



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월20일
 (11) 등록번호 10-1184448
 (24) 등록일자 2012년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/08 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0135841
 (22) 출원일자 2008년12월29일
 심사청구일자 2009년12월31일
 (65) 공개번호 10-2010-0077798
 (43) 공개일자 2010년07월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008138165 A*
 KR1020060027995 A*
 KR1020040044532 A*
 JP10104403 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
김지웅
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
황성철
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
강경구
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
 (74) 대리인
특허법인아주양현

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 **자외선 경화형 하드코팅용 조성물, 이를 이용한 내오염성이 우수한 편광판 및 하드코팅층 형성 방법**

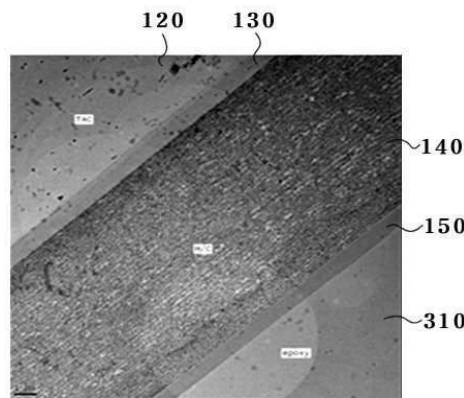
(57) 요약

자외선 경화형 하드코팅용 조성물, 이를 이용한 내오염성이 우수한 편광판 및 1회의 코팅으로 중간층, 하드코팅층 및 내오염층이 형성되는 하드 코팅층 형성 방법에 관하여 개시한다.

본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물은 전체 조성물 100 중량부에 대하여, 자외선 경화성 수지 15~45 중량부, 반응성 불소계 화합물 0.01~3 중량부, 아크릴레이트 화합물로 표면처리된 무기나노입자 5~35 중량부, 광중합 개시제 1~5 중량부 및 잔량의 기재필름 용해성 용매를 포함하여 이루어진다.

본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물은 1회의 코팅으로 기재필름 상에 중간층, 하드 코팅층 및 내오염층을 형성할 수 있어서 기재필름과의 부착성, 투명성, 내찰상성 및 내오염성이 우수하고, 레인보우 현상을 방지할 수 있으며, TAC 필름과 같은 기재필름에 검화처리를 하더라도, 검화처리 전후의 광학 특성, 물리특성 및 내오염성의 손상이 없는 장점이 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

전체 조성물 100 중량부에 대하여, 자외선 경화성 수지 15~45 중량부, 반응성 불소계 화합물 0.01~3 중량부, 아크릴레이트 화합물로 표면처리된 무기나노입자 5~35 중량부, 광중합 개시제 1~5 중량부 및 잔량의 기재필름 용해성 용매를 포함하며,

상기 자외선 경화성 수지는 하이드록시기 함유 아크릴레이트 화합물을 포함하고,

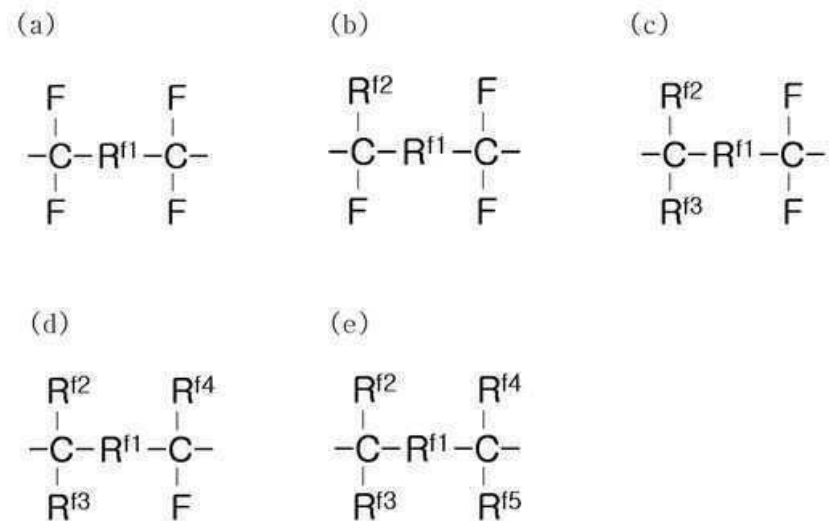
상기 반응성 불소계 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 불소 변성 다관능 아크릴레이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물:

[화학식 1]



(여기서, R1은 수소원자 또는 메틸기, Rf는 하기 화학식 2의 분자구조로 부터 선택된다)

[화학식 2]



(여기서, Rf1 은 탄소수 1 ~ 10 의 직쇄형 퍼플루오르기이며, Rf2, Rf3, Rf4, Rf5 는 탄소수 1 ~ 14의 직쇄형 퍼플루오르기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자외선 경화성 수지는 아크릴레이트계의 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 하이드록시기 함유 아크릴레이트 화합물은 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 물질의 올리고머 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트,

카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 4-하이드록시메틸시크로헥실메틸아크릴레이트, 및 4-하이드록시메틸시크로메틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 물질의 모노머 중에서 하나 이상인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 자외선 경화성 수지는 불소를 함유하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 반응성 불소계 화합물은 퍼플루오로 폴리에테르를 함유하는 화합물에 다관능 아크릴레이트가 반응되어 형성된 불소 변성 다관능 아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 무기나노입자는 입자 표면적 대비 아크릴레이트 화합물로 3 ~ 50% 표면처리 되어 있는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 무기나노입자는 평균 직경이 10~100nm인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드 코팅용 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 무기나노입자는 SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, 및 TiO₂ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드 코팅용 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 광중합 개시제는 아세토페논류, 벤조페논류, 미클러벤조일벤조에이트, α-아밀옥심에스테르, 및 티옥산톤류로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 기재필름 용해성 용매는 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 아세톤, 디아세톤알콜, 다가알콜, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 셀로솔브아세테이트, 에스테르류로서 아세트산메틸, 아세트산에틸, 클로로포름, 염화 메틸렌, 테트라클로로에탄, 니트로메탄, 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드로 이루어진 군에서 하나의

물질 또는 이들의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 조성물은

광 증감제, 광 감감제, 중합금지제, 레벨링제, 습윤성 개량제, 계면활성제, 가소제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 대전 방지제, 실란커플링제, 무기 충전제 및 소포제로 이루어진 군 중에서 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물.

청구항 13

편광자의 일면에 접착된 기재필름;

상기 기재필름 상에 형성된 중간층;

상기 중간층 상에 형성된 하드 코팅층; 및

상기 하드 코팅층 상에 형성된 내오염층을 포함하고,

상기 중간층, 상기 하드 코팅층 및 내오염층은

제1항 내지 제2항 및 제4항 내지 제12항 중 하나의 조성물로부터 형성된 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 하드 코팅층은

두께가 2 ~ 20 μ m인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 중간층은

상기 기재필름과 하드 코팅층의 중간 굴절률을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 편광자는

폴리비닐알콜계 수지의 필름으로 이루어지는 요소계의 편광자 또는 이색염료계의 편광자인 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 기재필름은

셀룰로오스 에스테르계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 노르보넨계 수지, 폴리아릴레이트계 수지 및 폴리술폰계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 18

기재필름 상에 하드 코팅층을 형성하는 방법에 있어서,

(a)제1항 내지 제4항 및 제4항 내지 제12항 중 하나의 조성물을 제조하는 단계;

(b)상기 제조된 조성물을 기재필름 상에 도포하는 단계;

(c)상기 도포된 조성물을 건조하는 단계; 및

(d)자외선을 조사하여 건조된 조성물을 경화시켜 하드 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하드 코팅층 형성방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 (b)단계는

바 코팅법, 나이프 코팅법, 그라비아 코팅법, 마이크로 그라비아 코팅법 및 슬롯다이 코팅법 중 어느 하나의 방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 하드 코팅층 형성방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 (d)단계를 통하여

상기 기재필름 용해성 용매로부터 상기 기재필름과 하드 코팅층 사이에 기재필름과 하드 코팅층의 중간 굴절률을 갖는 중간층이 형성되는 것을 특징으로 하는 하드 코팅층 형성방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 (d)단계를 통하여

반응성 불소계 화합물로부터 상기 하드 코팅층 상에 내오염층이 형성되는 것을 특징으로 하는 하드 코팅층 형성 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 (d)단계는

고압 수은램프, 메탈할라이드 램프, 제논램프 및 마이크로 웨이브 방식의 무전극 램프 중 어느 하나를 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 하드 코팅층 형성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 내오염성이 우수한 편광판을 제조하기 위한 자외선 경화형 하드코팅용 조성물 및 하드코팅층 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 트리아세틸 셀룰로오즈 필름(TAC 필름)과 같은 기재필름과의 부착성, 투명성, 내찰상성 및 내오염성이 우수하고 레인보우현상을 방지할 수 있으며, 트리아세틸 셀룰로오즈 필름에 검화처리를 가해도, 처리 전후의 광학 특성, 물리특성 및 내오염성의 손상이 없는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물, 이를 이용한 편광판 및 하드 코팅층 형성방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 편광판(Polarizing Film)은 일반적으로 폴리비닐알콜(PVA) 등으로 이루어지는 필름 상의 편광자 양면에 셀룰로오스계 수지필름이 접합된 것이 일반적으로 이용되고 있다. 통상 한 쪽의 수지필름(기재필름)에는 운송중의 표

면손상 방지 등의 목적으로 보호필름이 접착되고, 다른 쪽의 수지필름에는 점착체층 및 이형필름이 적층되는 다층구조로 이루어져 있다. 이와 같은 편광판은 액정표시장치(LCD)의 주요한 구성부품으로 이용되고 있다.

- [0003] 편광판을 각종 환경 하에서 사용함에 있어 높은 신뢰성과 내구성을 발휘하기 위하여는, 편광자와 기재필름 간에 공고한 접착성이 요구된다. 이 접착성을 향상시키는 방법으로서, 기재필름으로 사용되는 트리아세틸 셀룰로오스 필름의 경우 미리 알칼리액으로 표면의 검화처리를 행하고, 폴리비닐 알코올계 접착제 등을 사용하여 편광자에 접착시킨다.
- [0004] 상기 검화처리에 사용되는 알칼리액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 수용액, 그것들에 또한 알코올(alcohol) 등의 각종 유기 용매를 더한 알칼리수용액을 들 수 있다. 검화처리의 조건은 특별히 제한되는 것은 아니며, 0.1 ~ 10N 의 농도(노르말 농도)의 수용액을 이용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 2N의 농도가 바람직하다. 알칼리수용액의 온도는 0 ~ 100℃가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 40 ~ 60℃가 바람직하다. 검화처리의 시간은 1 ~ 120초, 바람직하게는 10 ~ 40초 정도이다.
- [0005] 그러나, 상기 검화처리는 고농도 알칼리액을 사용하기 때문에, 필름의 표면이 친수화되어 접촉각의 감소가 크게 일어나고, 소수성의 수지로 표면처리를 실시하는 경우에는 부착력의 악화를 초래한다.
- [0006] 검화처리 전에 하드코팅이나 표면 슬립성 등의 기능성 부여의 표면처리를 실시한 후, 검화처리를 나중에 실시할 경우에는, 알칼리에 의해서 표면처리층이 용해되거나 표면 슬립성을 구현하는 층의 파괴를 이루어 그 효과가 감소되어 표면경도 및 내찰상성이 감소되는 등의 문제가 있다.
- [0007] 따라서, 이를 방지하기 위한 대책으로서 TAC 필름에 미리 검화처리를 실시한 후 하드 코팅층을 형성하거나, 하드코팅층이 형성된 TAC 필름의 반대면(PVA필름과의 접착면)만을 검화처리 하거나, TAC 필름에 하드코팅층을 형성한 후, 이 코팅면에 보호필름을 합지한 후 검화처리하는 등의 방법들이 제안되고 있다.
- [0008] 그러나, 이러한 대책은 필름에의 밀착성이 떨어지거나, 구상에 적합한 설비를 설치하거나, 공정이 늘어나 생산성이나 비용적인 문제가 있어 아직 사용하기에 충분하지 않은 문제점이 있다. 또한 보호필름을 합지한 후 검화처리를 실시할 경우 적합한 박리력의 보호필름을 선정해야 하며 그렇지 않을 경우 합지면의 양단부가 검화처리 시 박리되어 검화처리시의 알칼리액의 침투가 일어나 검화처리 후 제품의 양단부의 물성저하가 일어날 수 있다.
- [0009] 한편, 굴절율의 차가 큰 코팅층을 코팅한 필름에 있어서는, 상호 중합된 층의 계면에 있어서, 계면 반사 및 간섭 무늬가 생기는 것이 종종 보여졌다. 특히, 광 투과성 기재의 굴절율과 하드 코팅층의 굴절율이 상이한 경우, 간섭 무늬의 발생이 생기기 쉽다고 말해지고 있다. 특히, 화면 표시 장치의 화상표시 면에 있어서 흑색을 재현했을 때에, 간섭 무늬가 현저하게 발생하여, 그 결과, 화상의 시인성이 저하하고, 또한 화상표시 면의 미관을 손상시킨다고 지적되고 있다.
- [0010] 이를 해결하기 위해, 일본특허공개 제2003-131007호(2003.05.08. 공개)에 따르면, 간섭 무늬의 발생을 억제하기 위해, 기재와 하드 코팅층의 계면 근방의 굴절율이 연속적으로 변화하는 것을 특징으로 한 광학필름이 제안되고 있다.
- [0011] 또한, 종래의 화상표시 면은 여러 가지 사용 환경에 노출되고, 흠집이 생기기 쉬우며, 또한 오물이 부착되기 쉬운 것이 지적되고 있다. 일본특허공개 제1998-104403호(1998.04.24. 공개)에서는, 화상표시 면의 내찰상성과 오염 방지를 향상시키기 위해, 하드 코팅층에 내오염성 첨가제(내오염제)를 첨가한 광학 적층체를 제안하고 있다.
- [0012] 그러나, 일반적인 내오염제를 첨가한 제품의 경우 내오염성 성능이 시간이 경과함에 따라 소멸되고 주기적인 마찰에 의해 그 효과가 크게 감소하는 특성을 보인다. 더욱이 편광판에 사용되는 표면처리 필름의 경우 검화공정시에 이 내오염제의 성능이 크게 약화되어 검화처리 후에는 내오염성을 상실하게 되는 문제가 발생한다.
- [0013] 따라서, 상기 방법들의 단점을 보완할 수 있도록, 1회의 코팅으로 TAC 필름 상에 중간층, 하드코팅층 및 방오층을 형성하여 기재필름과의 부착성, 투명성, 내찰상성 및 내오염성이 우수하고 레인보우 현상을 방지할 수 있으며, TAC 필름에 검화처리를 가해도, 처리 전후의 광학 특성, 물리특성 및 내오염성의 손상이 없는 편광판이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 트리아세틸 셀룰로오스 필름(TAC 필름)과의 부착성, 투명성, 내찰상성 및 내오염성이 우수하

고, 레인보우 현상을 방지할 수 있는 자외선 경화형 하드코팅용 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 이용하여, TAC 필름에 코팅 후 검화처리를 가해도, 검화처리 전후의 광학 특성, 물리특성 및 내오염성의 손상이 없는 편광판을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 간섭무늬 발생을 억제할 수 있도록 TAC 필름 상에 중간층, 하드코팅층 및 내오염층을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0017] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물은 전체 조성물 100 중량부에 대하여, 자외선 경화성 수지 15~45 중량부, 반응성 불소계 화합물 0.01~3 중량부, 아크릴레이트 화합물로 표면처리된 무기나노입자 5~35 중량부, 광중합 개시제 1~5 중량부 및 잔량의 기재필름 용해성 용매를 포함하여 이루어진다.

[0018] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 편광판은 편광자의 일면에 접착된 기재필름; 상기 기재필름 상에 형성된 중간층; 상기 중간층 상에 형성된 하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층 상에 형성된 내오염층을 포함하여 이루어지고, 상기 중간층, 상기 하드 코팅층 및 내오염층은 상기 제시된 자외선 경화형 하드코팅용 조성물로부터 형성된다.

[0019] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 하드 코팅층 형성 방법은 (a)상기 제시된 자외선 경화형 하드코팅용 조성물을 제조하는 단계; (b)상기 제조된 조성물을 기재필름 상에 도포하는 단계; (c)상기 도포된 조성물을 건조하는 단계; 및 (d)자외선을 조사하여 건조된 조성물을 경화시키는 단계를 포함하여 이루어진다. 상기 (d)단계를 통하여 기재필름 상에 중간층, 하드 코팅층 및 내오염층이 형성된다.

효과

[0020] 본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물은 기재필름과의 부착성, 투명성, 내찰상성 및 내오염성이 우수하고, 레인보우 현상을 방지할 수 있으며, 1회의 코팅으로 기재필름 상에 중간층, 하드 코팅층, 내오염층을 형성할 수 있는 장점이 있다. 본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물을 통하여 화상의 시인성 및 화상 표시면의 미관을 유지시킬 수 있는 효과가 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물을 이용하여 제조된 편광판은, 트리아세틸 셀룰로오즈 필름에 검화처리를 가해도, 처리 전후의 광학 특성, 물리특성 및 내오염성의 손상이 없어 특히 내찰상성이나 내오염성이 강조되는 휴대폰, 네비게이션, 노트북 PC 등의 LCD 등에 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물, 상기 조성물이 기재필름에 코팅된 편광판 및 기재필름 상에 하드 코팅층 형성방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0023] 자외선 경화형 하드코팅용 조성물

[0024] 본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물은 전체 조성물 100 중량부에 대하여, 자외선 경화성 수지 15~45 중량부, 반응성 불소계 화합물 0.01~3 중량부, 아크릴레이트 화합물로 처리된 무기나노입자 5~35 중량부, 광중합 개시제 1~5 중량부 및 잔량의 기재필름 용해성 용매를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0025] 자외선 경화성 수지

[0026] 본 발명에서 이용 가능한 자외선 경화성 수지로는 아크릴레이트계의 관능기를 갖는 것, 예를 들면 비교적 작은

분자량의 폴리에스테르수지, 폴리에테르수지, 아크릴수지, 에폭시수지, 우레탄수지, 알키드수지, 스피로아세탈수지, 폴리부타디엔수지, 폴리티올폴리엔수지, 다가알콜 등의 다관능화합물의 (메타) 아크릴레이트 수지 등이 있다.

[0027] 그 구체적인 예로서는 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타 에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 폴리올폴리(메타)아크릴레이트, 비스 페놀A-디글리시딜 에테르의 디(메타)아크릴레이트, 다가 알코올과 다가 카르복산 및 그 무수물과 아크릴산을 에스테르화 함으로써 얻을 수 있는 폴리 에스테르(메타)아크릴레이트, 폴리실옥산 폴리 아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라 메타크릴레이트, 글리세린 트리 메타크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 또한, 아크릴레이트계의 관능기를 갖는 자외선 경화성 수지에는 하이드록시기를 함유하는 아크릴레이트 화합물이 포함되어 있을 수 있다.

[0029] 이러한 하이드록시기를 함유하는 아크릴레이트 화합물은 2-하이드록시에틸아크릴레이트 올리고머, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트 올리고머, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 올리고머 등의 올리고머나, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 4-하이드록시메틸시크로헥실메틸아크릴레이트, 및 4-하이드록시메틸시크로메틸메타크릴레이트 등의 모노머가 사용될 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에서 이용 가능한 자외선 경화성 수지로는 불소함유 에폭시 아크릴레이트, 불소함유 알콕시실란 등 불소를 함유하는 것을 이용할 수 있다. 그 구체적인 예를 들면, 2-(페플루오로데실)에틸 메타크릴레이트, 3-페플루오로옥틸-2-하이드록시 프로필 아크릴레이트, 3-(페플루오로-9-메틸데실)-1, 2-에폭시프로판, (메타)아크릴산-2,2,2-트리플루오르에틸, (메타)아크릴산-2,2,2-트리 플루오르메틸, 3,3,3,-트리플루오르 프로필 등이 있다.

[0031] 본 발명의 자외선 경화성 수지는 상기의 화합물들 중 어느 하나로 형성되거나, 2종 이상이 혼합되어 형성될 수 있다.

[0032] 이러한 자외선 경화성 수지의 함량은 전체 조성물 100 중량부에 대하여 15~45 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 수지 함량이 15 중량부 미만일 때는 경화성이 저하되어 하드 코팅층의 경도가 저하되고, 내찰상성이 감소되기 쉬워지고, 45 중량부를 초과할 경우에는 최종 조성물의 점도가 높아질 우려가 있어 코팅시 균일한 면상을 얻기 어려워지거나 광학특성의 변화를 일으킬 수 있기 때문이다.

[0033] 반응성 불소계 화합물

[0034] 본 발명에서는 내오염성 및 내찰상성의 내구성을 개선하기 위해, 즉 검화처리 후의 물성저하를 방지하기 위하여, 계면활성제로서, 1관능기 이상, 바람직하게는 2관능기 이상의 반응기를 갖는 불소계 화합물이 사용된다. 이러한 반응성 불소계 화합물은 하드 코팅층 상에 내오염층으로 형성된다. 이러한, 반응기를 갖는 불소계 화합물을 사용함으로써, 하드 코트층용 조성물을 경화시, 불소계 화합물 또한 공중합하는 것이 되고, 불소계 화합물이 하드 코트층 내에 유리한 상태가 아닌, 결합한 상태로 존재하는 것이 된다.

[0035] 그 결과, 하드 코팅층 표면의 오물을 반복 세정한 경우이더라도, 불소계 화합물과 박리 또는 누락하지 않고, 반영구적으로 내오염 효과를 유지할 수 있으며, 검화처리 후에도 그 효과가 유지 될 수 있다. 또한, 하드 코트층의 경도 및 내찰상성을 향상시킬 수 있다.

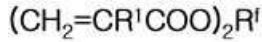
[0036] 본 발명의 바람직한 형태에 따르면, 반응성 불소계 화합물은 불소화알킬기 등을 함유하는 2관능 이상의 다관능 아크릴레이트기 또는 메타아크릴레이트를 포함하는 모노머, 올리고머, 프리폴리머 등을 포함한다. 경화반응이 가능한 작용기를 가진 화합물의 예로는 에폭시기를 가지는 (메타)아크릴레이트, 카르복실기를 가지는 (메타)아크릴레이트, 하이드록시기를 가지는 (메타)아크릴레이트, 아미노기를 가지는 (메타)아크릴레이트, 술폰닉산을 가지는 (메타)아크릴레이트 등이 있다.

[0037] 또한, 상기 반응성 불소계 화합물은 보다 바람직한 형태를 가질 수 있는데, 이는 페플루오로 폴리에테르를 함유하는 화합물에 다관능 아크릴레이트를 반응시킨 불소 변성 다관능 아크릴레이트 화합물로 구성된다. 보다 자세

하계는, 하이드록시기를 가지는 퍼플루오로 폴리에테르 폴리올, 카르복실산을 가지는 퍼플루오로 폴리에테르 이염기산 및 에폭시그룹을 가지는 퍼플루오로 폴리에테르 에폭시 화합물등과 같이 다양한 작용기를 가지는 퍼플루오로 폴리에테르 화합물과 카르복시산을 가지는 변성 아크릴레이트 화합물, 에폭시그룹을 가지는 아크릴레이트 화합물 및 이소시아네이트기를 가지는 아크릴레이트 화합물 등과 같이 다관능성 아크릴레이트 화합물을 반응시킴으로써 형성된 2개 ~ 16개의 관능기를 가지는 모노머 또는 올리고머가 이에 해당한다.

[0038] 이러한, 불소 변성 다관능 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 함불소 화합물을 포함하여 이루어질 수 있다.

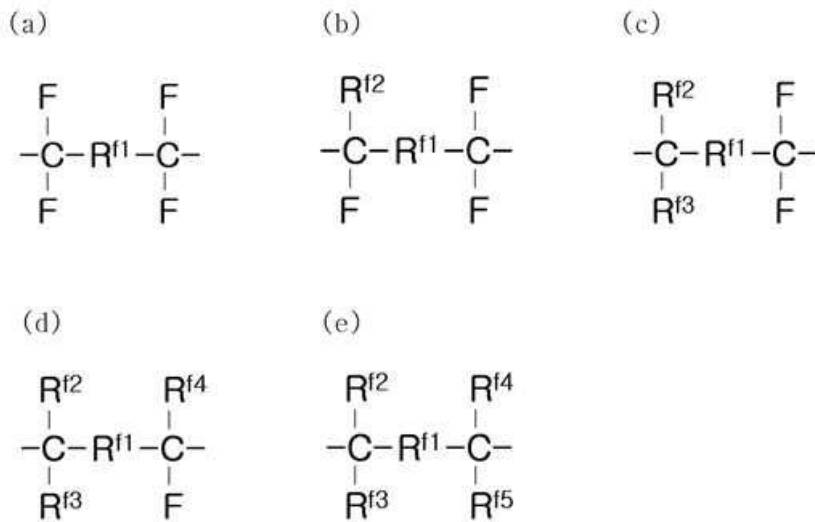
[0039] [화학식 1]



[0040] [0041] (여기서, R^f 는 퍼플루오르기이며, R¹은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0042] 이때, R^f는 하기 화학식 2와 같은 분자구조를 가질 수 있다.

[0043] [화학식 2]



[0044] [0045] (여기서, R^{f1} 은 탄소수 1 ~ 10 의 직쇄형 퍼플루오르기이며, R^{f2}, R^{f3}, R^{f4}, R^{f5} 는 탄소수 1 ~ 14의 직쇄형 퍼플루오르기이다.)

[0046] 반응성 불소계 화합물의 첨가량은 전체 조성물 100 중량부에 대해 0.01 ~ 3 중량부이다. 그 함량이 0.01 중량부 미만일 때는 내찰상성이 부족하고, 내오염성이 부족할 수 있으며, 검화처리 후 물성저하를 초래할 수 있다. 그 함량이 3중량부를 초과할 경우에는 최종 조성물의 코팅시 균일한 면상을 얻기 어려워지거나 광학특성의 변화를 일으킬 수 있다.

[0047] 아크릴레이트 화합물로 표면처리된 무기나노입자

[0048] 본 발명에 있어서는 내찰상성 및 표면경도를 증가시키기 위하여 무기나노입자를 사용한다. 본 발명의 무기나노입자는 아크릴레이트 화합물로 표면처리된 것으로서, 균일한 자기분산 특성으로 인해 바인더와 무기물 사이의 균일한 분산성을 얻기 위한 분산제 및 커플링제를 필요로 하지 않는다. 또한 무기물 입자를 사용하였음에도 불구하고 균일하고 작은 입자를 사용함으로써 투과하는 빛을 산란시키지 않으며, 안정적인 분산 특성을 가져 입자 간의 영집현상이 없어 투명성이 높고 혼탁도가 낮다.

[0049] 이러한, 무기나노입자는 입자 표면적 대비 아크릴레이트 화합물로 3 ~ 50% 표면처리 된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 범위 내의 무기나노입자를 사용하는 경우, 균일한 분산성 및 우수한 투명성을 가진다.

[0050] 또한, 상기 무기나노입자의 평균 직경은 10~100nm인 것이 바람직하다. 무기나노입자의 직경이 10nm보다 작은 경우 하드 코팅층의 표면 강도 및 내스크래치 특성이 저하될 수 있으며, 100nm 보다 큰 경우 하드 코팅층의 혼탁도가 증가할 수 있다.

[0051] 본 발명에 사용 가능한 무기나노입자는 특별히 제한되지 않으나 SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂ 등이 하나 또는 2이상 이용될 수 있다.

[0052] 무기나노입자는 전체 조성물 100 중량부 대비, 5 ~ 35 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다. 무기나노입자의 함량이 5 중량부 미만이면, 표면경도 및 내찰상성이 저하될 수 있고, 35 중량부를 초과하면 입자들의 도막의 헤이즈(혼탁도)가 증가할 수 있기 때문이다.

[0053] 광중합 개시제

[0054] 본 발명에서 사용 가능한 광중합 개시제로는 종래부터 널리 이용되는 공지의 광중합 개시제를 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 1-하이드록시 시클로헥실페닐케톤과 같은 벤조페논계 화합물을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 아세토페논류, 벤조페논류, 미클러벤조일벤조에이트, α-아밀옥심에스테르, 및 티옥산톤류를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 본 발명에서 광중합 개시제는 전체 조성물 100 중량부에 대하여 1~5 중량부의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 조성물 내에서 광중합 개시제의 함량이 1 중량부 미만일 경우 경화 반응이 일어나지 않거나, 긴 반응시간이 요구되어 실제 공정에 적용할 수 없는 문제점 및 경도가 충분하게 나오지 않는 단점이 발생할 수 있으며, 광중합 개시제의 함량이 5 중량부를 초과하는 경우, 미반응 개시제가 불순물로 남아 하드 코팅층의 경도를 저하시킬 수 있다.

[0056] 기재필름 용해성 용매

[0057] 본 발명에 사용되는 기재필름 용해성 용매는 기재필름에 용해성 및 팽윤성이 있는 용매를 사용한다. 용해성 및 팽윤성 용매의 구체적인 예로서는, 케톤류로서 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 아세톤, 디아세톤알콜, 다가알콜 및 에테르류로서 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 셀로솔브아세테이트, 에스테르류 아세트산메틸, 아세트산에틸, 할로겐화 탄화수소류로서 클로로포름, 염화 메틸렌, 테트라클로로에탄, 질소포함화합물로서 니트로메탄, 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 그 외, 디메틸설폭시드를 들 수 있으며, 이들 용매를 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0058] 상기 용매의 사용량에 특별한 제한은 없으나, 일반적으로 조성물의 점도를 고려할 때, 전체 조성물 100 중량부에 대하여 40~70 중량부가 적당하다.

[0059] 이러한, 기재필름 용해성 용매는 기재필름에의 용해성 및 팽윤성이 있어, 하드 코팅층 형성시, 하드 코팅층과 기재필름사이에 중간층을 형성하는 역할을 한다. 이 중간층은 화학적으로 보면 하드코팅 조성물과 기재필름의 조성물이 혼재되어 있는 상태이고, 광학적인 면으로서 보면 하드코팅 조성물과 기재필름의 조성물의 중간 굴절률을 나타낸다.

[0060] 본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물에는 상기 성분 외에 필요에 따라 첨가제로서 광 증감제, 광 감감제, 중합금지제, 레벨링제, 습윤성 개량제, 계면활성제, 가소제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 대전 방지제, 실란커플링제, 무기 충전제, 소포제 등이 1종 또는 2종 이상이 더 첨가되어 있을 수 있다. 이들 첨가제들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자에게 그 사용량이나 사용법이 공지되어 있으므로, 그 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0061] 편광판

- [0062] 본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물은 편광판에서 편광자의 보호 및 지지 역할을 하는 기재필름에 코팅될 수 있다.
- [0063] 이러한 기재필름은 예컨대, 셀룰로오스 에스테르계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 노르보넨계 수지, 폴리아릴레이트계 수지, 폴리술폰계 수지 등으로 이루어지는 것이 이용될 수 있으며, 이들 중에서도 특히 투명성 및 내구성에서 우수한 아세틸 셀룰로오즈계 수지의 트리아세틸 셀룰로오즈 필름(TAC 필름)이나 이축연신 폴리에스테르나 노르보넨계 수지가 보다 적합하게 이용될 수 있으며, 특히 TAC 필름이 바람직하다. 또한 내구성 및 기계적 강도 특성에서 우수한 폴리카보네이트계 필름도 바람직하게 이용될 수 있다.
- [0064] 상기 기재필름이 편광판에 이용될 경우, 편광판은 도 1에 도시된 구조를 가질 수 있다.
- [0065] 도 1은 본 발명에 따른 편광판의 일실시예를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0066] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 편광판은 편광자(110)의 일면에 기재필름(120)이 접착되고, 접착된 기재필름(120)의 표면에는 본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물로부터 형성된 중간층(130), 하드 코팅층(140) 및 내오염층(150)이 형성되어 있다.
- [0067] 기타, 편광자(110)의 다른 일면에 수지필름(160)이 접착되고, 수지필름(160)에는 접착제층(170)과 이형필름(180)이 형성된다.
- [0068] 편광자(110)로는 통상 폴리비닐알콜계 수지의 필름으로 이루어지는 요소계의 편광자, 이색염료계의 편광자 등이 이용될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 편광자(110)는 이물질 제거를 위해 미리 세정 및 건조 처리 등이 실시될 수 있다. 바람직하기로는 폴리비닐알콜계 수지의 필름을 연속적으로 연신하여 편광자(110)로 가공하고, 수득된 편광자(110)와 기재필름(120)을 접착한다. 하드 코팅층(140)의 형성은, 기재필름(120)에 미리 코팅 한 후에 편광자(110)와 기재필름(120)을 접착하거나, 편광자(110)와 기재필름(120)을 접착한 후에 코팅할 수 있다.
- [0069] 상기 기재필름(120)에 도포되는 하드 코팅층(140)의 두께는 2 ~ 20 μ m 인 것이 바람직하다. 하드 코팅층(140)이 2 μ m 미만이면 고경도성 및 내찰상성을 구현하기 힘들고, 레인보우가 발생하기 쉬우며, 20 μ m를 초과하면 경제적이지 않고, 필름의 말림(cur1)을 유발할 수 있다.
- [0070] **하드 코팅층 형성 방법**
- [0071] 도 2는 본 발명에 따른 기재필름 상에 하드 코팅층을 형성하는 방법의 일실시예를 개략적으로 도시한 순서도이다.
- [0072] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 하드 코팅층 형성 방법은 하드 코팅용 조성물 제조 단계(S210), 조성물 도포 단계(S220), 건조 단계(S230) 및 자외선 경화 단계(S240)를 포함하여 이루어진다.
- [0073] 하드 코팅용 조성물 제조 단계(S210)에서는 본 발명에 따른 자외선 경화형 하드코팅용 조성물을 제조한다.
- [0074] 조성물 도포 단계(S220)에서는 제조된 자외선 경화형 하드코팅용 조성물을 기재필름 상에 도포한다. 조성물을 기재필름 상에 도포하는 방법으로는 바 코팅법, 나이프 코팅법, 그라비아 코팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 슬롯다이 코팅법 등의 기술이 이용될 수 있다.
- [0075] 건조 단계(S230)에서는 도포된 조성물을 건조하여 용매를 제거한다.
- [0076] 자외선 경화 단계(S240)에서는 자외선을 조사하여 건조된 조성물을 경화시켜 기재필름 상에 하드 코팅층을 형성한다. 이용될 수 있는 자외선 램프로는 고압 수은램프, 메탈할라이드 램프, 제논램프, 마이크로 웨이브 방식의 무전극 램프 등이 있다. 자외선 경화형 조성물의 경화에 요구되는 일반적인 파장범위는 200~400nm 정도이며, 광량은 100~1,000mJ/m²이 될 수 있다.
- [0077] 도 3은 본 발명에 따른 하드코팅층이 형성된 TAC 필름 단면의 투과전자현미경 사진이다. 도 3에서 도면부호 310은 TAC 필름을 지지하기 위하여 이용된 에폭시 수지를 의미한다.
- [0078] 도 3을 참조하면, 상기 하드 코팅층 형성방법(S210 ~ S240)을 통하여, 즉 1회의 코팅만으로 TAC 필름(120) 상에 중간층(130), 하드코팅층(140) 및 내오염층(150)이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 여기서, 상대적으로 얇게

형성된 두 층, 즉, 기재필름(120)과 하드 코팅층(140) 사이에 형성된 중간층(130) 및 하드 코팅층(140) 표면에 형성된 내오염층(150)은 상술한 바와 같이, 기재필름 용해성 용매 및 반응성 불소계 화합물로부터 각각 형성된다.

[0079] **실시예**

[0080] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0081] 여기에 기재되지 않은 내용은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0082] **실시예 1**

[0083] 하드 코팅층의 형성

[0084] 자외선 경화형 수지로서 우레탄 아크릴레이트 올리고머(SU520 : 우상화학(주)제조, 10관능) 29.3g, 디펜타에리트리톨 헥사 아크릴레이트(DPHA, SK CYTEC(주)제조, 6관능) 11.7g, 반응성 불소계 계면활성제(RS-503, DIC 제조) 0.6g, 용제로서 아세트산 메틸 20.4g, 아세트산 부틸 20.4g을 각각 순차적으로 혼합 후 10분간 교반한 뒤 여기에 표면이 아크릴레이트로 5% 처리된 SiO₂ 입자가 분산된 sol(C 784, Nano Resin 제조, 평균직경: 20 nm, 고형분 50중량%) 17.6g을 첨가하여 10분간 교반하여 분산하였다. 이 후, 광중합 개시제로서 이가큐어 184 (시바가이시社) 2.5g을 상기 분산액에 첨가한 뒤 30분간 교반하여 최종 하드코팅액을 제조하였다.

[0085] 이 조성물을 TAC 필름(두께 40 μ m, 코니카사 제조)에 #16 bar coater를 이용하여 코팅한 후 80℃에서 2분간 건조하였다. 건조 후 고압 수은등으로 200mJ의 광량으로 자외선 조사를 실시하여 경화시켰다.

[0086] 상기의 과정으로 제조된 하드코팅층이 형성된 TAC 필름을 JIS규격에 따라 연필경도, 내찰상성, 헤이즈 및 투과율을 측정하고, 물 접촉각, 올레익산 접촉각, 유성펜 테스트 등의 내오염성 평가, 내구성말림(curl) 및 레인보우를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0087] 또한, 필름을 50℃의 온도의 18wt% NaOH수용액에서 15초간 검화처리 후 충분히 건조한 후 이 필름을 이용하여 편광판을 제조하고, 점착체(PSA)도공 한 후 LCD용 베어 글라스(bare glass)에 부착한 후 상기평가항목을 다시 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0088] 물성 평가

[0089] (1) 연필경도 : 미쯔비시 평가용 연필(UNI)로 연필경도측정기(Shinto Scientific, Heidon)를 이용하여 500kg/cm² 하중, 0.5mm/sec의 속도로 5mm를 5회 그은 후, 상처가 난 개수를 확인하였다.

[0090] (2) 내찰상성 : 스틸울(#0000)을 이용하여 1000g 하중, 50mm/sec의 속도, 100mm 를 10회 왕복으로 문지른 후 흠집의 개수를 확인하였다.

[0091] <평가 기준>

[0092] Pass : 흠집 발생 없음.

[0093] NG : 1mm 이상 크기 흠집이 1개이상 발생

[0094] (3) 헤이즈 및 투과도 측정: NHD-2000(Nippon Denshoku Kogyo Co.)를 이용하여 측정하였다.

[0095] (4) 접촉각 : 하드코팅층의 면에 대해 , 물 및 올레익산 접촉각을 Phoenix 300(SEO사)를 이용하여 각각 측정하였다.

[0096] (5) 내오염성 평가 : 하드 코팅층의 면에 대해 유성펜(모나미社 blue color 네임펜)을 쓰거나 지울때의 목시검사 수준을 평가하였다.

[0097]

평 가	쓰기	지우기
1	잘 안써짐	잘 지워짐
2	점점이 쓰임	일부분만 안지워짐
3	써짐	반정도 안지워짐
4	잘 써짐	안지워짐

[0098]

(6) 내구성 : 극세사 천(우진ACT사, WW-4009) 1000g 하중, 50mm/sec의 속도, 100mm 를 1,000회 왕복으로 문지른 후 내오염성 평가를 진행하였다.

[0099]

(7) 말림: 100mm x 100mm 크기의 필름 시료를 준비하고, 바닥에서 네 모서리의 높이 중 가장 높은 곳의 높이를 측정하였다.

[0100]

(8) 레인보우(간접 무늬) 유무 시험

[0101]

이면 반사를 막기 위해, 하드 코팅층의 반대면에 흑색 테이프를 붙이고, 하드 코팅층의 면에서 삼파장 형광 하에 목시검사 후, 하기 평가 기준으로써 평가하였다.

[0102]

<레인보우 평가 기준>

[0103]

1 : 전 방향에서 레인보우 발생 없음.

[0104]

2 : 약하게 발생

[0105]

3 : 강하게 발생

[0106]

[0107]

실시예 2

[0108]

아세트산 메틸 20.4g 대신 메틸에틸케톤 20.4g을 혼합한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 시행하였다.

[0109]

비교예 1

[0110]

아세트산 메틸 20.4g 대신 아세트산 부틸로 대체하여 20.4g을 혼합한 것 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 시행하였다.

[0111]

비교예 2

[0112]

실시예 1에서 반응성 불소계 계면활성제(RS-503, DIC 제조) 0.6g 대신 BYK 333(폴리 에테르변성 디메틸폴리실록산, BYK Chemie 제조) 0.6g 혼합한 것 외에는 동일한 방법으로 시행하였다.

[0113]

비교예 3

[0114]

실시예 1에서 반응성 불소계 계면활성제(RS-503, DIC 제조)를 제외하고 자외선 경화형 반응성 실리콘 첨가제 Tego Rad2300(폴리 에테르변성 디메틸폴리실록산, Degussa 제조)동일한 방법으로 시행하였다.

[0115] [표 1]

구분	평가항목	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
하드코팅 조성물 코팅 필름 (검화 전)	연필경도(H)	3	3	3	3	3
	내찰상성	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
	헤이즈(%)	0.25	0.32	0.55	0.42	0.38
	투과율(%)	92.56	92.68	92.33	92.54	91.89
	물 접촉각(°)	97	95	95	88	87
	올레익산 접촉각(°)	55	55	52	45	47
	내오염성	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
	내구성	1/1	1/1	1/2	4/4	3/3
	말림(mm)	22	19	42	25	23
	레인보우	1	1	3	1	1

[0116]

[0117] [표 2]

구분	평가항목	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
편광판 (검화 후)	연필경도(H)	3	3	3	2	2
	내찰상성	Pass	Pass	Pass	NG	NG
	물 접촉각(°)	92	90	89	45	62
	올레익산 접촉각(°)	51	50	49	41	41
	내오염성	1/1	1/1	1/1	4/4	4/4
	내구성	1/1	1/1	2/2	4/4	4/4
	레인보우	1	1	3	1	1

[0118]

[0119] 상기 표 1, 2에서 알 수 있는 것과 같이 본 발명의 실시예 1 내지 2의 조성물은 반응성 불소계 화합물 및 기재 필름 용해성 용매가 포함되지 않은 비교예 1, 2, 3에 비해 경도 및 내오염성이 우수함을 알 수 있다.

[0120] 이상에서 바람직한 구현예를 들어 설명하였으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하므로, 첨부된 특허청구범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면의 간단한 설명

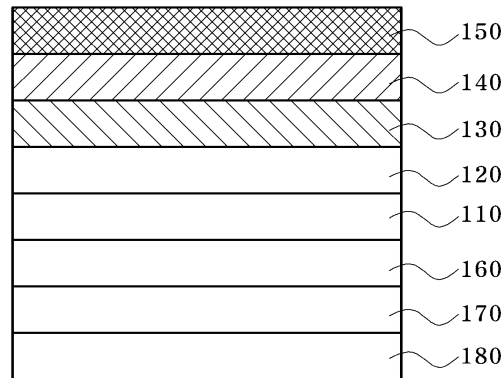
[0121] 도 1은 본 발명에 따른 편광판의 일실시예를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0122] 도 2는 본 발명에 따른 기재필름 상에 하드 코팅층을 형성하는 방법의 일실시예를 개략적으로 도시한 순서도이다.

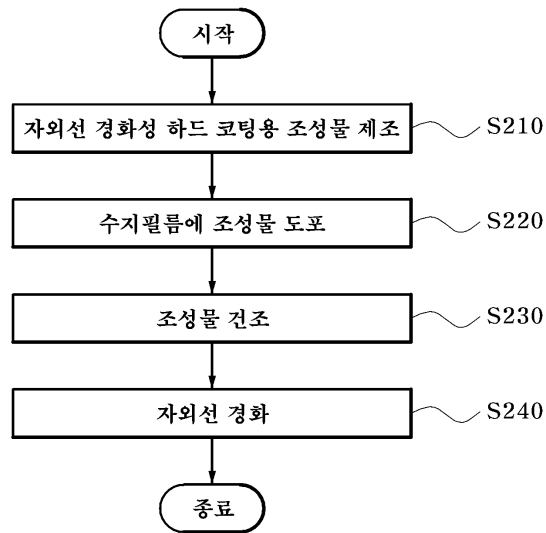
[0123] 도 3은 본 발명에 따른 하드코팅층이 형성된 TAC 필름 단면의 투과전자현미경 사진이다.

도면

도면1



도면2



도면3

