



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월14일

(11) 등록번호 10-2010937

(24) 등록일자 2019년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 7/40 (2018.01) C08J 7/04 (2006.01)

G02B 1/10 (2015.01)

(21) 출원번호 10-2013-7022744

(22) 출원일자(국제) 2012년02월02일

심사청구일자 2017년02월02일

(85) 번역문제출일자 2013년08월28일

(65) 공개번호 10-2014-0008356

(43) 공개일자 2014년01월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/023617

(87) 국제공개번호 WO 2012/106507

국제공개일자 2012년08월09일

(30) 우선권주장

61/439,153 2011년02월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020070097084 A\*

(뒷면에 계속)

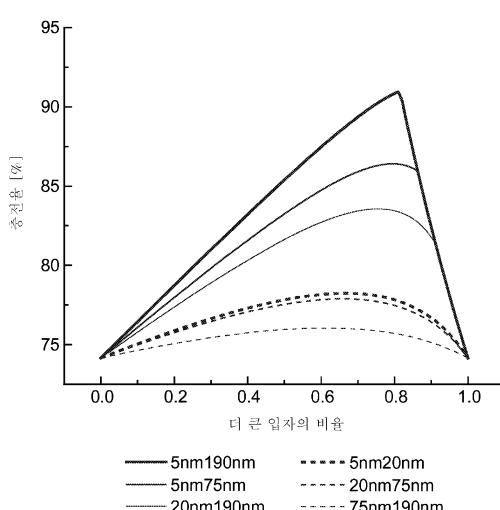
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 하드코트

**(57) 요 약**

하드코트 및 그것을 위한 전구체는, 바인더 및 하드코트의 총 중량을 기준으로 40 중량% 내지 95 중량%의 범위의 나노 입자 혼합물을 포함하고, 나노 입자 중 10 중량% 내지 50 중량%는 2nm 내지 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖고, 나노 입자 중 50 중량% 내지 90 중량%는 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 가지며, 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경에 대한 2nm 내지 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경의 비는 2:1 내지 200:1의 범위에 있다. 여기에서 기술된 하드코트는, 예를 들어, 광학 디스플레이 (예를 들어, 음극선관 (CRT), 발광 다이오드 (LED) 디스플레이), 및 개인 휴대 정보 단말기 (PDA), 휴대폰, 액정 디스플레이 (LCD) 패널, 터치식 감응 스크린 및 탈착 가능한 컴퓨터 스크린과 같은 장치; 및 그러한 장치의 바디를 위해 유용하다.

**대 표 도 - 도1**

(72) 발명자

**코코란 킹제이 이.**

미국 45044 오하이오주 리버티 타운쉽 원셔 트레일  
8200

**코마츠자키 타카시**

일본 158-8583 도쿄 세타가야-구 타마가와다이 2-  
쵸메 1 33

**타카마츠 요리노부**

일본 158-8583 도쿄 세타가야-구 타마가와다이 2-  
쵸메 1 33

**우에다 사오리**

일본 158-8583 도쿄 세타가야-구 타마가와다이 2-  
쵸메 1 33

**하토리 지로**

일본 158-8583 도쿄 세타가야-구 타마가와다이 2-  
쵸메 1 33

---

(56) 선행기술조사문현

KR1020090086613 A\*

JP2007145965 A\*

KR1020050067037 A\*

JP2003034761 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하드코트로서:

- (i) 바인더, 및
- (ii) 상기 하드코트의 총 중량을 기준으로 60 중량% 내지 90 중량%의 범위의 무기 나노 입자들의 혼합물을 포함하고,

상기 무기 나노 입자들의 혼합물은 서로 다른 평균 입자 직경을 가지는 두 종류의 무기 나노 입자 군을 포함하고,

상기 무기 나노 입자의 23 중량% 내지 50 중량%는 2nm 내지 150nm의 범위의 평균 입자 직경 A를 가지고, 상기 무기 나노 입자의 50 중량% 내지 77 중량%는 70nm 내지 300nm의 범위의 평균 입자 직경 B를 가지며, 상기 평균 입자 직경 B는 상기 평균 입자 직경 A보다 크며, 상기 평균 입자 직경 A : 상기 평균 입자 직경 B의 비는 1:3.75 내지 1:150의 범위에 있는, 하드코트.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 바인더는 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 우레탄 아크릴레이트를 포함하는, 하드코트.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 바인더는 실리콘 폴리에테르 아크릴레이트를 추가로 포함하는, 하드코트.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 바인더는 2-페녹시 에틸 메타크릴레이트를 1.25 중량% 내지 20 중량%의 고체 함량으로 포함하는, 하드코트.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 바인더는 2작용성 우레탄 아크릴레이트를 포함하는, 하드코트.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 바인더는 폴리에틸렌글리콜 함유 알켄일 에테르를 포함하는, 하드코트.

#### 청구항 7

용품(article)으로서,

- (i) 표면을 갖는 기판, 및
- (ii) 상기 기판의 표면 상에 배치된 하드코트 층을 포함하고, 상기 하드코트 층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 하드코트를 포함하는, 용품.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

### 배경기술

#### [0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 이 출원은 2011년 2월 3일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/439153호의 이익을 주장하며, 이 출원의 개시는 전체적으로 이 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 음극선관 (CRT) 및 발광 다이오드 (LED) 디스플레이 (예를 들어, 미국 특허 공보 20060147674)와 같은 광학 디스플레이를 보호하기 위해 다양한 코팅 및 필름들이 이용된다.

[0004] 특히 비교적 양호한 경도 및 광학 특성을 동시에 갖는 디스플레이를 보호하기 위한 추가적 옵션들이 요구된다.

### 발명의 내용

[0005] 한 양태에서, 이 개시내용이 제공하는 하드코트는, 바인더 및 하드코트의 총 중량을 기준으로 40 중량% 내지 95 중량%의 범위의 나노 입자 혼합물을 포함하고, 나노 입자 중 10 중량% 내지 50 중량%는 2nm 내지 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖고, 나노 입자 중 50 중량% 내지 90 중량%는 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 가지며, 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경에 대한 2nm 내지 200 nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경의 비는 2:1 내지 200:1의 범위에 있다.

[0006] 한 양태에서, 이 개시내용은, 표면을 갖는 기판, 및 기판의 표면에 배치된 하드코트 층을 포함하는 용품을 제공하며, 하드코트 층은 여기에서 기술된 하드코트를 포함한다.

[0007] 한 양태에서, 이 개시내용이 제공하는 하드코트 전구체는, 바인더 및 하드코트 전구체의 총 중량을 기준으로 40 중량% 내지 95 중량%의 범위의 나노 입자 혼합물을 포함하고, 나노 입자 중 10 중량% 내지 50 중량%는 2nm 내지 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖고, 나노 입자 중 50 중량% 내지 90 중량%는 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 가지며, 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경에 대한 2nm 내지 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경의 비는 2:1 내지 200:1의 범위에 있다.

[0008] 여기에서 기술된 하드코트의 실시에는 일반적으로 양호한 투명도 및 경도를 가지며, 및 예를 들어, 광학 디스플레이 (예를 들어, 음극선관 (CRT), 발광 다이오드 (LED) 디스플레이), 및 개인 휴대 정보 단말기 (PDA), 휴대폰, 액정 디스플레이 (LCD) 패널, 터치식 감응 스크린 및 탈착 가능한 컴퓨터 스크린과 같은 장치; 및 그러한 장치의 바디를 위해 유용하다.

[0009] 이 개시내용에 대한 위 요약은 이 발명의 각각의 예시된 실시에 또는 모든 구현예를 기술하려는 것이 아니다. 다음의 도면 및 상세한 설명은 이러한 실시예를 더욱 구체적으로 예시한다.

### 도면의 간단한 설명

[0010]

&lt;도 1&gt;

도 1은 입자 크기의 조합 (더 큰 입자들의 그룹/더 작은 입자들의 그룹)과, 더 작은 입자들의 그룹 사이의 중량비 사이의 시뮬레이션 결과를 묘사하는 그래프이다.

#### [발명의 상세한 설명]

예시적 바인더는 경화성 단량체/올리고머를 중합함으로써 얻어진 수지 또는 콜-겔 유리를 포함한다. 수지의 더 구체적인 예는 아크릴 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 폐놀 수지, 및 폴리비닐알코올을 포함한다. 또한, 경화성 단량체 또는 올리고머는 이 기술분야에서 알려진 경화성 단량체 또는 올리고머로부터 선택될 수 있을 것이다. 어떤 실시예에서는, 수지가 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 (예를 들어, 미국, 필라델피아, 액스턴 소재의 사토머 컴퍼니 (Sartomer Company)로부터 상품명 "SR399"로 구입 가능한), 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 아이소포론다이아이소시아네이트 (IPDI) (예를 들어, 일본, 도쿄 소재의 니폰 가야쿠 컴퍼니 리미티드 (Nippon Kayaku Co., Ltd.)로부터 상품명 "UX5000"으로 구입 가능함), 우레탄 아크릴레이트 (예를 들어, 일본 오사카 소재의 니폰 신제티 케미컬 인터스트리 컴퍼니 리미티드 (Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)로부터 상품명 "UV1700B"로 구입 가능하고; 일본 오사카 소재의 니폰 신제티 케미컬 인터스트리 컴퍼니 리미티드로부터 상품명 "UB6300B"로 구입 가능함), 트라이메틸 하이드록실 다이-아이소시아네이트/하이드록시 에틸 아크릴레이트 (TMHDI/HEA, 예를 들어, 일본, 도쿄 소재의 다이셀 사이테크 컴퍼니 리미티드 (Daicel Cytech Company Ltd.)로부터 상품명 "EB4858"로 구입 가능함), 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO) 개질된 비스-A 다이아크릴레이트 (예를 들어, 일본, 도쿄 소재의 니폰 가야쿠 컴퍼니 리미티드로부터 상품명 "R551"로 구입 가능함), PEO 개질된 비스-A 에폭시아크릴레이트 (예를 들어, 일본, 오사카 소재의 교에이시 케미컬 컴퍼니 리미티드 (Kyoeishi Chemical Co., Ltd.)로부터 상품명 "3002M"으로 구입 가능함), 실란 기반 UV 경화성 수지 (예를 들어, 일본, 오사카 소재의 나가세 챕텍스 코포레이션 (Nagase ChemteX Corporation)으로부터 상품명 "SK501M"으로 구입 가능함), 및 2-페녹시에틸 메타크릴레이트 (예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상품명 "SR340"으로 구입 가능함); 및 그 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트를 약 1.25 내지 약 20 중량%의 범위로 이용하면 폴리카보네이트에 대한 밀착성을 향상시키는 것으로 관찰되었다. 2작용성 수지 (예를 들어, PEO 개질된 비스-A 다이아크릴레이트 ("R551") 및 트라이메틸 하이드록실 다이-아이소시아네이트/하이드록시 에틸 아크릴레이트 (TMHDI/HEA) (예를 들어, 다이셀 사이테크 컴퍼니 리미티드로부터 상품명 "EB4858"로 구입 가능함)를 이용하는 것은 하드코트의 경도, 내충격성, 및 가요성을 동시에 향상시키는 것으로 관찰되었다. 어떤 실시예에서는, 3차원 구조를 형성할 수 있는 경화성 단량체 또는 올리고머를 이용하는 것이 바람직할 수 있을 것이다.

하드코트를 형성하기 위한 전구체에서의 바인더의 양은 하드코트의 총 중량을 기준으로 일반적으로 약 5 중량% 내지 약 60 중량% (어떤 실시예에서는, 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 15 중량% 내지 약 30 중량%)의 바인더를 하드코트에 제공하는 것으로 충분하다.

임의적으로, 하드코트 전구체는 가교결합제를 추가로 포함한다. 예시적 교결합제는, (a) 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 알콕시화 지방족 다이아크릴레이트, 알콕시화 사이클로헥산 다이메탄을 다이아크릴레이트, 알콕시화 헥산다이올 다이아크릴레이트, 알콕시화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄을 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡시화 (10) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡시화 (3) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡시화 (30) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡시화 (4) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 하이드록시피발알데히드 개질된 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이아크릴레이트, 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄을 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트와 같은 다이(메트)아크릴 함유 화합물; (b) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡시화 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 에톡시화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡시화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡시화 (9) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡시화 (20) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트), 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 프로폭시화 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 프로폭시화 (3) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로폭시화 (5.5) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로폭시화 (3) 트라이메틸올프로판

트라이아크릴레이트, 프로포시화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트), 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 트리스 (2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트와 같은 트라이 (메트)아크릴 함유 화합물; (c) 다이트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 에톡시화 (4) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트와 같은 더 높은 기능성 (메트)아크릴 함유 화합물; (d) 예를 들어, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트와 같은 올리고머 (메트)아크릴 화합물; 앞서 말한 것들의 폴리아크릴아미드 유사체; 및 그 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 폴리 (메트)아크릴 단량체를 포함한다. 그러한 물질들은, 예를 들어, 사토며 컴퍼니; 미국, 조지아, 스미르나 소재의 유시비 케미컬즈 코포레이션 (UCB Chemicals Corporation, Smyrna); 및 미국, 위스콘신, 밀워키 소재의 알드리치 케미컬 컴퍼니 (Aldrich Chemical Company)로부터 구입 가능한 적어도 일부를 포함하여 상업적으로 구입 가능하다. 다른 유용한 (메트)아크릴레이트 물질들은, 예를 들어, 미국 특허 번호 4,262,072 (웬들링 (Wendling) 등)에서 보고된 바와 같은, 하이단토인 부분 함유 폴리 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

양호한 가교결합제는 세개 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 포함한다. 양호한 상업적으로 구입 가능한 가교결합제들은, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트 (TMPTA) (상품명 "SR351"으로 구입 가능함), 펜타에리트리톨 트라이/테트라아크릴레이트 (PETA) (상품명 "SR444" 및 "SR295"로 구입 가능함), 및 펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 (상품명 "SR399"로 구입 가능함)와 같은 사토며 컴퍼니로부터 구입 가능한 것들을 포함한다. 또한, 사토며 컴퍼니로부터 상품명 "SR399"로 구입 가능한 PETA와 폐녹시에틸 아크릴레이트 (PEA)의 혼합물과 같은 다기능성 아크릴레이트 및 더 낮은 기능성 아크릴레이트의 혼합물이 활용될 수도 있을 것이다. 이러한 양호한 가교결합제들은 경화성 단량체 또는 올리고머로서 이용될 수 있을 것이다.

어떤 실시예에서는, 하드코트 속에 존재하는 나노 입자들의 혼합물이 하드코트의 총 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 90 중량%의 범위, 또는 심지어 약 70 중량% 내지 약 85 중량%의 범위 내에 있다. 나노 입자들의 혼합물은, 약 2nm 내지 약 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 나노 입자 (더 작은 입자들의 그룹) 및 약 60nm 내지 약 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 약 50 중량% 내지 약 90 중량%의 나노 입자 (더 큰 입자들의 그룹)를 포함한다.

나노 입자들의 평균 직경은 이 기술 분야에서 보편적으로 채택되는 기법을 이용하여 투과 전자 현미경법 (TEM) (transmission electron microscopy)으로 측정된다. 나노 입자들의 평균 입자 크기를 측정하기 위해, 레이스 모양의 탄소로 된 메시의 상면에 초박 (ultra-thin) 탄소 기판을 갖는 400메시 구리 TEM 그리드 (미국, 캘리포니아, 레딩 소재의 테드 펠라 인코포레이티드 (Ted Pella Inc.)로부터 구입 가능함) 상에 한 방울의 졸 시료를 떨어뜨림으로써 TEM 촬영을 위한 졸 시료가 준비될 수 있다. 그리드의 면 또는 하면에 여과지를 대서 방울의 일부가 제거될 수 있다. 잔부는 건조되게 할 수 있다. 이것은 입자들이 초박 탄소 기판 상에 잔류하고 기판으로부터의 간섭을 최소로 하여 촬영되게 한다. 그 후, TEM 이미지들이 그리드의 전체에 걸쳐 다중 위치에서 기록될 수 있다. 500 입자 내지 1000 입자들의 크기로 만들기에 충분한 이미지들이 기록된다. 그 후, 나노 입자들의 평균 직경은 각각의 시료에 대한 입자 크기 측정치에 근거하여 계산될 수 있다. 300KV (LaB<sub>6</sub> 소스에 의한)에서 작동하는 고분해능 투과 전자 현미경 (히다치(Hitachi)로부터 상품명 "Hitachi H-9000"으로 구입 가능한)을 이용하여 TEM 이미지들이 얻어질 수 있다. 카메라 (예를 들어, 미국, 캘리포니아, 폴리샌턴 소재의 가탄 인코포레이티드 (Gatan, Inc.)로부터 상품명 "Gatan Ultrascan CCD"로 구입 가능한 모델 번호 895, 2k X 2k 칩)를 이용하여 이미지들이 기록될 수 있다. 이미지들은 50,000X 및 100,000X의 배율로 촬영될 수 있다. 어떤 시료들의 경우에는, 이미지들이 300,000X의 배율로 촬영될 수 있을 것이다.

일반적으로, 나노 입자들은 무기 입자들이다. 무기 입자들의 예는, 알루미나, 산화 주석, 산화 안티몬, 실리카 (SiO, SiO<sub>2</sub>), 지르코니아, 티타니아, 페라이트, 그 혼합물, 또는 그들의 혼합된 산화물과 같은 산화 금속; 금속 바나듐산염, 금속 텅스텐산염, 금속 인산염, 금속 질산염, 금속 황산염, 및 탄화 금속을 포함한다.

여기에서 이용되는 바로서, "더 작은 입자들의 그룹"은 2nm 내지 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자들을 의미하고, "더 큰 입자들의 그룹"은 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자들을 의미한다.

더 작은 입자들의 그룹의 평균 입자 직경은 약 2nm 내지 약 200nm의 범위 내에 있다. 양호하게는, 그것은 약 2nm 내지 약 150nm, 약 3nm 내지 약 120nm, 또는 약 5nm 내지 약 100nm일 수 있을 것이다. 더 큰 입자들의 그룹의 평균 입자 직경은 약 60nm 내지 약 400nm의 범위 내에 있다. 양호하게는, 그것은 약 65nm 내지 약 350nm,

약 70nm 내지 약 300nm, 또는 약 75nm 내지 약 200nm일 수 있을 것이다.

나노 입자들의 혼합률은 나노 입자들의 두개 이상의 상이한 크기 분포를 포함한다. 크기 분포 외에, 나노 입자들은 동일하거나 또는 상이할 (예를 들어, 표면 개질되거나 또는 개질되지 않은 것을 포함하는, 조성적으로) 수 있을 것이다. 어떤 실시예에서는, 60nm 내지 400nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경에 대한 2nm 내지 200nm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 나노 입자의 평균 입자 직경의 비율이 약 2.5:1 내지 약 100:1의 범위, 또는 심지어 약 2.5:1 내지 약 25:1의 범위 내에 있다. 입자 크기의 양호한 조합의 예는, 5nm/190nm, 5nm/75nm, 20nm/190nm, 5nm/20nm, 20nm/75nm, 75nm/190nm, 또는 5nm/20nm/190nm의 조합을 포함할 수 있을 것이다. 상이한 크기를 갖는 나노 입자들의 혼합물을 이용함으로써, 더 큰 양의 나노 입자들이 하드코트에 첨가될 수 있다.

또한, 예를 들어, 입자들의 다양한 유형, 양, 크기, 및 비율 중에서 선택하는 것은, 투명도 (헤이즈를 포함) 및 경도에 영향을 줄 수 있을 것이다. 어떤 실시예에서는 비교적 높은 원하는 투명도 및 경도가 동일한 하드코트에서 얻어질 수 있다.

더 작은 입자들의 그룹과 더 큰 입자들의 그룹의 중량비 (%)는 이용되는 입자 크기 또는 이용되는 입자 크기의 조합에 의존하여 선택될 수 있다. 이용되는 입자 크기 또는 이용되는 입자 크기의 조합에 의존하여 양호한 중량비가 선택될 수도 있고, 예를 들어, 그것은, 상품명 "Calvold 2"로 얻어지는 소프트웨어에 의한, 입자 크기의 조합 (더 큰 입자들의 그룹/더 작은 입자들의 그룹), 및 더 작은 입자들의 그룹과 더 큰 입자들의 그룹의 중량비 사이의 시뮬레이션으로부터 선택될 수 있을 것이다 (M. Suzuki 및 T. Oshima의 "3성분 임의 패킹 베드에서의 공극률을 추산하기 위한 모델의 검증(Verification of a Model for Estimating the Void Fraction in a Three-Component Randomly Packed Bed)", Powder Technol., 43, 147-153 (1985)도 참조하라). 시뮬레이션 예시들이 도 1에 도시되어 있다. 시뮬레이션으로부터, 양호한 조합의 예는, 5nm/190nm의 조합의 경우에 약 55/45 내지 약 87/13까지 또는 약 60/40 내지 약 85/15; 5nm/75nm의 조합의 경우에 약 55/45 내지 약 90/10 또는 약 65/35 내지 약 85/15; 20nm/190nm의 조합의 경우에 약 55/45 내지 약 90/10; 5nm/20nm의 조합의 경우에 약 50/50 내지 약 80/20; 20nm/75nm의 조합의 경우에 약 50/50 내지 약 78/22; 및 75nm/190nm의 조합의 경우에 약 50/50 내지 약 73/27일 수 있을 것이다.

어떤 실시예에서는, 나노 입자들의 양호한 크기 및 조합을 이용함으로써, 하드코트의 산출되는 투명도 및 경도를 조정하는 것을 허용할 수 있을 것인, 더 큰 충전량의 나노 입자들이 하드코트 속에 포함될 수 있다.

일반적으로, 하드코트의 두께는 약 80나노미터 내지 약 30마이크로미터의 범위 (어떤 실시예에서는, 약 200나노미터 내지 약 20마이크로미터의 범위, 또는 약 1마이크로미터 내지 약 10마이크로미터도) 내에 있다. 일반적으로, 상이한 크기를 갖는 나노 입자들의 혼합물을 이용함으로써, 더 두껍고 더 딱딱한 하드코트 층이 얻어질 수 있다.

임의적으로, 나노 입자들이 표면 처리제에 의해 개질될 수 있을 것이다. 일반적으로, 표면 처리제는, 입자 표면에 부착할 (공유 원자가의, 이온가의 또는 강한 물리 흡착을 통해) 것인 제1 단부 및 수지와의 입자의 양립성을 부여하거나 및/또는 경화 중에 수지와 반응하는 제2 단부를 갖는다. 표면 처리제의 예는, 알코올, 아민, 카르복실산, 세포산, 포스포산, 실란, 및 티타네이트를 포함한다. 처리제의 양호한 유형은, 부분적으로, 나노 입자 표면의 화학적 본질에 의해 판단된다. 실리카 및 다른 실리카질 충전제에 대해서는 실란이 양호하다. 산화금속의 경우에는 실란 및 카르복실산이 양호하다. 표면 개질은 단량체와의 혼합에 이어서, 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 실란이 채택되면, 나노 입자 표면과의 실란의 반응은 바인더 속에 포함되기 전이 바람직하다. 요구되는 표면 처리제의 양은, 입자 크기, 입자 유형, 표면 처리제 분자량, 및 표면 처리제 유형과 같은 몇 개의 인자에 의존한다. 일반적으로, 대략 단층의 표면 처리제가 입자의 표면에 부착되는 것이 양호하다. 요구되는 부착 절차 또는 반응 조건도 이용되는 표면 처리제에 의존한다. 실란을 채택하면, 산성 조건 또는 염기성 조건의 승온에서 약 1시간 내지 24시간 동안의 표면 처리가 양호하다. 카르복실산과 같은 표면 처리제는 일반적으로 승온 또는 연장된 시간을 요구하지 않는다.

표면 처리제의 대표적 실시예는 아이소옥틸 트라이메톡시-실란, N-(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트, 폴리알킬렌옥사이드 알콕시실란 (예를 들어, 미국, 오하이오, 클럽버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미컬즈 인코포레이티드 (Momentive Specialty Chemicals, Inc.)로부터 상품명 "SILQUEST A1230"으로 구입 가능함), N-(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란, 3-(아크릴옥시프로필)트라이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸다이메톡시실란, 3-

(메타크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아세톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트라이아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아이소프로록시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-*t*-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트라이아이소프로페녹시실란, 비닐트리스 (2-메톡시에톡시)실란, 스티릴에틸트라이메톡시실란, 메르캅토프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아르산, 도데칸산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세트산 (MEEAA), 베타-카르복시에틸아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산, 및 그 혼합물과 같은 화합물을 포함한다.

임의적으로, 하드코트는, UV 흡수제; UV 반사제; 흐림 방지제; 정전기 방지제; 지문 방지제, 항유제 (anti-oil agent), 보풀 방지제 (anti-lint agent), 또는 얼룩 방지제 (anti-smudge agent)와 같은 청소 촉진제 (easy-clean agent); 또는 청소 촉진 기능을 부가하는 기타 물질과 같은 알려진 첨가제를 더 포함할 수 있을 것이다.

하드코트에 대한 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 우레탄 아크릴레이트 (HFPO) 또는 개질된 HFPO의 첨가는, 하드코트의 청소 촉진, 예를 들어, 지문 방지, 항유, 보풀 방지 및/또는 얼룩 방지 기능을 향상시키는 것으로 관찰되었다. HFPO 및 개질된 HFPO의 예시적 양은, 하드코트의 총 중량에 근거하여, 약 0.01 중량% 내지 약 5.0 중량% (어떤 실시예에서는, 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%)의 범위를 포함한다.

하드코트 속에 규소 폴리에테르 아크릴레이트 (예를 들어, 독일, 에센 소재의 에보닉 골드슈미트 게엠베하 (Evonic Goldschmidt GmbH)로부터 상품명 "TEGORAD 2250"으로 구입 가능한)를 포함하는 것도 하드코트의 청소 촉진 기능을 향상시키는 것으로 관찰되었다. 규소 폴리에테르 아크릴레이트의 예시적 양은, 하드코트의 총 중량을 기준으로, 약 0.01 중량% 내지 약 5.0 중량% (어떤 실시예에서는, 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%, 또는 심지어 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%)의 범위를 포함한다.

하드코트 전구체의 지정된 성분은, 이 기술분야에서 널리 알려진 바와 같이, 하드코트 속으로 조합되고 처리될 수 있다. 예를 들어, 다음의 공정들이 이용될 수 있을 것이다. 하드코트 전구체를 제공하기 위해 용제를 첨가함으로써 원하는 중량% (고체의)가 조절되는, 개시제를 갖는 용제 속에서, 개질되거나 또는 개질되지 않은 두개 이상의 상이한 크기를 갖는 나노 입자 줄이 경화성 단량체 및/또는 올리고머와 혼합된다. 이용되는 경화성 단량체 및/또는 올리고머에 따라서는, 아무런 용제도 이용되지 않을 수 있다. 바 코팅 (bar coating), 딥 코팅 (dip coating), 스판 코팅 (spin coating), 캐필러리 코팅 (capillary coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 그라비어 코팅 (gravure coating), 또는 스크린 인쇄 (screen printing)와 같은 알려진 코팅 공정에 의해, 하드코트 전구체가 기판 상에 코팅될 수 있다. 건조 후, 코팅된 하드코트 전구체는, 자외선 (UV) 중합 또는 열 중합과 같은 알려진 중합 방법에 의해, 경화될 수 있다.

나노 입자들이 표면 개질되면, 하드코트 전구체는, 예를 들어, 아래와 같이 만들어질 수 있다. 억제제 및 표면 개질제가 용기 (예를 들어, 유리 병) 속의 용제에 첨가되고, 산출되는 혼합물은 나노 입자들이 분산되어 있는 수용액에 첨가되며, 교반이 후속된다. 용기가 밀폐되고, 예를 들어, 승온 (예를 들어, 80°C)에서의 오븐 속에 몇 시간 (예를 들어, 16시간) 동안 배치된다. 그 후, 예를 들어, 승온 (예를 들어, 60°C)에서의 회전식 증발기를 이용하여 물이 용액으로부터 제거된다. 용제가 용액 속에 충전되고, 그 후 잔류하는 물이 증발에 의해 용액으로부터 제거된다. 증발을 두서너 번 반복할 것이 요구될 수 있을 것이다. 나노 입자의 농도는 용제 수준을 조절함으로써 원하는 중량%로 조절될 수 있다.

여기에서 기술된 하드코트는, 예를 들어, 광학 디스플레이 (예를 들어, 음극선관 (CRT), 발광 다이오드 (LED) 디스플레이), 플라스틱 카드, 카메라의 렌즈 또는 바디, 팬(fan), 도어 노브, 텁 핸들, 미러, 및 클리너 또는 세탁기와 같은 가전 제품, 및 개인 휴대 정보 단말기 (PDA), 휴대폰, 액정 디스플레이 (LCD) 패널, 터치식 감응 스크린 및 탈착 가능한 컴퓨터 스크린과 같은 장치; 및 그러한 장치들의 바디를 위해 유용하다. 또한, 여기에서 기술된 하드코트는, 예를 들어, 가구, 문 및 창, 변기 및 욕조, 차량 내장/외장, 렌즈 (카메라 또는 안경의), 또는 태양 전지판을 위해 유용할 수 있을 것이다.

여기에서 기술되는 하드코트를 갖는 예시적 기판은, 필름, 중합체 플레이트, 시트 유리, 및 금속 시트를 포함한다. 필름은 투명성 또는 불투명성일 수 있을 것이다. 여기에서 이용되는 바로서, "투명성 (transparent)"은 총 투과율이 90% 이상인 것을 나타내고, "비투명성 (untransparent)"은 총 투과율이 90%를 초과하지 않는 것을 나타낸다. 예시적 필름은, 폴리카보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트

(PMMA), 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리프로필렌 (PP)), 폴리우레탄, 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)), 폴리아미드, 폴리이미드, 폐놀 수지, 셀룰로오즈 다이아세테이트, 셀룰로오즈 트라이아세테이트, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체 (ABS), 에폭시, 폴리에틸렌, 폴리아세테이트 및 염화 비닐, 또는 유리로 된 것들을 포함한다. 중합체 플레이트는 투명성 또는 불투명성일 수 있을 것이다. 예시적 중합체 플레이트는, 폴리카보네이트 (PC), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체 (ABS), PC와 PMMA의 혼합물, 또는 PC와 PMMA의 라미네이트로 된 것들을 포함한다. 금속 시트는 가요성 또는 경성일 수 있을 것이다. 여기에서 이용되는 바로서, "가요성 금속 시트"는 벤딩 또는 연신 등과 같은 기계적 응력을 현저한 비가역적 변화 없이 견딜 수 있는 금속 시트를 나타내며, "경성 금속 시트"는 벤딩 또는 연신 등과 같은 기계적 응력을 현저한 비가역적 변화 없이 견딜 수 없는 금속 시트를 나타낸다. 예시적 가요성 금속 시트는 알루미늄으로 만들어진 것들을 포함한다. 예시적 경성 금속 시트는 알루미늄, 니켈, 니켈-크롬, 및 스테인리스 강으로 만들어진 것들을 포함한다. 금속 시트가 이용되면, 하드코트와 기판 사이에 프라이머 층을 도포하는 것이 바람직할 수 있을 것이다.

일반적으로, 필름 기판의 두께는 약 5마이크로미터 내지 약 500마이크로미터의 범위 내에 있다. 기판으로서의 중합체 플레이트의 경우에는, 일반적인 두께가 약 0.5mm 내지 약 10cm (어떤 실시예에서는, 약 0.5mm 내지 약 5mm, 또는 약 0.5mm 내지 약 3mm도)의 범위에 있고, 기판으로서의 시트 유리 또는 금속 시트의 경우에는, 일반적인 두께가 약 5마이크로미터 내지 약 500마이크로미터, 또는 약 0.5mm 내지 약 10cm (어떤 실시예에서는, 약 0.5mm 내지 약 5mm, 또는 약 0.5mm 내지 약 3mm도)의 범위에 있지만, 이러한 범위를 벗어난 두께도 유용할 수 있을 것이다.

여기에서 기술되는 하드코트는, 기판이 하나를 초과하는 표면을 가지므로, 기판의 하나를 초과하는 표면 상에 배치될 수 있을 것이다. 또한, 표면에 대해 하나를 초과하는 하드코트 층이 도포될 수 있을 것이다. 일반적으로, 여기에서 기술되는 하드코트 층의 두께는 약 80나노미터 내지 약 30마이크로미터 (어떤 실시예에서는, 약 200나노미터 내지 약 20마이크로미터의 범위, 또는 약 1마이크로미터 내지 약 10마이크로미터도)의 범위 내에 있지만, 이러한 범위를 벗어난 두께도 유용할 수 있을 것이다.

어떤 실시예에서, 용품은 하드코트 층과 기판 사이에 프라이머 층과 같은 기능성 층을 더 포함할 수 있을 것이다. 임의적으로, 기판에서 하드코트 층으로부터 반대쪽의 표면에는 접착제 층이 도포될 수 있을 것이다. 아크릴 접착제, 우레탄 접착제, 실리콘 접착제, 폴리에스테르 접착제, 및 고무 접착제를 포함하는 예시적 접착제들이 이 기술분야에서 알려져 있다.

또한, 접착제 층이 존재하면, 접착제 층 위에 임의로 라이너 (예를 들어, 이형 라이너)가 포함될 수 있다. 이형 라이너들이 이 기술분야에서 알려져 있고, 종이 및 중합체 시트를 포함한다.

용해 억제제를 갖는 용제 (예를 들어, 메틸 에틸 케톤 (MEK) 또는 1-메톡시-2-프로판올 (MP-OH)) 속에 경화성 단량체 및/또는 올리고머를 첨가하는 것과 같은 이 기술분야에서 알려진 방법을 이용하여 성분들을 조합함으로써 하드코트 전구체가 준비될 수 있다. 어떤 실시예에서, 이용되는 경화성 단량체 및/또는 올리고머에 따라서는, 아무런 용제도 이용되지 않을 수 있다. 하드코트 전구체는, UV 흡수제, UV 반사제, 흐림 방지제, 또는 정전기 방지제와 같은 알려진 첨가제를 더 포함할 수 있을 것이다.

기판의 표면에 대해 하드코트 전구체 (용액)를 도포하는 기법이 이 기술분야에서 알려져 있으며, 바 코팅, 딥 코팅, 스펀 코팅, 캐필러리 코팅, 스프레이 코팅, 그라비어 코팅 및 스크린 인쇄를 포함한다. 코팅된 하드코트 전구체는 UV 또는 열 중합을 포함하는 이 기술분야에서 알려진 중합 방법에 의해 견조 및 경화될 수 있다.

이 발명의 이점 및 실시 형태는 하기 예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 예에서 상술되는 특정 재료 및 그 양과, 기타 조건 및 상세 사항은 이 발명을 지나치게 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 모든 부 및 비는 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.

#### 예

##### 연필 경도 시험 (Pencil Hardness Test)

500 그램, 750 그램, 또는 1kg의 중량을 이용하여, JIS K 5600-5-4 (1999) - 그 개시내용이 여기에 참고로 포함됨 -에 따라, 하드코트의 연필 경도가 판단되었다.

##### 광학 시험

헤이즈 측정기 (예 1 내지 예 39 및 비교예 1 내지 비교예 24를 위해서는 일본, 도쿄 소재의 비와이케이-가드너 게엠베하 (BYK-Gardner GmbH)로부터 상품명 "haze-guard plus"로 입수되고, 예 40 이하 및 비교예 2 이하를 위해서는 일본, 도쿄 소재의 니폰 덴쇼쿠 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드 (Nippon Denshouku Industries Co., Ltd.)로부터 "NDH5000W"로 입수됨)에 의해, 하드코트의 총 투과율 (TT) 값, 헤이즈 값 (헤이즈), 확산 투과율 (DF) 및 평행 투과율 (PT)이 측정되었다. TT는 DF와 PT의 합이다.

#### 밀착성 시험

1mm 간격의 그리드를 갖는  $5 \times 5$  그리드 및 테이프 (닛토 덴코 컴퍼니 리미티드 (Nitto Denko Co., Ltd.)로부터 상품명 "NICHIBAN"으로 얻어지는)가 이용된, JIS K5600 - 그 개시내용이 여기에 참고로 포함됨 -에 따른 크로스 컷 시험에 의해 밀착 성능이 평가되었다.

#### 밴딩 시험

밴딩 성능이 다음과 같이 평가되었다. 하드코트 및 기판의 라미네이트로 된 용품이 기판 표면을 갖는 7.6cm (3인치) 크기를 갖는 코어 (core)의 외면에 대해 밀어졌고, 그 후, 임프레션(impression)을 유지한 10초 후에, 외측이었던 하드코트 표면이 관찰되었다. 결과는 아래의 표 8에 나타낸다. "균열 (Crack)"은 하드코트 층 상에 균열 발생을 의미하고, "균열 없음(No crack)"은 하드코트 층 상에서 균열이 거의 관찰되지 않았음을 의미한다.

#### 내충격성 시험

하드코트의 내충격성이 낙구 충격 시험 (fall ball impact test)에 의해 평가되었다. 하드코트 기판이 스테인리스 테이블 상에 하드코트 면이 아래로 향하게 배치되었다. 경성, 크롬 구 (35.8 그램)가 15cm의 높이로부터 가려지지 않은 폴리카보네이트 면(bare polycarbonate side)에 자유 낙하하게 했다.

"균열"은 하드코트 층에서 균열이 발생되었음을 의미하며, "균열 없음"은 하드코트 층에서 균열이 거의 관찰되지 않았음을 의미한다.

#### 접촉각

접촉각 측정기 (일본, 사이타마 소재의 교와 인터페이스 사이언스 컴퍼니 리미티드 (Kyowa Interface Science Co., Ltd.)로부터 상품명 "DROPMASTER FACE"으로 얻어짐)에 의해 시료의 물/헥사데칸 접촉각이 측정되었다. 접촉각의 값은 10회 측정치의 평균으로부터 계산되었다.

#### 내수성 시험

50°C의 뜨거운 물 속에 3시간 동안 담금으로써 내수성이 평가되었고, 그 후, 물로부터 제거한 후 하드코트의 표면이 관찰되었다. 하드코트에서의 변화는 "박리 (Peeling)", "백화 (Whitening)", 및 "기포 (Bubble)"가 발생되었다고 기술된다.

#### 내환경성 시험

65°C/80% 상대 습도에서 3일 동안의 가속화 환경 시험을 이용하여 내환경성이 평가되었다. "균열"은 하드코트 층 상에 균열 발생됨을 의미하고, "균열 없음"은 하드코트 층 상에서 균열이 거의 관찰되지 않았음을 의미한다. 결과는 아래의 표 11에 나타낸다.

#### 셀룰로오즈 헤이즈 시험

이 발명의 예에 따른 하드코트 코팅이 24시간 이상 동안 하전되게 놓여졌다. 코팅의 상면에 0.35 그램의 알파-셀룰로오즈 (미국, 미주리에 소재하는 시그마 케미컬 컴퍼니 (Sigma Chemical Company)로부터 상품명 "C-8002"로 입수되는)가 도포되었다. 셀룰로오즈가 시험 영역을 균일하게 코팅하도록 코팅된 시료가 앞뒤로 몇 회 기울여졌다. 그 후 파잉 셀룰로오즈가 털어내지고, 헤이즈 측정기 (미국, 메릴랜드, 컬럼비아 소재의 비와이케이-가드너 (BYK-Gardner)로부터 상품명 "HAZE GARD-PLUS"으로 입수됨)에 의해 코팅과 셀룰로오즈의 헤이즈가 측정되었다. 결과는 아래의 표 10b에 나타낸다.

#### 흐림 방지 시험

EN186:2001 (E) - 그 개시내용이 여기에 참고로 포함됨 -에 따라 흐림 방지 성능이 평가되었다. 시료의 투과율 (TT)이 80%로 되기의 지속 시간 (초)이 측정되었고, 결과는, 8 초를 초과하는 경우에는 "양호한" 것으로 검출되었고, 8 초 이하인 경우에는 "불량한" 것으로 검출되었다.

### 긁힘 내성 시험

JIS T 8147 (2003) - 그 개시내용이 여기에 참고로 포함됨 -에 따른 모래 낙하 시험 (sand fall test)에 의해  
긁힘 내성이 평가되었고, SiC 분말이 회전하고 있는 기판에 낙하하고, 모래 낙하의 전 (초기의)과 후의 광학 특성 (헤이즈, TT, DF, 및 PT)이 측정되었다.

#### 예 1

표면 개질된 실리카 콜 ("콜 1")이 다음과 같이 준비되었다. 28.64 그램의 3-메타크릴옥시프로필-트라이메톡시 실란 (미국, 매사추세츠, 워드 힐 소재의 알파 에이사 (Alfa Aesar)로부터 상품명 "SILQUEST A174"으로 입수됨) 및 0.5 그램의 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸페페리딘 1-옥실 (5 중량%; 미국, 위스콘신, 밀워키 소재의 알드리치로부터 상품명 "Prostab"으로 입수되는)이 450 그램의 1-메톡시-2-프로판올 (미국, 매사추세츠, 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 입수되는)에 첨가되었으며, 그것이 상온에서 10분 동안 교반하여 유리 병 속의 400 그램의  $\text{SiO}_2$  콜 (5nm 직경; 미국, 일리노이, 내퍼빌 소재의 날코 컴퍼니 (Nalco Company)로부터 상품명 "Nalco 2326"으로 입수됨)에 첨가되었다. 병이 밀폐되고, 80°C의 오븐 속에 16시간 동안 배치되었다. 용액의 고체 중량%가 45 중량%에 근접하기까지, 60°C에서의 회전식 증발기에 의해 생성 용액으로부터 물이 제거되었다. 200 그램의 1-메톡시-2-프로판올이 생성 용액 속에 충전되었고, 그 후, 60°C에서의 회전식 증발기를 이용하여 잔류하는 물이 제거되었다. 이 물 제거 단계는 용액으로부터 물을 더 제거하기 위해 재차 반복되었다. 마지막으로, 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써 총  $\text{SiO}_2$  나노 입자들의 농도가 45 중량%로 조절되었고, 5nm의 평균 크기를 갖는  $\text{SiO}_2$  콜 함유 표면 개질된  $\text{SiO}_2$  나노 입자로 귀결되었다.

표면 개질된 실리카 콜 ("콜 2")이 다음과 같이 준비되었다. 5.95 그램의 3-메타크릴옥시프로필-트라이메톡시 실란 ("SILQUEST A174") 및 0.5 그램의 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸페페리딘 1-옥실 (5 중량%; "Prostab")이 이용된 것을 제외하고는, 위에서 기술된 5nm 나노 입자에서와 동일한 방식으로  $\text{SiO}_2$  콜 (75nm 직경; 날코 컴퍼니로부터 상품명 "Nalco 2329"로 입수됨)이 개질되었으며, 75nm의 평균 크기를 갖는  $\text{SiO}_2$  콜 함유 표면 개질된  $\text{SiO}_2$  나노 입자로 귀결되었다.

4.09 그램의 콜 1 및 13.69 그램의 콜 2가 2 그램의 펜트라에리트리톨 펜타아크릴레이트 (미국, 필라델피아, 앤스턴 소재의 사토며 컴퍼니로부터 상품명 "SR399"으로 입수됨) 및 0.1 그램의 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 (미국, 뉴욕 소재의 시바 스페셜티 케미컬즈 (Ciba Specialty Chemicals)로부터 상품명 "Irgacure 184"로 입수되는)과 혼합되었고, 그 후, 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써 고체의 40 중량%로 조절되어 하드코트 전구체 (용액)를 제공하였다.

100mm × 53mm × 2mm 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 시트 (일본, 도쿄, 미나토쿠 소재의 미쓰비시 레이온 (Mitsubishi Rayon)으로부터 상품명 "ACRYLITE-L"로 입수되는)가 레벨 조절부에 의해 스테인리스 강 테이블 상에 고정되었고, 그 후, 하드코트 전구체가 메이어 로드 #4 (Meyer Rod # 4)에 의해 바 코팅 함으로써 PMMA 시트 상에 코팅되었다. 상온에서 15분 동안 건조 후, 건조된 시료가 50ppm의 산소 농도 하에서 질소에 의해 청소된 박스 속에 배치되었고, 25와트 실균 램프 (일본, 가나가와 소재의 산쿄 덴키 (Sankyo Denki)로부터 상품명 "GERMICIDAL LAMP-G25T8"으로 입수됨)를 이용하여 15분 동안 자외선 (UV) (253.7nm) 광에 의해 조사되었다. 산출되는 하드코트의 두께는 아래의 표 1에 제공되어 있다.

[표 1]

	하드코트 속의 나노입자와의 종량%, wt%	하드코트 속의 바인더의 종량%	하드코트의 두께, 마이크로미터	메이어 로드	하드코트의 연필 경도		하드코트의 투과율 (TT), %	하드코트의 헤이즈, %		
					4.90 N (500 g) 하중을 이용					
					7.35 N (750 g) 하중을 이용					
예 1	80	20.0	3.66	#4	5H	-	-	-		
예 2	85	15.0	3.66	#4	6H	-	93.2	0.59		
예 3	90	10.0	3.66	#4	5H	-	-	-		
예 4	85	15.0	3.66	#4	5H	-	93.1	0.73		
예 5	85	15.0	3.66	#4	-	-	92.6	14.1		
예 6	85	15.0	3.66	#4	-	-	87.6	37.9		
예 7	85	15.0	14.63	#16	7H	-	93.1	0.54		
예 8	70	30.0	3.66	#4	8H	8H	91.2	1.15		
예 9	70	30.0	3.66	#4	7H	-	92.4	0.5		
예 10	70	30.0	3.66	#4	7H	7H	92.2	0.46		
예 11	70	30.0	9.14	#10	8H	7H	94.5	0.54		
예 12	75	25.0	3.66	#4	7H	-	94.6	0.77		
예 13	75	25.0	9.14	#10	8H	7H	94.5	0.98		
예 14	80	20.0	3.66	#4	-	-	91.2	42.9		
예 15	80	20.0	14.63	#16	-	-	81.7	84.4		
예 16	80	20.0	3.66	#4	-	-	91.2	15.7		
예 17	70	30.0	3.66	#4	6H	-	92.3	0.37		
예 18	70	30.0	3.66	#4	5H	-	92.4	0.25		

예 2 내지 예 18

이용되는 물질, 물질 비율이 표 2 (아래의)에 나타낸 바와 같이 변화되고, 표 1 (위의)에서 기술된 바와 같은 메이어 로드 (Meyer rods)가 이용된 것을 제외하고는, 예 2 내지 예 15, 예 17, 및 예 18이 예 1에 대해 기술된 바와 같이 준비되었다. 세개의 상이한 크기를 갖는 졸 (졸 1/졸 4/ 졸 3 = 5nm/20nm/190nm)이 아래의 표 2에서 나타낸 바와 같이 이용된 것을 제외하고는, 예 16은 예 2 내지 예 15, 예 17, 및 예 18에 대해 기술된 바와 같이 준비되었다.

[표 2]

	졸에 첨가된 "SILQUEST A174" 물질의 종량, g	졸에 첨가된 SiO <sub>2</sub> 졸의 종량, g	하드코트 전구체 속의 졸의 종량						하드코트 전구체 속의 바인더 ("SR399")의 종량, g	졸1/졸2/졸3/졸4의 종량비				
			졸 1 (5nm) (75nm)	졸 2 (190nm)	졸 3 (20nm)	졸 4 (5nm) (75nm) (190nm) (20nm)	졸 1 (5nm) (75nm)	졸 2 (190nm) (20nm)		졸 1 (5nm) (75nm)	졸 2 (190nm)	졸 3 (20nm)	졸 4 (20nm)	
			총 1 6	총 2 0	총 3 0	총 4 0	총 1 400	총 2 400		총 1 0	총 2 4.34	총 3 0	총 4 0	
예 1	28.64	6	0	0	400	400	0	0	4.09	13.69	0	0	2	
예 2	28.64	6	0	0	400	400	0	0	4.34	14.54	0	0	1.5	
예 3	28.64	6	0	0	400	400	0	0	4.6	15.4	0	0	1	
예 4	28.64	6	0	0	400	400	0	0	9.44	9.44	0	0	1.5	
예 5	28.64	6	0	0	400	400	0	0	2.83	16.05	0	0	1.5	
예 6	28.64	6	0	0	400	400	0	0	1.89	17	0	0	1.5	
예 7	28.64	6	0	0	400	400	0	0	4.34	14.45	0	0	1.5	
예 8	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	3.11	12.44	0	0	3
예 9	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	6.22	9.33	0	0	3
예 10	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	7.78	7.78	0	0	3
예 11	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	7.78	7.78	0	0	3
예 12	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	8.33	8.33	0	0	2.5
예 13	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	8.33	8.33	0	0	2.5
예 14	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	8.89	8.89	0	0	2
예 15	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	4.09	23	0	0	2
예 16	28.64	0	4.74	25.3	400	0	400	400	3.56	0	3.56	10.67	2	20
예 17	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	9.33	6.22	0	0	3
예 18	0	6	4.74	0	0	400	400	0	0	12.44	3.11	0	0	3

예2 내지 예18 하드코트의 연필 경도는 예 1에서 기술된 바와 같이 판단되었다. 결과는 위의 표 1에 나타낸다. 예2 내지 예18 하드코트의 투과율 헤이즈 값은 예 1에서 기술된 바와 같이 측정되었다. 결과는 위의 표 1에 나타낸다. 예 5, 예 6, 및 예 14 내지 예 18의 하드코트는 시각적으로 흐린 외관을 갖는 것으로 보여진다.

비교예 1

받은 그대로의 (가려지지 않은 (bare)) PMMA 시트 ("ACRYLITE-L")가 100mm × 53mm × 2mm로 절단되었다. 비교예 1 하드코트의 연필 경도가 예 1에 기술된 바와 같이 판단되었다. 결과는 아래의 표 3에 나타낸다. 비교예 1 하드코트의 투과율 (TT) 및 투과율 헤이즈 값이 예 1에 기술된 바와 같이 측정되었다. 결과는 아래의 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	하드코트의 두께, 마이크로미터	이용되는 메이어 로드	하드코트의 연필 경도		하드코트의 투과율 (TT), %	하드코트의 헤이즈, %
			4.90 N (500 g) 하중은 이용·	7.35 N (750 g) 하중은 이용·		
비교예 1			2H	2H	92.8	0.08
비교예 2	3.66	#4	3H	-	-	-
비교예 3	3.66	#4	5H	-	-	-
비교예 4	3.66	#4	>6H	-	-	-
비교예 5	3.66	#4	>6H	-	-	-
비교예 6	9.14	#10	8H	-	-	-
비교예 7	9.14	#10	8H	-	-	-
비교예 8	14.63	#16	8H	-	-	-
비교예 9	3.66	#4	5H	-	-	-
비교예 10	3.66	#4	5H	-	-	-
비교예 11	3.66	#4	>6H	-	88.1	26.2
비교예 12	9.14	#10	8H	8H	92.8	0.12
비교예 13	14.63	#16	8H	-	-	-
비교예 14	14.63	#16	5H	-	-	-
비교예 15	14.63	#16	>6H	-	77.1	71.1
비교예 16	3.66	#4	5H	-	93.3	0.95

16						
비교예 16	3.66	#4	5H	-	93.3	0.47
비교예 17	3.66	#4	5H	-	93.2	0.4
비교예 18	3.66	#4	5H	-	94.5	1.42
비교예 19	3.66	#4	5H	-	84.9	74.8
비교예 20	3.66	#4	5H	-		

## 비교예 2

25.25 그램의 3-메타크릴옥시프로필-트라이메톡시실란 ("SILQUEST A174") 및 0.5 그램의 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸페리딘 1-옥실 (5 중량%; "Prostab")이 450 그램의 1-메톡시-2-프로판올에 첨가되었으며, 그것은 결국 상온에 10분 동안 교반하여 유리 병 속의 400 그램의  $\text{SiO}_2$  콜 (20nm; 직경; 날코 컴퓨터로부터 상품명 "Nalco 2327"으로 입수되는)에 첨가되었다. 병이 밀폐되고, 80°C의 오븐 속에 16시간 동안 배치되었다. 용액의 고체 중량%가 45 중량%에 근접하기까지, 60°C에서의 회전식 증발기에 의해 생성 용액으로부터 물이 제거되었다. 200 그램의 1-메톡시-2-프로판올이 생성 용액 속에 충전되었고, 그 후, 60°C에서의 회전식 증발기를 이용하여 잔류하는 물이 제거되었다. 이 물 제거 단계는 용액으로부터 물을 더 제거하기 위해 재차 반복되었다.  $\text{SiO}_2$  나노 입자의 농도가 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써 45 중량%로 조절되었다. 이 콜은 이 출원에서는 콜 4라고 지칭된다.

400 그램의 20nm  $\text{SiO}_2$  콜이 5 그램의 펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 ("SR399") 및 0.1 그램의 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 ("Irgacure 184")과 혼합되었고, 그 후, 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써 고체의 40 중량%로 조절되어 하드코트 전구체 (용액)를 제공하였다.

PMMA 시트 ("ACRYLITE-L") 100mm × 53mm × 2mm가 레벨 조절부에 의해 스테인리스 강 테이블 상에 고정되었고, 그 후, 메이어 로드 #4에 의해 바 코팅 함으로써 하드코트 전구체가 PMMA 시트 상에 코팅되었다. 상온에서 15 분 동안 건조 후, 건조된 시료가 50ppm의 산소 농도 하에서 질소에 의해 청소된 박스 속에 배치되었고, 25와트 살균 램프 (일본, 가나가와 소재의 산쿄 덴키로부터 상품명 "GERMICIDAL LAMP-G25T8"으로 입수됨)를 이용하여 15분 동안 자외선 (UV) (253.7nm) 광에 의해 조사되었다.

연필 경도 및 광학 성능이 위에 기술된 바와 같이 판단되었다. 결과는 위의 표 3에 나타낸다.

## 비교예 3 내지 비교예 20

이용되는 물질, 물질 비율이 표 4 (아래의)에 나타낸 바와 같이 변화되고, 표 3 (위의)에서 기술된 바와 같은 메이어 로드가 제각기 이용된 것을 제외하고는, 예 3 내지 예 20이 비교예 2에 대해 기술된 바와 같이 준비되었다. 이용되는 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머 수지 중 하나가 사토미 컴퓨터로부터 상품명 "CN2304"로 얻어졌다.

[표 4]

	물질				SiO <sub>2</sub>		결합제	
	총에 첨가된 "SHI QUEST" A174" 놀 점의 중량, g	총에 첨가된 SiO <sub>2</sub> 종의 중량, g	하드코트 점구체 속의 총의 중량	하드코트 점구체 속의 바인더 ("SR399")의 중량, g	크기, nm	% wt.%	수지	% wt.%
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	25.25	400	11.11	5	20	50	"SR399"	50.0
비교예 3	25.25	400	16.67	2.5	20	75	"SR399"	25.0
비교예 4	25.25	400	17.78	2	20	80	"SR399"	20.0
비교예 5	25.25	400	18.89	1.5	20	85	"SR399"	15.0
비교예 6	25.25	400	11.11	5	20	50	"SR399"	50.0
비교예 7	25.25	400	16.67	2.5	20	75	"SR399"	25.0
비교예 8	25.25	400	11.11	5	20	50	"SR399"	50.0
비교예 9	5.95	400	11.11	5	75	50	"SR399"	50.0
비교예 10	5.95	400	16.67	2.5	75	75	"SR399"	25.0
비교예 11	5.95	400	18.89	1.5	75	85	"SR399"	15.0
비교예 12	5.95	400	11.11	5	75	50	"SR399"	50.0
비교예 13	5.95	400	11.11	5	75	50	"SR399"	50.0
비교예 14	5.95	400	11.11	5	75	50	"CN2304"	50.0
비교예 15	5.95	400	18.89	1.5	75	85	"SR399"	15.0
비교예 16	4.74	400	4.44	8	190	20	"SR399"	80.0
비교예 17	4.74	400	8.89	6	190	40	"SR399"	60.0
비교예 18	4.74	400	13.33	4	190	60	"SR399"	40.0
비교예 19	4.74	400	15.56	3	190	70	"SR399"	30.0
비교예 20	4.74	400	17.78	2	190	80	"SR399"	20.0

비교예 3 내지 비교예 20 하드코트의 연필 경도는 예 1에서 기술된 바와 같이 판단되었다. 결과는 위의 표 2에 나타낸다. 비교예 4, 비교예 5, 비교예 10, 비교예 11, 비교예 15, 및 비교예 20의 하드코트는 시각적으로 흐린 외관을 갖는 것으로 보여진다. 비교예 11 및 비교예 12 및 비교예 15 내지 비교예 20 하드코트의 투과율 (TT) 및 투과율 헤이즈 값이 예 1에 기술된 바와 같이 측정되었다. 결과는 위의 표 3에 나타낸다.

#### 제제 1 내지 제제 11의 준비

이용되는 물질, 물질 비율이 표 5a에 기술된 바와 같이 변화된 것을 제외하고는, 제제 1 내지 제제 11은 예 1에 대해 위에서 기술된 바와 같이 준비되었다. 그 후, 메이어 로드를 이용하여 제제들이 코팅되었고, 메이어 로드는 아래에서 표 5b에 기술된 바와 같이 변화되었다. 제제 2 내지 제제 4 및 제제 6 내지 제제 11은 예 19 내지 예 39를 위해 이용되었고, 제제 1 및 제제 5는 비교예 21 내지 비교예 24를 위해 이용되었다.

[표 5a]

	메이어 로드	제제 번호	기능화 SiO <sub>2</sub> (wt%)			SR399 (중량%)	Irgacure 184 (중량%)
			"졸 4" 20nm	"졸 2" 75nm	"졸 3" 190nm		
비교예 21	#4	1	0	75	0	25	1
비교예 22	#10						
예 19	#4	2	15	60	0	25	1
예 20	#7						
예 21	#10	3					
예 22	#4		26.25	48.75	0	25	1
예 23	#7	4					
예 24	#10						
예 25	#4	5	37.5	37.5	0	25	1
예 26	#10						
비교예 23	#4	6	0	80	0	20	1
비교예 24	#10						
예 27	#4	7	16	64	0	20	1
예 28	#10						
예 29	#4	8	28	52	0	20	1
예 30	#10						
예 31	#4	9	40	40	0	20	1
예 32	#10						
예 33	#7	10	18.75	0	56.25	25	1
예 34	#10						
예 35	#7	11	0	30	45	25	1
예 36	#10						
예 37	#4	12	20	0	60	20	1
예 38	#7						
예 39	#10						

[표 5b]

	연필 경도	광학 특성			
		탁도	TT	DF	PT
비교예 21	-	36.22	92.0	33.34	58.7
비교예 22	-	67.76	88.9	60.22	28.7
예 19	5H	0.38	93.0	0.35	92.7
예 20	6H	0.38	92.7	0.35	92.4
예 21	6H	0.36	93.0	0.34	92.6
예 22	6H	0.22	92.9	0.21	92.7
예 23	7H	0.18	92.7	0.16	92.6
예 24	7H	0.19	92.7	0.17	92.5
예 25	5H	0.17	92.9	0.15	92.7
예 26	6H	0.18	92.8	0.17	92.7
비교예 23	-	54.91	89.9	49.36	40.5
비교예 24	-	81.67	84.4	68.91	15.5
예 27	-	27.87	91.1	25.39	65.7
예 28	-	58.66	89.2	52.34	36.9
예 29	5H	0.30	93.5	0.28	92.8
예 30	6H	1.06	93.1	0.99	92.1
예 31	4H	0.27	93.1	0.25	92.8
예 32	6H	0.25	93.0	0.24	92.8
예 33	6H	0.31	91.7	0.28	91.5
예 34	6H	0.41	91.6	0.37	91.2
예 35	6H	1.45	93.2	1.35	91.8
예 36	6H	1.50	93.0	1.40	91.7
예 37	5H	0.31	92.2	0.28	91.9
예 38	6H	0.28	92.0	0.26	91.7
예 39	6H	0.37	91.9	0.34	91.6

예 19 내지 예 39

제제 2 내지 제제 4 및 제제 6 내지 제제 11은 예 19 내지 예 39를 위해 이용되었다. 연필 경도 및 광학 특성이 판단되었고, 결과는 위에서 표 5b에 나타낸다.

비교예 21 내지 비교예 24

얻어진 제제 1 및 제제 5는 비교예 21 내지 비교예 24를 위해 이용되었다. 연필 경도 및 광학 특성이 판단되었고, 결과는 위에서 표 5b에 나타낸다.

또한, 예 24a는, 다음과 같은 사항을 제외하고는, 예 24와 본질적으로 동일한 공정을 이용하여 열 경화 조건 하에서 예 24의 반복이었다: 광개시제 없는 제제 3을 위해, 35:65 (20nm:75nm)의 비율에 있는 20nm ("졸 4") 및 75nm ("졸 2")의 기능화  $\text{SiO}_2$  나노 입자 졸이 표 5a에 나타낸 바와 같은 아크릴 단량체 또는 올리고머와 혼합되었고, 그 후, 2 중량%의 (과산화벤조일 (일본, 도쿄 소재의 엔오에프 코포레이션 (NOF Corporation)으로부터 상품명 "NYPER BW"로 입수되는), 및 0.01 중량%의 폴리에테르 개질된 실리콘 함유 아크릴레이트1-메톡시-2-프로판올 (일본 도쿄 소재의 비와이케이 케미컬 (BYK Chemical)로부터 상품명 "BYK 3500"으로 입수되는)이 용액 속에 첨가되었다. 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써, 용액이 50 중량% 고체 중량으로 조절되었다. 마지막으로, 혼합 후 산출되는 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통과했다.

그 후, 정전기를 제거하기 위해 공기 이온화기를 활용하는 음이온 처리 하에서, 폴리카보네이트 기판 ("NF-2000", 일본, 도쿄 소재의 미쓰비시 가스 케미컬 (Mitsubishi Gas Chemical)로부터 입수되는)으로부터 보호 필름이 제거되었다. 그 후, 기판이 종이가 덧대어진 레벨이 맞춰진 테이블 상에 고정되고 메이어 로드 #10을 이용하여 하드코트 코팅 용액과 코팅되었다. 60°C에서 5분 동안 건조시킨 후, 기판이 오븐 속에 배치되고, 공기 중에서 30분 동안 100°C로 가열되었다. 코팅 시료가 균열 없이 경화되었고, 시료의 연필 경도 (750 그램)는 "F"인 것으로 판단되었다.

예 40 내지 예 50과 비교예 25 내지 비교예 40

크기가 100mm × 53mm이고 두께가 1mm인 폴리카보네이트 기판 ("NF-2000")이 기판으로서 이용되었다. 기능화 실리카 졸인 "졸 4" (20nm) 및 "졸 2" (75nm)가  $\text{SiO}_2$  졸로서 이용되었다. 하드코트 물질들은 그것들의 두께 및 수지 제제를 변화시키지 않고 제조되었다.

예 40이 다음과 같이 준비되었다. 25.25 그램의 3-메타크릴옥시프로필-트라이메톡시실란 ("SILQUEST A174"), 및 0.5 그램의 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 (5 중량% "Prostab")이 450 그램의 1-메톡시-

2-프로판올 (미국, 매사추세츠, 워드 힐 소재의 알파 에이사로 부터 입수됨)에 첨가되었으며, 그것은 상온에서 10분 동안 교반하여 유리 병 속의 400 그램의 20nm 직경 SiO<sub>2</sub> 졸 ("Nalco 2327")에 첨가되었다. 5.95 그램의 3-메타크릴옥시프로필-트라이메톡시실란 ("SILQUEST A174") 및 450 그램의 1-메톡시-2-프로판올 (미국, 매사추세츠, 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 입수됨)이 상온에서 10분 동안 교반하여 유리 병 속의 75nm 직경 SiO<sub>2</sub> 졸 ("Nalco 2329")에 첨가되었다. 각 병이 밀폐되고, 80°C의 오븐 속에 16시간 동안 배치되었다. 용액의 고체 중량%가 45 중량%에 근접하기까지, 60°C에서의 회전식 증발기에 의해 생성 용액으로부터 물이 제거되었다. 200 그램의 1-메톡시-2-프로판올이 산출되는 용액 속에 충전되고, 그 후, 고체 중량%가 45 중량%에 근접하기까지 잔류하는 물이 60°C의 용액으로부터의 증발에 의해 제거되었다. 이 물 제거 공정은 2회 반복되었다. SiO<sub>2</sub> 나노 입자의 농도가 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써 45 중량%로 조절되었다. 3-메타크릴옥시프로필-트라이메톡시실란 ("SILQUEST A174")에 의해 개질된 SiO<sub>2</sub> 졸이 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 ("SR399")와 혼합되고, 그 후, 0.1 그램의 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-캐톤 ("Irgacure 184") (제제의 총 중량을 기준으로 1 중량%에 대등한)이 용액 속에 첨가되었다. 성분들의 비율이 아래의 표 6에 요약되어 있다. 마지막으로, 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써 용액이 고체의 50 중량%로 조절되었다.

1mm 두께의 폴리카보네이트 기판이 레벨이 맞춰진 스테인리스 강 테이블 상에 고정되고, 그 후, 메이어 로드 #4에 의해 전구체 용액 기판 상에 코팅되었다. 상온에서 건조 후, 기판이 50ppm의 산소 농도 하에서 질소에 의해 청소된 박스 속에 배치되었다. 마지막으로, 25와트 살균 램프 (산쿄 덴키로부터 상품명 "GERMICIDAL LAMP-G25T8"로 입수되는)를 이용하여 코팅이 253.7nm의 UV 광원으로 15분 동안 조사되었다.

예 41 내지 예 50 및 비교예 25 내지 비교예 40은, 이용되는 제제 및 메이어 로드가 아래의 표 6에 나열된 바와 같이 변화되었다는 점에서의 차이를 제외하고는, 예 40에 대해 기술된 바와 같이 준비되었다. 표 6은 예 40 내지 예 50 및 비교예 25 내지 비교예 40의 각각에 대해 시험 데이터를 요약하기도 한다.

[표 6]

샘플 번호	SiO <sub>2</sub> (75wt%)	수지 (25wt%)		계시 세	메이어 로드	광학 특성				크로스 컷			
		비율 (20 nm:75 nm)				비율 (SR399:SR340)							
		"졸 4" 20 nm	"졸 2" 75 nm			SR399	SR340	25	0				
예 40	1	26.25	48.75	Irgacure 184	#4	0.26	0.24	90.85	25/25				
예 41	2					0.26	0.24	90.85	25/25				
예 42	3					0.30	0.27	90.86	25/25				
예 43	4					0.29	0.26	90.90	25/25				
예 44	5					0.45	0.41	90.83	25/25				
비교 예 25	6					0.67	0.61	90.80	25/25				
비교 예 26	7					0.76	0.69	90.65	25/25				
비교 예 27	8					3.67	3.34	87.68	25/25				
비교 예 28	9					0.53	0.48	91.06	25/25				
비교 예 29	10					0.33	0.30	90.81	0/25				
비교 예 30	11					0.31	0.29	90.83	20/25				
예 45	12					0.36	0.33	90.70	25/25				
예 46	13					0.37	0.34	90.74	25/25				
예 47	14					0.34	0.31	90.89	25/25				
비교 예 31	15					0.57	0.52	90.83	25/25				
비교 예 32	16					0.88	0.80	90.34	25/25				
비교 예 33	17					8.52	7.70	82.73	25/25				
비교 예 34	18					0.67	0.61	90.68	25/25				
비교 예 35	19					#10	0.35	0.32	90.72	0/25			
비교 예 36	20					0.38	0.34	90.67	0/25				
예 48	21					0.39	0.36	90.65	25/25				
예 49	22					0.40	0.36	90.69	25/25				
예 50	23					0.50	0.46	90.89	25/25				
비교 예 37	24					1.28	1.17	89.95	25/25				
비교 예 38	25					4.05	3.68	87.25	25/25				
비교 예 39	26					4.34	3.95	87.11	25/25				
비교 예 40	27					0.78	0.72	90.75	25/25				

예 51 내지 예 64

예 51은 기능화 SiO<sub>2</sub> 나노 입자 졸의 혼합물에 대해 첨가함으로써 준비되었다. "졸 4" 및 "졸 2" (35:65의 비율로, 제각기), "SR 399", 및 그 후 2 중량%의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (시바 스페셜티 케미컬즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상품명 "IRGACURE 2959"로 입수됨)가 용액 속에 첨가되었다. 마지막으로, 산출되는 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통과했다.

예 52 내지 예 64 코팅 조성물은, 아래의 표 7에 열거된 바와 같은 제제의 차이를 제외하고는, 예 51을 위해 기술된 바와 같이 준비되었다.

[표 7]

물질 비율 wt%	SiO <sub>2</sub> 나노입자 75 중량%	아크릴 단량체 또는 올리고머 25 중량%				개시제 2 중량%
		" 4 " " 2 " 20nm 75nm [wt%] [wt%]	수지 I [wt%]	수지 II [wt%]	-	
예 51		SR399	다이에틸에리트리놀 페타-아크릴레이트	25.0	-	-
예 52	26.25	UX 5000	페타에리트리놀 톤트라이아크릴레이트/IPDI	25.0	-	-
예 53	48.75	UV 1700B	우레탄아크릴레이트	25.0	-	-
예 54		UV 6300B	우레탄아크릴레이트	25.0	-	-
예 55		EB4858	TMHDI/HEA	25.0	-	-
예 56		R551	PEO 개질된 비스-A 나이아크릴레이트	25.0	-	-
예 57		3002M	PEO 개질된 비스-A 에폭시아크릴레이트	25.0	-	-
예 58		SK-501M	실험 기반 UV 경화성 수지	25.0	-	-
예 59		R551	다이아크릴레이트	15.0	EB4858	TMHDI/HEA
예 60		R551	PEO 개질된 비스-A 다이아크릴레이트	22.5	SR399	다이에틸에리트리놀 페타-아크릴레이트
예 61		R551	PEO 개질된 비스-A 다이아크릴레이트	15.0	UX 5000	페타에리트리놀 톤트라이아크릴레이트/IPDI
예 62		EB4858	TMHDI/HEA	15.0	R551	PEO 개질된 비스-A 나이아크릴레이트
예 63		EB4858	TMHDI/HEA	20.0	SR340	2-페닐시아틸 메타크릴레이트
예 64		EB4858	TMHDI/HEA	22.5	SR340	2-페닐시아틸 메타크릴레이트

이르가급여  
2959

표 7에 나타낸 바와 같이 준비된 예 51 내지 예 64의 코팅 조성물들이 메이어 로드 #16을 이용하여 레벨이 맞춰진 스테인리스 강 테이블 상의 1mm 두께의 PMMA 및 폴리카보네이트 기판 상에 코팅되었다. 상온에서 15분 동안 건조시킨 후, 기판이 50ppm 미만의 산소 농도를 유지하는 질소에 의해 청소된 박스 속에 배치되었다. 그 후, 25와트 살균 램프 (산쿄 덴키로부터 상품명 "GERMICIDAL LAMP-G25T8"로 입수됨)를 이용하여 코팅이 253.7nm의 UV 광원으로 15분 동안 조사되었다.

코팅의 연필 경도 (750 그램), 접착제 성능, 벤딩 성능 및 내충격성이 위에서 기술된 절차에 의해 판단되었고, 아래의 표 8에 보고되어 있다.

[표 8]

	하드코트				기판	연필 경도	크로스 컷	밴딩	충격 저항
	수지 I	[wt%]	수지 II	[wt%]					
예 51	SR399	25	-	-	PMMA	8H	25/25	균열	-
					PC	H	25/25	균열	균열
예 52	UX 5000	25.0	-	-	PMMA	8H	박리	균열	-
					PC	2H	박리	균열	균열
예 53	UV 1700B	25.0	-	-	PMMA	9H	25/25	균열	-
					PC	H	25/25	균열	균열
예 54	UV 6300B	25.0	-	-	PMMA	9H	25/25	균열	-
					PC	H	박리	균열	균열
예 55	EB4858	25.0	-	-	PMMA	8H	25/25	균열 없음	-
					PC	2H	박리	균열 없음	균열 없음
예 56	R551	25.0	-	-	PMMA	6H	25/25	균열 없음	-
					PC	H	25/25	균열 없음	균열 없음
예 57	3002M	25.0	-	-	PMMA	4H	박리	균열	-
					PC	H	박리	균열	균열
예 58	SK-501M	25.0	-	-	PMMA	6H	25/25	균열	-
					PC	H	25/25	균열	균열
예 59	R551	15.0	EB4858	10.0	PMMA	6H	박리	균열 없음	-
					PC	F	25/25	균열 없음	균열 없음
예 60	R551	22.5	SR399	2.5	PMMA	6H	25/25	균열	-
					PC	F	25/25	균열	균열
예 61	R551	15.0	UX 5000	10.0	PMMA	8H	25/25	균열	-
					PC	H	25/25	균열	균열
예 62	EB4858	15.0	R551	10.0	PMMA	6H	25/25	균열 없음	-
					PC	HB	25/25	균열 없음	균열
예 63	EB4858	20.0	SR340	5.0	PMMA	6H	25/25	균열 없음	-
					PC	F	25/25	균열 없음	균열
예 64	EB4858	22.5	SR340	2.5	PMMA	8H	25/25	균열 없음	-
					PC	F	25/25	균열 없음	균열 없음

예 65 내지 예 68

6.13 그램의 기능성 실리카 나노 입자 콜 ("콜 4", 20nm, 42.8 중량%) 및 11.31 그램의 기능화 실리카 나노 입자 콜 ("콜 2", 75nm, 43.1 중량%)이 35:65의 중량비로, 제각기, 유리 용기 속에서 혼합되고, 그 후, 2.25 그램의 트라이 메틸 하이드록실 다이-아이소시아네이트 /하이드록실 에틸 아크릴레이트 ("EB4858"), 0.25 그램의 2-페녹시에틸 메타크릴레이트 ("SR340"), 및 0.01 그램의 UV-3500 레벨링제(leveling agent) (메톡시프로판올의 10 중량%)가 SiO<sub>2</sub> 콜 혼합물 속에 첨가되었다. 0.05 그램의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써, 산출되는 용액이 50 중량%의 고체 중량으로 조절되었다. 그 후, 0.2 그램의 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 ("IRGACURE 184")이 이 용액에 첨가되었고, 그것은 개시제가 용액 속으로 용해되기까지 잘 혼합되었다. 마지막으로, 산출되는 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통과했다.

예 66 내지 예 68은, 예 66 내지 예 68의 각각에 대해, 제각기, HFPO 우레탄 아크릴레이트 (미국 특허 공보 번호 2008/0124555에 기술된 공정을 이용하여 준비되는)를 포함하는, 0.1 그램, 0.2 그램, 및 0.4 그램의 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 (HFPO I), 및 메틸 에틸 케톤 (MEK) 속에서 고체의 50 중량%로 있는 25 중량%의 계면활성제 ("BRIJ S20", 미국, 미주리, 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치 케미컬 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 입수됨)의 첨가를 제외하고는, 예 65에 대해 기술된 바와 같이 준비된다. 개시제의 첨가 전에, (HFPO-I)가 용액 속에 첨가되었다.

그 후, 위에서 기술된 것과 동일한 공정을 이용하여 1mm 두께의 PMMA ("ACRYLITE-L") 기판 상에 예 65 내지 예 68의 제제들이 코팅되었고, 판단된 코팅의 특성이 아래의 표 9에 요약되어 있다.

[표 9]

	하드코트		기판	메이어 로드/ 상부/중의 두께	연필 경도		크로스 컷	광학 특성		접촉각	
	베이스	HFPO-I			7.35 N (750 g)	9.81 N (1 kg)		탁도	TT	접촉각	액시데란
예 65	EB4858	0.0 중량%	PMMA 1mm	#10 5.68㎛	8H	7H	25/25	0.39	92.9	81.3	22.3
예 66	EB4858	0.5 중량%	PMMA 1mm	#10 5.68㎛	8H	7H	25/25	0.22	93.0	110.9	68.8
예 67	EB4858	1.0 중량%	PMMA 1mm	#10 5.68㎛	8H	6H	25/25	0.32	92.9	111.2	69.6
예 68	EB4858	2.0 중량%	PMMA 1mm	#10 5.68㎛	6H	6H	25/25	0.25	93.0	110.7	69.6

예 69

기능화  $\text{SiO}_2$  나노 입자 층의 혼합물 (각각, 35:65의 비율의 중량비의 "졸 4" 및 "졸 2")이 아크릴 올리고머 "EB4858"와 혼합되었고, 그 후, 2 중량%의 "IRGACURE 184", 0.01 중량%의 UV 3500 레벨링제가 용액 속에 첨가되었다. 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써, 얻어진 용액이 50 중량% 고체 중량으로 조절되었다. 마지막으로, 얻어진 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통해 여과되었다.

그 후, 메이어 로드 #16을 이용하여, 위에서 준비된 코팅 용액이 레벨이 맞춰진 스테인리스 강 테이블 상의 1mm 두께의 PMMA ("ACRYLITE-L") 기판 상에 코팅되었다. 65°C에서 5분 동안 건조시킨 후, 질소 분위기 하에서 100% 램프 파워로 9.14 미터/분의 라인 속도(line speed)로 3회 (3번 통과) 작동하는, H-전구를 구비한 Light-Hammer 6UV (미국, 매릴랜드 게이더스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템 인코포레이티드(Fusion UV System Inc.)로부터 입수되는) 프로세서를 이용하여 코팅이 경화되었다. 접촉각, 광학 특성 및 연필 경도가 검출되고, 아래의 표 10a에 나타낸다.

[표 10a]

	첨가제	접촉각		광학 특성		연필 경도
		[wt%]	접촉각	TT	탁도	
예 69	EB4858	-	0.0 73.3	29.5	94.0	0.25 8H
예 70	EB4858	HFPO-I	0.1 103.5	69.9	93.8	0.22 8H
예 71	EB4858	-	0.1 110.9	63.5	94	0.22 8H
예 72	SR399	-	0.0 78.3	18.2	94.0	0.13 8H
예 73	SR399	HFPO-I	0.1 105.3	73.8	94.0	0.21 8H
예 74	SR399	HFPO-II	0.1 112.8	68.1	93.9	0.17 8H
예 75	SR399	HFPO-III	0.5 104.3	74.8	93.9	0.41 8H

[표 10b]

	첨가제	나도		
		[wt%]	[wt%]	II
예 76	SR399	HFPO-II	0.1	-
예 77	SR399	HFPO-III	0.1	-
예 78	SR399	HFPO-II	0.1	TEGORAD 0.1 0.74 10.5 9.76

예 70 내지 예 75

(위의) 표 10a에 열거된 기본 수지 및 첨가제가 이용된 것을 제외하고는, 시료가 예 69와 동일한 방식으로 준비되었다. 코팅의 접촉각, 광학 특성, 및 연필 경도가 위에서 기술된 바와 같이 판단되었고, 위에서 표 10a에 보고되어 있다. 여기에서 이용되는 바로서, HFPO-I은 "BRIJ S20" 계면활성제를 갖는 HFPO 우레탄 아크릴레이트 (MEK에서의 고체의 50 중량%)를 지칭하고, HFPO-II는 우레탄 아크릴레이트 (MEK에서의 고체의 30 중량%, 예를 들어, 미국 특허 7,718,264호에 기술된 공정 및 그 기술 사상을 이용하여 준비되는)를 지칭하며, HFPO-III는 HFPO-PEG 공중합체 (MEK에서의 고체의 25 중량%, 예를 들어, 미국 특허 공보 2010/310875호에 기술된 공정 및 그 기술 사상을 이용하여 준비됨)를 지칭한다.

예 76 내지 예 78

예 74 및 예 75를 위한 시료가 예 76 및 예 77을 위해 제각기 이용되었다. 예 78을 위한 시료는, 실리콘 폴리에테르 아크릴레이트 (독일, 에센 소재의 에보닉 골드슈미트 게엠베하로부터 상품명 "TEGORAD 2250"으로 입수됨)가 위에서 표 10b에 열거된 바와 같이 첨가된 것을 제외하고는, 예 76을 위해 기술된 것과 동일한 방식으로 준비되었다. 셀룰로오즈 헤이즈 시험의 전 및 후에 코팅의 헤이즈 값이 판단되었고, 위에서 표 10b에 보고되어 있다.

예 79 내지 예 90

### 제제 A의 준비

기능화  $\text{SiO}_2$ 나노 입자 졸의 88.3 그램의 "졸 4" (20nm, 44.6 중량%) 및 147.8 그램의 "졸 2" (75nm, 49.5 중량%)가 유리 용기 속에서 혼합되었고, 그 후, 33.75 그램의 트라이 메틸 하이드록실 다이-아이소시아네이트 /하이드록실 에틸 아크릴레이트: TMHDI/HEA ("EB 4858"), 3.75 그램의 ("SR 340") 및 0.15 그램의 ("UV-3500") 레벨링 제 (메톡시프로판올의 10 중량%)가  $\text{SiO}_2$  졸 혼합물 속에 첨가되었다. 26.2 그램의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가함으로써, 얻어진 용액이 50 중량%의 고체로 조절되었다. 그 후, 3.0 그램의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 ("IRGACURE" 2959)이 얻어진 용액에 첨가되었으며, 그것은 개시제가 용액 속에 용해되기까지 잘 혼합되었다. 마지막으로, 혼합 공정 후 얻어진 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통과했다. 얻어진 제제 A는 예 79 내지 예 82를 위해 이용되었다.

### 제제 B 및 제제 C의 준비

제제 B는, "EB4858"의 대신에 "UX5000"가 이용된 것을 제외하고는, 제제 A와 동일한 방식으로 만들어졌다. 제제 C는, "EB4858"의 대신에 "SR399"가 이용된 것을 제외하고는, 제제 A와 동일한 방식으로 만들어졌다. 얻어진 제제 B 및 제제 C는 예 80 내지 예 83 및 예 84 내지 예 87을 위해, 제각기 이용되었다.

### 샘플의 준비

예 80 내지 예 82, 예 84 내지 예 86, 및 예 88 내지 예 90의 경우에, 니켈 코팅된 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체 (ABS) 기판 ( $100\text{mm} \times 53\text{mm} \times 1\text{mm}$ , 일본, 도쿄 소재의 테스트 피스(Test Piece)로부터 입수)이 딥코팅 헤드에 장착되었고, 그 후, 표 11에 요약된 바와 같이, 4298 UV (미국, 미네소타, 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니 (3M Company)로부터 상업적으로 구입 가능함)의 프라이머 용액 또는 N-200 프라이머 용액 (미국, 미네소타, 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상업적으로 구입 가능함)에 담그어졌다. 기판은 프라이머 용액 속에 담근지 30초 후에, 2.49mm/초의 속도로 들어올려졌다. 그 후, 애벌칠 된 기판은 60°C에서 5분 동안 또는 80°C에서 10분 동안 가열되었다 (표 11에 기술된 바와 같이). 그 후, 애벌칠 되고 건조된 기판이 딥코팅 헤드에 장착된 후, 코팅 제제로 코팅되었다. 예 79, 예 83, 및 예 87의 경우에, ABS 기판이 애벌칠을 하지 않고, 제제 A, 제제 B 및 제제 C 속에 제각기 담그어졌다. 코팅된 기판은, 담근지 30 초 후에, 2.49mm/초의 속도로 들어 올려졌다. 60°C에 5분 동안 또는 80°C에서 10분 동안 건조시킨 후, 기판이 50ppm의 산소 농도 하에 질소에 의해 청소된 박스 속에 배치되었다. 마지막으로, 기판의 양면이 25와트 UV 램프 ("GERMICIDAL LAMP" Model G25T8)를 이용하여 5분 동안 253.7nm의 UV 광원 (268.43 mJ/cm<sup>2</sup>)으로 조사되었다. 이러한 공정은 클래스 10000 청정실 속에서 수행되었다.

접착제 성능, 내수성 및 내환경성이 판단되었고, 결과는 아래에서 표 11에 나타낸다.

[표 11]

예	하드코팅의 준비		프라이머		크로스 커트	내수성			내환경성
	베이스	딥코팅	건조:성	프라이머		백화	기포	기포	
예 79	제제 A (EB4858)	2.49 [mm/sec] 자동:600	60°C 5분	프라이머 없음	막리워	막리워	균열 없음	균열 없음	-
예 80			60°C 5분	4298 UV	25/25	균열 없음	백색	기포	균열 없음
예 81			80°C 10분	4298 UV	25/25	균열 없음	백색	균열 없음	균열 없음
예 82			80°C 10분	N-200	막리워	막리워	균열 없음	균열 없음	-
예 83	제제 B (UX5000)	2.49 [mm/sec] 자동:600	60°C 5분	프라이머 없음	막리워	균열 없음	균열 없음	균열 없음	-
예 84			60°C 5분	4298 UV	25/25	균열 없음	약간 있음	약간 있음	균열 없음
예 85			80°C 10분	4298 UV	25/25	균열 없음	균열 없음	균열 없음	균열 없음
예 86			80°C 10분	N-200	막리워	균열 없음	균열 없음	균열 없음	-
예 87	제제 C (SR399)	2.49 [mm/sec] 자동:600	60°C 5분	프라이머 없음	막리워	막리워	균열 없음	균열 없음	-
예 88			60°C 5분	4298 UV	25/25	균열 없음	균열 없음	균열 없음	균열
예 89			80°C 10분	4298 UV	25/25	균열 없음	균열 없음	균열	균열
예 90			80°C 10분	N-200	막리워	균열 없음	균열 없음	균열	-

### 예 91 및 예 92, 및 비교예 41

예 91이 다음과 같이 준비되었다. 기능화  $\text{SiO}_2$  나노 입자 졸의 5.85 그램의 "졸 4" (20nm, 42.7 중량%) 및 10.62 그램의 "졸 2" (75nm, 43.1 중량%)가 유리 용기 속에서 혼합되었고, 그 후, 0.95 그램의 트라이 메틸 하이드록실 다이-아이소시아네이트 /하이드록실 에틸 아크릴레이트: TMHDI/HEA ("EB4858"), 0.48 그램의 2-페녹시 에틸 메타크릴레이트 ("SR340"), 및 1.43 그램의 폴리옥시에틸렌 알킬렌에테르 (일본, 도쿄 소재의 가오 코포레

이션(Kao Corporation)으로부터 상품명 "LATEMUL PD 430"으로 입수됨)가  $\text{SiO}_2$  콜 혼합물 속에 첨가되었다. 그 후, 0.5 그램의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (개시제, "IRGACURE 2959")이 얻어진 용액에 첨가되었으며, 그것은 개시제가 용액 속에 용해되기까지 잘 혼합되었다. 마지막으로, 혼합 공정 후 얻어진 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통해 여과되었다. 코팅 조성물의 상세사항은 아래에서 표 12a에 요약되어 있다.

[표 12a]

호 립 시 험 예	연필 경도 (7.35N) (750g)	긁힘 내성								
		조기 (%)				모래 낙하 후 (%)				
		탁도	TT	DF	PT	탁도	TT	DF	PT	
비교 예 41	불량	6B	0.26	89.89	0.24	89.65	47.24	82.55	39.00	43.55
예 91	양호	3B	0.27	91.00	0.25	90.76	4.05	90.63	3.67	86.96
예 92	양호	B	0.33	91.01	0.30	90.72	9.97	90.92	9.06	81.86

1mm의 두께를 갖는 폴리카보네이트 기판이 레벨이 맞춰진 스테인리스 강 테이블 상에 고정되었고, 그 후, 얻어진 하드코트 용액이 메이어 로드를 이용하여 기판 상에 코팅되었다. 상온에서 15분 동안 건조시킨 후, 기판이 50ppm의 산소 농도를 갖는 질소에 의해 청소된 박스 속에 배치되었다. 마지막으로, 25와트 살균 램프 (산균 텐 키로부터 상품명 "GERMICIDAL LAMP-G25T8"로 입수됨)를 이용하여 코팅이 253nm의 UV 광원으로 15분 동안 조사되었다. 건조시킨 후, 하드코트 두께는 약 9마이크로미터이었다.

예 92는, 아크릴 올리고머, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트/IPDI ("UX-5000")가 이용된 것을 제외하고는, 예 91의 경우와 동일한 방식으로 준비되었다. 비교예 41은 1mm의 두께를 갖는 가려지지 않은 (하드코트가 없는) 폴리카보네이트 기판이었다.

흐림 방지 성능, 연필 경도 (750 그램 하중에서), 및 긁힘 내성이 판단되었고, 아래에서 표 12b에 나타낸다.

[표 12b]

호 립 시 험 예	연필 경도 (7.35N)(750g)	긁힘 내성								
		조기 (%)				모래 낙하 후 (%)				
		탁도	TT	DF	PT	탁도	TT	DF	PT	
비교 예 41	불량	6B	0.26	89.89	0.24	89.65	47.24	82.55	39.00	43.55
예 91	양호	3B	0.27	91.00	0.25	90.76	4.05	90.63	3.67	86.96
예 92	양호	B	0.33	91.01	0.30	90.72	9.97	90.92	9.06	81.86

#### 예 93 및 예 94, 및 비교예 42 내지 비교예 45

예 93은 다음과 같이 준비되었다. 기능화  $\text{SiO}_2$  나노 입자 콜의 5.85 그램의 "콜 4" (20nm, 42.7 중량%) 및 10.62 그램의 "콜 2" (75nm, 43.1 중량%)가 유리 용기 속에서 혼합되었고, 그 후, 0.95 그램의 트라이 메틸 하이드록실 다이-아이소시아네이트 /하이드록실 에틸 아크릴레이트: TMHDI/HEA ("EB4858"), 1.43 그램의 N-하이드록시에틸 아크릴아미드, 및 0.48 그램의 폴리옥시에틸렌 알켄일에테르 ("LATEMUL PD430")가 첨가제로서  $\text{SiO}_2$  콜 속에 첨가되었다. 그 후, 0.5 그램의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (개시제, "IRGACURE" 2959")이 얻어진 용액에 첨가되었으며, 그것은 개시제가 용액 속에 용해되기까지 잘 혼합되었다. 마지막으로, 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통해 여과되었다. 성분들에 대한 비율의 상세사항은 아래에서 표 13에 요약되어 있다.

[표 13]

	(1) $\text{SiO}_2$ wt% 비율	(2) 올리고머 wt% 비율	(3) 첨가제				wt% (1)+(2)+(3)	호 립 시 험 예
			Latemul PD430	폴리옥시에틸렌 알켄일에테르	Blemmer PP-800	폴리프로필렌글리콜 (n=13) 모노메타크릴레이트		
비교 예 42	"콜 2" 75 mm" 콜 4" 20 mm 65/35	FB4858/HFAA 40/60	Blemmer AE-400	폴리에틸렌글리콜 (n=10) 모노아크릴레이트				
비교 예 43			NK 에스테르 A-1000	폴리에틸렌글리콜 (n=23) 다이아크릴레이트				
비교 예 44			NK 에스테르 M-23G	메톡시 폴리에틸렌글리콜 (n=23) 모노메타크릴레이트				
비교 예 45			Aquaron RN-30	폴리옥시에틸렌 노도포모페닐페닐에테르				
예 94							71.4/23.8/4.8	
예 95								양호
예 96								불량
예 97								불량
예 98								불량

위에서 준비된 하드코트 용액이 메이어 로드 #16에 의해 50마이크로미터 두께의 폴리에스테르 필름 (일본, 오사카 소재의 도요보(Toyobo)로부터 상품명 "ESTER FILM A-4100"으로 입수되는) 상에 코팅되었다. 60°C의 오븐 속에서 5분 동안 건조시킨 후, 그것이 1500 mJ/cm<sup>2</sup> 조사율의 UV 광원을 이용하여 조사되었다.

UV 광원은 퓨전 유브이 시스템 인코포레이티드(Fusion UV System Inc.)로부터 입수되었다. 산출되는 하드코트는 9마이크로미터 두께이었다. 압력 감응성 접착제 (PSA) 용액 (소肯 케미컬(Soken Chemical)로부터 상품명 "SK-1435"로 입수되는, 톨루엔/에틸아세테이트에서의 30 중량% 고체 아크릴 압력 감응성 접착제 용액) 및 PSA 고체에 근거하여, 0.27 중량% 아이소시아네이트 가교결합제 (일본, 도쿄 소재의 소肯 케미컬로부터 입수되는 "D-

90")가 혼합되었다. 얻어진 용액은 나이프 코팅에 의해 위에서 준비된 하드코트를 가진 폴리에스테르 시트의 배면 상에 코팅되었고, 그 후, 100°C에서 10분 동안 건조되어, 하드코트를 가진 폴리에스테르 접착제 시트를 제공하였고, 그것은 폴리에스테르 필름의 한 면에서 20마이크로미터 두께의 접착제 층 및 다른 면에서 9마이크로미터 두께의 하드코트 층을 포함하였다.

예 94, 및 비교예 42 내지 비교예 45는, 위에서 표 13에 열거된 첨가제를 이용하는 것을 제외하고는, 예 93의 경우와 동일한 방식으로 준비되었다.

예 93, 예 94 및 비교예 42 내지 비교예 45의 코팅된 폴리에스테르 필름은 고무 롤러(squeegee)에 의해 1mm 두께 유리의 플레이트 상에 도포되었고, 그 후 그것들의 흐림 방지 성능이 판단되었으며, 위에서 표 13에 나타낸다.

예 95 내지 예 97, 및 비교예 46 내지 비교예 48예 95가 다음과 같이 준비되었다. 6.34 그램의 폴리에스테르 다이아크릴레이트 (일본, 도쿄 소재의 도아=고세이(Toa-gosei)로부터 상품명 "ARONIX M-6100"으로 입수되는), 3.42 그램의 N-하이드록시에틸 아크릴아미드, 및 0.24 그램의 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 (HLB=13.6, 일본, 도쿄 소재의 카오 코포레이션으로부터 상품명 "EMULGEN 420"으로 입수됨)가 기능화 실리카 층의 혼합물 (65:35 중량비의 "졸 2" 및 "졸 4") 속에 첨가되었다. 그 후, 0.5 그램의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (개시제, "IRGACURE" 2959")이 얻어진 용액에 첨가되었으며, 그것은 개시제가 용액 속에 용해되기까지 잘 혼합되었다. 마지막으로, 혼합 공정 후 얻어진 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통해 여과되었다. 예 95의 코팅 조성물의 상세사항은 아래에서 표 14a에 요약되어 있다.

[표 14a]

	(1) SiO <sub>2</sub> wt% 비율	(2) 올리고머 wt% 비율	(3) 첨가제	wt% 비율 (1)(2)(3)	하드코트 상부 층의 두께
비교예 46	"TOYOBON 에스테르 필름 A4100" / PSA				-
비교예 47		AN6100/HEAA 65/35	Emulgen 420	0.97/6.2/4	9 μm
비교예 48		EB4858	Latemul PD430	26.1/65.2/8.7	9 μm
예 95 21		AN6100/HEAA 40/60	Emulgen 420	71.4/23.8/4.8	9 μm
예 96	"졸 2" 75 nm / "졸 4" 20 nm 65/35	UX5000/SR340 67/33	Latemul PD430	71.4/14.3/14.3	6 μm
예 97		EB4858/HEAA 40/60	Aquaron RN-30	71.4/23.8/4.8	9 μm

그 후, 얻어진 용액이 예 93의 경우와 동일한 방식으로 코팅되어, 하드코트를 가진 폴리에스테르 접착제 시트를 제공하였다. 예 96 및 예 97은, 아래에서 표 14a에 열거된 올리고머 및 첨가제를 이용하는 것을 제외하고는, 예 93의 경우와 동일한 방식으로 준비되었다.

비교예 46은 다음과 같이 준비되었다. 50마이크로미터 두께의 폴리에스테르 필름 ("에스테르 필름 A-4100")이 동일한 방식으로 예 93에서 준비된 PSA 용액으로 코팅되었다. 비교예 46은 다른 면 상에 하드코트를 포함하지 않는다.

비교예 47은, 하드코트에 대해 아무런 SiO<sub>2</sub>도 첨가되지 않는 것을 제외하고는, 예 93과 동일한 방식으로 준비되었다.

비교예 48은 다음과 같이 준비되었다. 기능화 SiO<sub>2</sub> 나노 입자 층의 5.34 그램의 "졸 4" (20nm, 42.7 중량%) 및 9.70 그램의 "졸 2" (75nm, 43.1 중량%)이 유리 용기 속에서 혼합되었고, 그 후, 0.87 그램의 트라이 메틸 하이드록실 다이-아이소시아네이트/하이드록실 에틸 아크릴레이트: TMHD/HEA ("EB4858"), 및 2.61 그램의 폴리옥시에틸렌 알켄일에테르 ("LATEMUL PD430")가 첨가제로서 SiO<sub>2</sub> 층 속에 첨가되었다. 그 후, 0.5 그램의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (개시제, "IRGACURE" 2959")이 얻어진 용액에 첨가되었으며, 그것은 개시제가 용액 속에 용해되기까지 잘 혼합되었다. 마지막으로, 혼합 공정 후 얻어진 하드코트 용액이 1마이크로미터의 유리 주사기 필터를 통해 여과되었다. 코팅 조성물의 상세사항은 아래에서 표 14b에 요약되어 있다.

각각의 시료는 고무 롤러에 의해 1mm 두께의 유리 플레이트 상에 도포되었고, 그 후, 흐림 방지 성능, 연필 경도 (750 그램), 및 긁힘 내성이 판단되었으며, 아래에서 표 14b에 나타낸다.

[표 14b]

호위 시험 번호	위중 정도 (7.35 N (750 g))	금형 내성								
		조기				고래 낙타 후 (%)				
		탁도	TT	DF	PT	탁도	TT	DF	PT	
비교예 46	불량	4B	0.33	89.80	0.30	89.50	50.80	83.11	42.22	40.89
비교예 47	양호	3B	1.24	90.70	1.13	89.57	3.52	85.79	3.02	82.77
비교예 48	백화	평가되지 않음								
예 95	양호	H	0.69	90.97	0.63	90.34	10.09	90.15	9.10	81.05
예 96	양호	F	0.30	91.75	0.27	91.48	8.38	90.98	7.63	83.35
예 97	양호	HB	1.23	91.20	1.12	90.08	2.77	91.32	2.53	88.79

예측가능한 이 발명의 변형 및 변경은 이 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어나지 않고서, 당업자에게 명백할 것이다. 이 발명은 예시 목적으로 이 출원에서 설명된 실시형태로 제한되어서는 안된다.

## 도면

### 도면1

