단계로 나누어 첨가한 다음, 3시간 동안 반응을 진행하여 말단이 이소시아네이트로 되어 있는 우레탄 프레폴리머를 제조하였다. 이때, 상기 말단이 이소시아네이트로 되어 있는 우레탄 프레폴리머의 R(N=C=O/OH, 이소시아네이트기

와 히드록시기와의 비율)값은 1.29이다.

[0052] 그 후, 비닐그룹의 열중합을 막기 위해 반응기의 온도를 50℃로 떨어뜨린 후, 히드록시 에틸 아크릴레이트 205g(1.744mol)을 첨가하여 이소시아네이트기가 완전히 소모될 때까지 5시간 동안 교반하였다. FT-IR 스펙트럼을 이용하여 2270cm^{-1} 부근의 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 의 특성 피크로 잔여 이소시아네이트가 없는 것을 확인하고, 반응을 종결하여 약 1,300g의 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 제조하였다.

[0053] 1-2: 하드코팅용 조성물 제조

[0054] 실시예 1-1에서 합성된 우레탄 아크릴레이트 올리고머 100중량부에 대하여, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트(동아합성, M-402) 33.3 중량부, 트리히드록시에틸 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(동아합성, M-315) 16.6 중량부, 광중합 개시제로서 1-히드록시 시클로헥실 페닐 케톤 5 중량부 및 용매로서 메틸에틸케톤 234 중량부를 60℃에서 1시간 동안 혼합하여 하드코팅용 조성물을 제조하였다.

[0055] 1-3: 하드코팅 필름 제조

[0056] 실시예 1-2에서 제조된 하드코팅용 조성물을 기재인 폴리에틸렌테레프탈레이트(KOLON社, 두께 $188\mu\text{m}$) 일면에 도포한 후, 80℃ 오븐에서 3분 동안 건조하고, 자외선조사장치(Fusion社, $600\text{mJ}/\text{cm}^2$)에 type-D bulb를 장착하여 하드코팅용 조성물을 도포한 방향에서 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 조사하여 하드코팅 필름(두께 $193\mu\text{m}$)을 제조하였다.

[0057] **<비교예 1>**

[0058] 실시예 1-1에서 사용한 폴리카보네이트 다이올을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0059] **<비교예 2>**

[0060] 실시예 1-1에서 사용한 펜타에리스리톨 대신 디펜타에리스리톨을 사용하고, 폴리카보네이트 다이올을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0061]

[0062] **<비교예 3>**

[0063] 실시예 1-1에서 사용한 펜타에리스리톨 대신 트리펜타에리스리톨을 사용하고, 폴리카보네이트 다이올을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0064] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 하드코팅 필름을 다음과 같이 물성 평가하였으며, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0065] (1) 연필경도

[0066] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 하드코팅 필름을 일본 IMOTO사의 연필경도 측정기를 사용하여 경도를 측정하였다.

[0067] [측정조건]

[0068] a. $30\text{mm}/\text{min}$ 의 속도

[0069] b. 하중은 500gf 및 750gf

[0070] c. 일본 IMOTO사의 연필경도 측정기

[0071]

(2) 내스크래치성

[0072]

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 하드코팅 필름을 일본 IMOTO사의 Big Heart 테스트 장치에 의한 기본 무게를 사용하여 최소한의 압력을 가하였을 때, 하드코팅 필름의 스크래치 발생여부를 측정하였다. 스크래치 발생에 의한 손상의 정도는 육안으로 판단하였으며 기준을 다음과 같다.

[0073]

내스크래치성 나쁨 $\leftarrow X < \triangle < \bigcirc < \odot \rightarrow$ 내스크래치성 우수

[0074]

(3) 밀착성(Cross Cut)

[0075]

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 하드코팅 필름의 도포된 면에 칼을 사용하여 1mm간격으로 가로 및 세로로 11개의 직선을 각각 그려 100개의 정사각형을 만든 후 테이프(3M 스카치 매직 테이프)를 이용하여 박리 테스트를 진행하였으며 기준은 다음과 같다.

[0076]

밀착성 나쁨 $\leftarrow X < \triangle < \bigcirc < \odot \rightarrow$ 밀착성 우수

[0077]

(4) 굴곡성

[0078]

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 하드코팅 필름을 20mm 봉에 감아서 면에 크랙이 일어나는지를 관찰하였으며 기준은 다음과 같다.

[0079]

굴곡성 나쁨 $\leftarrow X < \triangle < \bigcirc < \odot \rightarrow$ 굴곡성 우수

표 1

[0080]

구분	두께(μm)	연필경도		내스크래치성	밀착성	굴곡성
		하중 500gf	하중 750gf			
실시예 1	193	3H	3H	$\odot$	$\odot$	$\odot$
비교예 1	193	2.5H	3H	X	$\odot$	X
비교예 2	193	2.5H	3H	$\bigcirc$	X	$\bigcirc$
비교예 3	193	2H	2H	$\bigcirc$	$\bigcirc$	X

[0081]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 하드코팅 필름은 비교예에서 제조된 하드코팅 필름에 비해 경도, 내스크래치성, 밀착성 및 굴곡성이 우수한 것으로 나타났다. 특히 실시예 1에서는 경도 측정시 하중 500gf 및 750gf일 경우의 경도가 모두 3H로 나타나, 본 발명에 따른 하드코팅 필름의 경우 디스플레이를 보호하기 위한 보호필름으로서 필수적으로 요구되는 물성인 고강도 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0082]

따라서, 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물을 이용하여 제조된 하드코팅 필름은 강도가 요구되는 디스플레이 보호용 필름으로서 적용이 가능하다.

[0083]

본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.