



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139560
(43) 공개일자 2022년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/06 (2006.01) C09D 4/06 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)
C09D 7/65 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 183/06 (2013.01)
C09D 4/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0045657
(22) 출원일자 2021년04월08일
심사청구일자 2021년04월08일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
육지호
서울특별시 강서구 등촌로 163 (등촌동, 등촌I-PARK아파트) 120-1203 (등촌동 등촌 아이파크)
오현택
경기도 평택시 지장로 29 (서정동, 보경맨션) a동 101호
최호원
서울특별시 양천구 신목로 5 (신정동, 목동삼성아파트) 106동 1911호
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

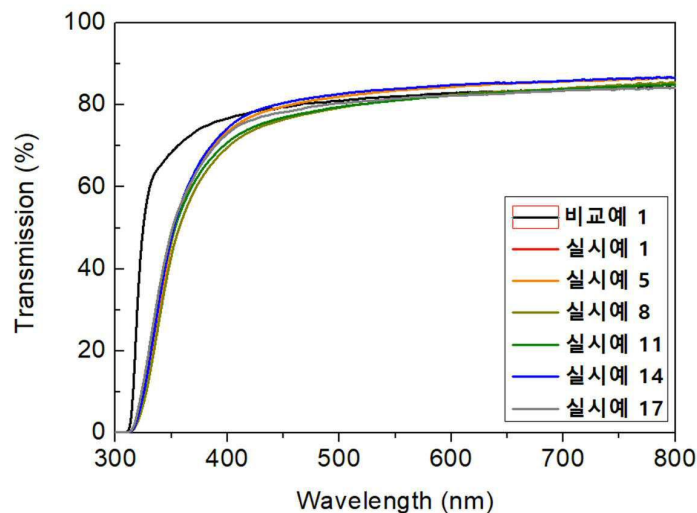
(54) 발명의 명칭 투명 하드코팅막 제조용 조성물 및 투명 하드코팅막과 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 투명 하드코팅막 제조용 조성물 및 투명 하드코팅막과 그 제조방법에 관한 발명으로, 구체적으로, 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하며, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 제공한다.

본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산에 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 첨가함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 유연성, 발유성 및 발수성이 개선된 하드코팅막을 형성할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C09D 5/1675 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

C09D 7/65 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167841
과제번호	10063045
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	우수기술연구센터(ATC)사업
연구과제명	전기/전자기기 보호를 위한 연성기관 및 보호필름용 물 접촉각 110° 이상 연필경도 8H이상의 유연 하드코팅 소재 및 응용기술 개발(5차년도)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	캠트로닉스
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하며,

상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 가교 가능한 관능기 함유 실란 단량체로 제조되고,

상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 가교 가능한 관능기 함유 실란 단량체 및 불소기 함유 실란 단량체로 제조되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 가교 가능한 관능기는 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 내지 40 몰퍼센트(몰%)인 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 불소기 함유 실란 단량체는 전체 폴리실세스퀴옥산에 대하여 0.1 내지 0.9 몰퍼센트(몰%)로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 내지 7.5 몰퍼센트이고,

상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 5 내지 18 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물.

청구항 7

제1항의 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 이용하여 형성되는, 투명 하드코팅막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 투명 하드코팅막의 연필 경도는 4H 이상인 것인, 투명 하드코팅막.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 투명 하드코팅막은 450 nm 파장의 광투과도가 75% 이상인 것인, 투명 하드코팅막.

청구항 10

가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계;

가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계; 및

상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 조성물을 준비하는 단계;를 포함하며,

상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명 하드코팅막 제조용 조성물 및 투명 하드코팅막과 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 스마트폰, 태블릿 PC 등과 같이 손가락을 사용하는 터치 패널이 일상생활 및 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 대부분의 터치 스크린 패널은 커버 윈도우로써 강한 강도와 굽힘 저항을 갖는 강화유리를 사용하고 있지만, 이는 경량화에 맞지 않는 무거운 무게와 부족한 유연성으로 인해 휴대기기 및 플렉서블 디스플레이 소재로는 맞지 않다는 단점이 있다.

[0004] 이러한 단점을 보완하기 위해 플라스틱 커버 윈도우가 주목 받고 있다. 일반적으로 투명 플라스틱 커버 윈도우는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI) 등이 사용되며, 강화유리에 비해 유연성이 우수하다는 특징이 있다. 하지만, 이는 강화유리에 비해 내충격성 및 내스크래치성 등의 물성 부족이 존재한다. 그래서 다양한 수지를 사용하여 부족한 물성을 보완하고자 하는 여러 시도가 진행되고 있다.

[0005] 또한, 터치 스크린 패널의 표면은 손가락 등과 같은 피부와 접촉 시 지문 및 얼룩이 남게 되는데 이는 체내에서 분비되는 지질성분에 의한 것이다. 이러한 지질(기름 성분)이 터치패널의 표면에 쉽게 부착되는 이유는 터치패널에 사용되는 강화 글래스의 표면에너지가 높아 발생하는 현상이다. 이러한 오염은 디스플레이의 시인성을 저하시켜 사용자가 사용시 불편함을 느끼게 할 뿐만 아니라 터치 스크린 상에 입력하는 지문, 보안 패턴 등이 노

출될 수 있는 보안상 문제도 발생시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 내지문 필름 또는 코팅, 방오 코팅 등 다양한 기술 개발이 필요하다.

[0006] 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane)은 오일, 고무 수지 등의 형태로 내열성 재료, 내후성 재료, 내충격성 재료, 포장재, 봉입재, 절연성 재료, 윤활제, 박리제, 반가스 투과성 코팅제 등에서 광범위하게 사용되고 있다.

[0007] 특히 사다리형 폴리실세스퀴옥산(ladder-like structured polysilsesquioxane)은 구조적 안정성과 유기용매에 대한 친화성을 가지고 있으며, 다양한 관능기를 부착할 수 있는 장점이 있어 하드코팅 물질로 연구가 진행되고 있다. 사다리형 폴리실세스퀴옥산에 다양한 관능기를 부착할 수 있다는 점은 다른 하드코팅제에 비해 우수한 장점을 제공한다.

[0008] 이에, 본 발명자는 적절한 관능기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 이용하여 고경도, 내굴곡성, 발수성, 발유성을 갖는 투명 하드코팅막을 제조하고자 한 결과 본 발명에 이르게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록 특허공보 제10-1752182호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개 특허공보 제10-2020-0020596호
(특허문헌 0003) 대한민국 등록 특허공보 제10-1402105호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 투명 하드코팅막 제조용 조성물 및 투명 하드코팅막과 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,
[0014] 본 발명의 일 측면에서
[0015] 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하며,
[0016] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 제공한다.
[0018] 본 발명의 다른 일 측면에서
[0019] 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하며,
[0020] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 포함하는, 투명 하드코팅막을 제공한다.
[0022] 본 발명의 또 다른 일 측면에서
[0023] 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계;

- [0024] 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계; 및
- [0025] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 조성물을 준비하는 단계;를 포함하며,
- [0026] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산에 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 첨가함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 유연성, 발유성 및 발수성이 개선된 하드코팅막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 제조예에 따라 합성된 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 하드코팅막의 UV-Vis 투과 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 하드코팅막 표면의 발수성 및 발유성 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 여러 변경을 가할 수 있으며 이에 따라 다양한 실시예가 나올 수 있는 바, 특정 실시예를 하단에 제시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [0032] 또한 특별히 정의가 되지 않은 본 명세서의 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상적인 지식을 가진 자 모두에게 이해가 가능한 의미로 사용할 수 있을 것이다.
- [0033] 그러나 이는 본 발명은 하단에 기술될 특정한 실시예에만 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 다른 균등물과 변형예들이 있을 수 있으며, 본 명세서에서 제시하는 실시예는 가장 바람직한 실시예 일 뿐이다.

- [0036] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0038] 본 발명의 일 측면에서

- [0039] 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하며,

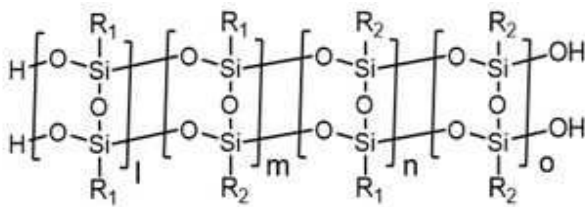
- [0040] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 제공한다.

- [0041] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물에 대하여 각 물질 별로 상세히 설명한다.

- [0043] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산(ladder-like structured polysilsesquioxane)을 포함한다.

- [0044] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 가교 가능한 관능기 함유 실란 단량체로 제조된다.
- [0045] 상기 가교 가능한 관능기는 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0047] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기는 에폭시기 일 수 있고, 상기 에폭시기는 지방족 에폭시기 또는 사이클로 지방족 에폭시기일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기는 에폭시기로서, 그리시독시프로필(glycidoxypopyl) 또는 에폭시시클로헥실(epoxycyclohexyl) 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- [0051] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 화학구조는 하기 화학식 1과 같다.

화학식 1



- [0053]
- [0055] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 단독 중합체인 경우, 상기 화학식 1에서 R1과 R2는 동일하고, 알킬기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0056] 상기 화학식 1에서 l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0058] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 공중합체인 경우, 상기 화학식 1에서 R1과 R2는 각각 독립적으로, 방향족기, 알킬기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0059] 상기 R1과 R2 중 적어도 하나 이상은 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0060] 상기 화학식 1에서 l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0062] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함한다.
- [0063] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 가교 가능한 관능기 함유 실란 단량체 및 불소기 함유 실란 단량체를 공중합하여 제조된다.
- [0064] 상기 가교 가능한 관능기는 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0066] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 공중합체의 화학구조는 상기 화학식 1과 같다.

- [0068] 상기 화학식 1에서 R1은 불소방향족기 또는 불소알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, R2는 경화반응이 가능한 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0069] 상기 화학식 1에서 l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0070] 이때, 상기 화학식 1에서, R1과 R2는 2.5:97.5 내지 40:60의 몰비로 배합될 수 있다.
- [0072] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산과 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 수평균분자량(Mn)은 1,000 내지 70,000 g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 1,000 내지 10,000 g/mol 일 수 있고, 보다 바람직하게는 2,500 내지 10,000 g/mol 일 수 있다.
- [0074] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 내지 40 몰퍼센트(몰%)인 것 일 수 있다. 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 몰퍼센트 미만으로 포함되는 경우, 하드코팅막의 발수성 및 발유성이 충분히 개선되기 어렵다는 문제점이 있고, 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 40 몰퍼센트를 초과하여 포함되는 경우, 하드코팅막의 경도 및 유연성이 떨어지고, 불투명해질 수 있는 문제점이 있다.
- [0076] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물에 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산과 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함한 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함된다.
- [0077] 바람직하게는 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 22.5 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 18 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 16.5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0078] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 0.3 중량부 미만으로 포함되는 경우, 하드코팅막의 발수성 및 발유성이 충분히 개선되기 어렵다는 문제점이 있고, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 25 중량부를 초과하여 포함되는 경우, 하드코팅막의 경도 및 유연성이 떨어지고, 불투명해질 수 있는 문제점이 있다.
- [0080] 상기 투명 하드코팅막 형성용 조성물에 있어서, 상기 불소기 함유 실란 단량체는 전체 폴리실세스퀴옥산에 대하여 0.1 내지 0.9 몰퍼센트(몰%)로 포함되는 것일 수 있다.
- [0081] 상기 불소기 함유 실란단량체가 0.1 몰퍼센트 미만으로 포함되는 경우, 하드코팅막의 발수성 및 발유성이 충분히 개선되기 어렵다는 문제점이 있고, 상기 불소기 함유 실란단량체가 0.9 몰퍼센트를 초과하여 포함되는 경우, 하드코팅막의 경도 및 유연성이 떨어지고, 불투명해질 수 있는 문제점이 있다.
- [0083] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 내지 7.5 몰퍼센트(몰%)고,
- [0084] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 5 내지 18 중량부로 포함되는 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 7 내지 16.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0086] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체

로부터 유도되는 단위체가 7.5 내지 12.5 몰퍼센트이고,

- [0087] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 2 내지 7 중량부로 포함되는 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 3.5 내지 5.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0089] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 12.5 내지 17.5 몰퍼센트이고,
- [0090] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.5 내지 2.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0092] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 17.5 내지 22.5 몰퍼센트이고,
- [0093] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.3 내지 2 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0095] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 22.5 내지 27.5 몰퍼센트이고,
- [0096] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.3 내지 1.8 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0098] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 27.5 내지 32.5 몰퍼센트이고,
- [0099] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.3 내지 1.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 광 개시제, 용매를 더 포함할 수 있다. 또한 상술한 성분 외에도, 당해 기술분야 일반적으로 사용되는 성분들, 예를 들어 레벨링제, 자외선 안정제, 열 안정제, 항산화제, 윤활제 등이 추가로 포함될 수 있다.
- [0102] 상기 자외선 안정제와 열 안정제는 자외선 경화성에 영향이 없는 수준에서 적절히 함량을 조절하여 사용할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산에 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 추가로 포함함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 유연성, 발유성 및 발수성이 개선된 하드코팅막을 형성할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0107] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 이용하여 형성되는 투명 하드코팅막.
- [0109] 이하, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막에 대하여 상세히 설명한다.

- [0111] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막은 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 포함한다.
- [0112] 위의 투명 하드코팅막 제조용 조성물에서 설명한 내용은 중복하여 설명하지 않더라도, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막에 적용될 수 있다.
- [0114] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막의 연필 경도는 4H 이상일 수 있다.
- [0115] 상기 하드코팅막의 두께는 5 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 바람직하게는 15 μm 내지 30 μm 일 수 있다.
- [0116] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막은 450 nm 파장의 광투과도가 75% 이상일 수 있다.
- [0118] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막은 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산에 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 첨가한 조성물을 이용하여, 투명성을 유지하면서 경도, 유연성, 발유성 및 발수성이 개선된 하드코팅막을 형성할 수 있다.
- [0120] 본 발명의 또 다른 일 측면에서
- [0121] 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계;
- [0122] 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계; 및
- [0123] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 준비하는 단계;를 포함하며,
- [0124] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함되는 것인, 투명 하드코팅막의 제조방법을 제공한다.
- [0126] 이하, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0128] 먼저, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막의 제조방법은 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계를 포함한다.
- [0129] 다음으로, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막의 제조방법은 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 준비하는 단계를 포함한다.
- [0130] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 가교 가능한 관능기 함유 실란 단량체로 제조된다.
- [0131] 상기 가교 가능한 관능기는 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0133] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기는 에폭시기 일 수 있고, 상기 에폭시기는 지방족 에폭시기 또는 사이클로 지방족 에폭시기일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0134] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기는 에폭시기로서, 그리시독시프로필(glycidoxypropyl) 또는 에폭시시클로헥실(epoxycyclohexyl) 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다.

- [0137] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 화학구조는 상기 화학식 1과 같다.
- [0139] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 단독 중합체인 경우, 상기 화학식 1에서 R1과 R2는 동일하고, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0140] 상기 화학식 1에서 l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0142] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 공중합체인 경우, 상기 화학식 1에서 R1과 R2는 각각 독립적으로, 방향족기, 알킬기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0143] 상기 R1과 R2 중 적어도 하나 이상은 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0144] 상기 화학식 1에서 l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0146] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함한다.
- [0147] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 가교 가능한 관능기 함유 실란 단량체 및 불소기 함유 실란 단량체를 공중합하여 제조된다.
- [0148] 상기 가교 가능한 관능기는 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0150] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 공중합체의 화학구조는 상기 화학식 1과 같다.
- [0152] 상기 화학식 1에서 R1은 불소방향족기 또는 불소알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, R2는 경화반응이 가능한 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴기 및 아크릴기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0153] 상기 화학식 1에서 l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0154] 이때, 상기 화학식 1에서, R1과 R2는 2.5:97.5 내지 40:60의 몰비로 배합될 수 있다.
- [0156] 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산과 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 수평균분자량(Mn)은 1,000 내지 70,000 g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 1,000 내지 10,000 g/mol 일 수 있고, 보다 바람직하게는 2,500 내지 10,000 g/mol 일 수 있다.
- [0158] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 내지 40 몰퍼센트(몰%)인 것 일 수 있다. 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 몰퍼센트 미만으로 포함되는 경우, 하드코팅막의 발수성 및 발유성이 충분히 개선되기 어렵다는 문제점이 있고, 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 40 몰퍼센트를 초과하여 포함되는 경우, 하드코팅막의 경도 및 유연성이 떨어지고, 불투명해질 수 있는 문제점이 있다.
- [0160] 다음으로, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막의 제조방법은 상기 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 조성물을 준비하는 단계를 포함한다.
- [0161] 여기서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량

부에 대하여 0.3 내지 25 중량부로 포함된다.

- [0162] 바람직하게는 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대하여 0.3 내지 22.5 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 18 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 16.5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0163] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 0.3 중량부 미만으로 포함되는 경우, 하드코팅막의 발수성 및 발유성이 충분히 개선되기 어렵다는 문제점이 있고, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 25 중량부를 초과하여 포함되는 경우, 하드코팅막의 경도 및 유연성이 떨어지고, 불투명해질 수 있는 문제점이 있다.
- [0166] 상기 투명 하드코팅막 형성용 조성물에 있어서, 상기 불소기 함유 실란 단량체는 전체 폴리실세스퀴옥산에 대하여 0.1 내지 0.9 몰퍼센트(몰%)로 포함되는 것일 수 있다.
- [0167] 상기 불소기 함유 실란단량체가 0.1 몰퍼센트 미만으로 포함되는 경우, 하드코팅막의 발수성 및 발유성이 충분히 개선되기 어렵다는 문제점이 있고, 상기 불소기 함유 실란단량체가 0.9 몰퍼센트를 초과하여 포함되는 경우, 하드코팅막의 경도 및 유연성이 떨어지고, 불투명해질 수 있는 문제점이 있다.
- [0169] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 2.5 내지 7.5 몰퍼센트(몰%)고,
- [0170] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 5 내지 18 중량부로 포함되는 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 7 내지 16.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0172] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 7.5 내지 12.5 몰퍼센트이고,
- [0173] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 2 내지 7 중량부로 포함되는 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 3.5 내지 5.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0175] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 12.5 내지 17.5 몰퍼센트이고,
- [0176] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.5 내지 2.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0178] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 17.5 내지 22.5 몰퍼센트이고,
- [0179] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.3 내지 2 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0181] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 22.5 내지 27.5 몰퍼센트이고,
- [0182] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해

바람직하게는 0.3 내지 1.8 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

- [0184] 일 실시예에서, 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 불소기 함유 실란 단량체로부터 유도되는 단위체가 27.5 내지 32.5 몰퍼센트이고,
- [0185] 상기 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 전체 폴리실세스퀴옥산 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.3 내지 1.5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0187] 또한, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하드코팅막 제조용 조성물은 광 개시제, 용매를 더 포함할 수 있다. 또한 상술한 성분 외에도, 당해 기술분야 일반적으로 사용되는 성분들, 예를 들어 레벨링제, 자외선 안정제, 열 안정제, 항산화제, 윤활제 등이 추가로 포함될 수 있다.
- [0188] 상기 자외선 안정제와 열 안정제는 자외선 경화성에 영향이 없는 수준에서 적절히 함량을 조절하여 사용할 수 있다.
- [0190] 본 발명에 따른 하드코팅막은 투명기재의 한면 또는 양면에 본 발명에 따른 하드코팅막 제조용 조성물을 도포하고 경화시켜 코팅층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0191] 상기 투명기재는 유리, 고분자 및 이의 복합재로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0192] 상기 고분자는 폴리에틸렌 테트라프탈레이트(polyethylenetetraphthalate, PET), 폴리부틸렌 테트라프탈레이트(polybutylene terephthalate, PBT), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide, PPS), 폴리설펜(polysulfone, PSF), 폴리아릴설펜(polyarylsulfone, PAS), 폴리에테르설펜(polyethersulfone, PES), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide, PPO), 폴리에테르에탈 케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리아미드이미드(polyamide imide, PAI), 폴리아미드(polyamide, PA), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에스터, 셀로판(Cellophane), 셀룰로스 아세테이트(Cellulose acetate), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 나일론(Nylon), 아크릴계 폴리머(acrylate polymer) 및 이들 중 둘 이상의 복합재로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0193] 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅막 제조용 조성물은 다이코터, 에어 나이프, 리버스 롤, 스프레이, 블레이드, 캐스팅, 그라비아, 마이크로 그라비아, 스핀코팅 등 공지된 방식을 적절히 사용하여 투명기재에 도포할 수 있다.
- [0195] 본 발명의 하드코팅막 제조방법은 상기 하드코팅막 제조용 조성물을 투명기재에 도포한 후에 자외선 경화 전 전처리하는 단계 및 경화 후 후처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0196] 일 실시예에서, 상기 경화 전 전처리는 상압 및 상온의 후두에서 30분 간 건조한 후, 진공에서 25 ℃ 내지 80 ℃의 온도로 30분간 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는, 진공에서 40 ℃ 내지 80 ℃의 온도로 수행될 수 있고, 더욱 바람직하게는 진공에서 40 ℃ 내지 60 ℃의 온도로 수행될 수 있다.
- [0197] 일 실시예에서, 상기 자외선 경화 후 후처리는 상압의 오븐에서 120 ℃ 내지 160 ℃의 온도로 30분 내지 60분간 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 처리 온도는 130 ℃ 내지 150℃ 일 수 있다.
- [0199] 본 발명에서 제공되는 제조방법에 따른 투명 하드코팅막은 가교 가능한 관능기 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산에 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 첨가함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 유연성, 발유성 및 발수성이 개선된 하드코팅막을 형성할 수 있다.
- [0201] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.

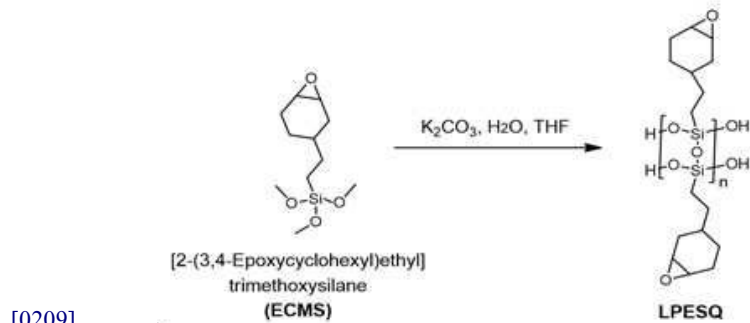
[0202] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0204] <제조예 1> 가교 가능한 관능기 함유 사다리형고리에폭시 폴리실세스퀴옥산(LPESQ)의 중합

[0205] 이하, 가교 가능한 관능기 함유 사다리형고리에폭시 폴리실세스퀴옥산을 LPESQ라 정의한다.

[0206] LPESQ의 중합반응은 하기 반응식 1과 같다.

[0208] <반응식 1>



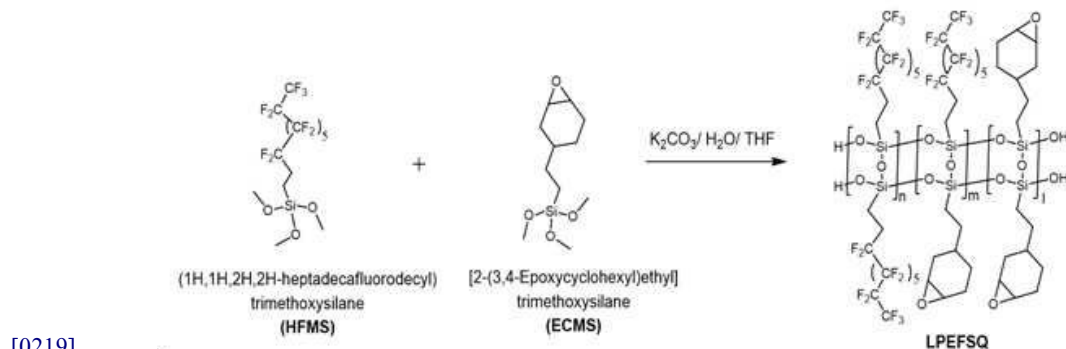
[0211] 건조된 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 증류수 4.80g, 탄산칼륨(K_2CO_3) 0.02g을 넣고 10분간 교반한 후 테트라하이드로퓨란 8.0g을 적하하여 30분 동안 상온에서 교반하였다. 이후 에폭시 실란 단량체인 [2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸]트리메톡시실란([2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane, ECMS) 19.72g을 천천히 적하하고 3일 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 끝난 후 생성물을 메틸렌클로라이드(MC)에 용해시키고 증류수를 이용하여 3차례 수세한 후, 메틸렌클로라이드에 용해된 반응물을 회수하였다. 황산나트륨(Na_2SO_4)을 이용하여 회수한 반응물에 잔존하는 물을 제거하고 용매를 증발시켜 LPESQ를 회수하였다. 중합한 LPESQ는 수평균분자량 6,000 g/mol, 분자량 분산도(PDI)는 1.73이었다.

[0214] <제조예 2> 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산(LPEFSQ)의 중합

[0215] 이하, 가교성 불소함유 사다리형 고리에폭시 폴리실세스퀴옥산을 LPEFSQ라 정의한다.

[0216] LPEFSQ의 중합반응은 하기 반응식 2와 같다.

[0218] <반응식 2>



[0221] 상기 LPEFSQ의 제조방법과 같은 반응용매와 조건을 이용하였으며 [2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸]트리메톡시실란([2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane, ECMS) 19.72g 에 (1H,1H,2H,2H-헵타데카플루오로데실)트리메톡시실란 ((1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl)trimethoxysilane, HFMS) 실란단량체를 추가로 투입하였다. HFMS의 투입량을 달리하여 제조예 2-1 내지 2-6의 LPEFSQ를 제조하였다. 투입한 ECMS 및 HFMS의 몰비는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

[0223] 분자량 및 분자량 분포도 측정

[0224] 상기 중합된 LPESQ 및 LPEFSQ의 분자량과 분자량 분포도는 하기 방법으로 측정하였다. 중합된 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 테트라하이드로퓨란(THF)에 약 1% 농도로 녹이고 0.45 μ m PTFE 실린지 필터로 거른 후 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Young Lin SP930D solvent delivery pump) 방법으로 분자량 및 분자량 분포도를 측정하였다. 구체적인 GPC 분석조건은 다음과 같다. Columns: Shodex GPC XF-804L, KF-805 (8.0mm I.D. x300mm), Flow rate: 1.0 mL/min, Eluent: THF. 그 결과는 도 1 및 하기 표 1에 도시하였다.

[0226] LPEFSQ의 단량체 조성비 측정

[0227] 상기 중합된 LPEFSQ 공중합체의 단량체 조성비는 핵자기공명 분석기(NMR, Bruker Avance III 400 MHz)를 이용하여 측정하였다. LPEFSQ의 용매로 $CDCl_3$ 을 이용하였다. ETMS 단량체의 조성비는 ETMS와 HFMS 단위의 실리콘에 결합된 메틸렌 피크(2.18 ppm, 2.07 ppm)의 에폭시클로로헥실기 내의 메친 피크(3.2 ppm)의 적분면적비로부터 계산하여 결정하였다.

표 1

	시료명	ECMS/EFMS 투입비(mol/mol)	LPEFSQ 내의 ECMS/HFMS 단위 조성비 (mol/mol)	수평균분자량 (g/mol)	PDI
제조예 1	LPESQ	100.0/0	100.0/0	6,000	1.78
제조예 2-1	LPEFSQ-5	95.0/5.0	95.3/4.7	5,800	1.58
제조예 2-2	LPEFSQ-10	90.0/10.0	90.4/9.6	5,900	1.62
제조예 2-3	LPEFSQ-15	85.0/15.0	85.9/14.1	6,100	1.57
제조예 2-4	LPEFSQ-20	80.0/20.0	80.6/19.4	6,000	1.50
제조예 2-5	LPEFSQ-25	75.0/25.0	77.6/22.4	5,580	1.47
제조예 2-6	LPEFSQ-30	70.0/30.0	74.5/25.5	5,080	1.42

[0229]

[0231] <실시예> 본 발명의 하드코팅막이 형성된 PET 필름

[0232] 상기 제조예 1에서 제조된 LPESQ와 상기 제조예 2-1 내지 2-6에서 제조된 LPEFSQ를 이용하여 LPEFSQ와 LPEFSQ를 포함하는 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 제조하였다.

[0233] LPESQ와 LPEFSQ를 각각 50 중량% 농도로 프로필렌글리콜 모노메틸에틸아세테이트(PGMEA) 용매에 녹인 뒤, 하기 표 2의 중량비로 취하여 혼합하였다. 이후 조성물의 점도를 조절하기 위하여 PGMEA 용매를 추가하여 30 중량%의

농도로 맞추었다. 여기에 양이온 광개시제인 THS(triarylsulfonium hexafluoroantimonate salt, mixed)를 LPESQ와 LPEFSQ의 총 질량 대비 4 중량%를 첨가하여 투명 하드코팅막 제조용 조성물을 제조하였다.

[0234] 준비된 코팅 조성물을 PET 필름 위에 바코팅 방법으로 도포하였다. 코팅된 PET 필름은 상온에서 30분간 건조한 후, 60℃의 진공 오븐에서 30분간 건조하였다. 이후, 자외선 조사기(10.26 J/cm^2)로 45초 동안 조사하고 150℃의 오븐에서 1시간 동안 열처리하여 하드코팅막이 형성된 필름을 제조하였다.

[0236] 사용된 LPESQ, LPEFSQ의 종류 및 LPESQ, LPEFSQ의 혼합 중량비를 달리한 실시예 1 내지 19의 구체적인 제조 조건을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	LPEFSQ 종류	LPESQ/LPEFSQ 혼합비 (wt/wt)	코팅 조성물내의 HFMS 단위 (mol%)	코팅두께 (μm)
실시예 1	LPEFSQ-5	97.8/2.2	0.1	22.6
실시예 2	LPEFSQ-5	91.2/8.8	0.4	23.8
실시예 3	LPEFSQ-5	84.7/15.3	0.7	23.8
실시예 4	LPEFSQ-5	78.3/21.7	1.0	26.2
실시예 5	LPEFSQ-10	98.8/1.2	0.1	21.4
실시예 6	LPEFSQ-10	95.3/4.7	0.4	23.6
실시예 7	LPEFSQ-10	91.8/8.2	0.7	21.4
실시예 8	LPEFSQ-15	99.2/0.8	0.1	20.8
실시예 9	LPEFSQ-15	96.7/3.3	0.4	20.2
실시예 10	LPEFSQ-15	94.3/5.7	0.7	19.8
실시예 11	LPEFSQ-20	99.4/0.6	0.1	19.6
실시예 12	LPEFSQ-20	97.5/2.5	0.4	21.8
실시예 13	LPEFSQ-20	95.7/4.3	0.7	21.4
실시예 14	LPEFSQ-25	99.5/0.5	0.1	20.6
실시예 15	LPEFSQ-25	97.9/2.1	0.4	27.2
실시예 16	LPEFSQ-25	96.3/3.7	0.7	20.4
실시예 17	LPEFSQ-30	99.5/0.5	0.1	21.8
실시예 18	LPEFSQ-30	98.0/2.0	0.4	25.8
실시예 19	LPEFSQ-30	96.6/3.4	0.7	21.0

[0240] <비교예 1> PET 필름

[0241] 고투명 PET(Polyethylene Terephthalate) 필름을 준비하였다.

[0243] <비교예 2> LPESQ 코팅막이 형성된 PET 필름

- [0244] 상기 제조예 1에서 합성된 LPESQ를 프로필렌글리콜 모노메틸에틸아세테이트(PGMEA) 용매에 30중량%로 녹인 뒤, 양이온 광개시제인 THS(triarylsulfonium hexafluoroantimonate salt, mixed)를 LPESQ 기준 4 중량%로 첨가하여 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0245] 준비된 코팅 조성물을 PET 필름 위에 바코팅 방법으로 도포하였다. 코팅된 PET 필름은 상온에서 30분간 건조한 후, 60℃의 진공 오븐에서 30분간 건조하였다. 이후, 자외선 조사기(10.26 J/cm²)로 45초 동안 조사하고 150℃의 오븐에서 1시간 동안 열처리하여 LPESQ 코팅막이 형성된 필름을 제조하였다.
- [0247] <비교예 3-8> LPEFSQ 코팅막이 형성된 PET 필름
- [0248] 상기 제조예 2-1 내지 2-6에서 합성된 LPEFSQ를 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 LPEFSQ 코팅막이 형성된 필름을 제조하였다.
- [0251] 상기 비교예 1 내지 8 및 실시예 1 내지 19를 대상으로 하기 실험예 1 내지 5의 실험을 수행하였다.
- [0253] <실험예 1> 연필경도 평가
- [0254] 수동식 연필 경도 측정기에 ASTM D3363에 따라 경도별 연필(Mitsubishi社)을 45° 각도로 끼우고, 1Kg 하중을 가하면서 필름을 30mm씩 5회 긁은 후, 육안으로 관찰하였을 때 흠집이 없는 가장 높은 경도를 확인하여 연필경도로 하였다. 그 결과를 표 3 및 표 4에 나타내었다.
- [0256] <실험예 2> 발수성 및 발유성 평가
- [0257] 상온에서 필름 또는 코팅된 필름 표면에 물 또는 헥사데칸을 적하한 후, 표면과 이루는 접촉각을 ICMeasure 1.2 프로그램을 이용하여 측정하였다. 접촉각은 같은 시료에 임의의 위치에서 5번을 측정한 뒤, 그 평균치를 사용하였다. 그 결과를 도 3 및 표 3과 표 4에 나타내었다.
- [0259] <실험예 3> 내굴곡성 평가
- [0260] 필름 또는 코팅된 필름(3cm x 10cm x 120μm, PET 필름 두께: ~100μm, 코팅막 두께: ~20μm)을 만드렐 벤딩 테스트기(cylindrical mandrel bending tester)에 감아 5초 이상 유지한 후, 만드렐 벤딩 테스트기를 풀었을 때 하드코팅막에 크랙이 발생하는지 여부를 육안으로 평가하였다. 만드렐 벤딩 테스트기의 원통 반지름이 최대인 때부터 시작하여 점차적으로 원통의 직경을 감소시켜 측정하였으며, 크랙이 발생하지 않는 원통의 최소 반지름을 굴곡반경으로 결정하였다. 굴곡반경은 압축방향(in-folding 방향)과 인장방향(out-folding 방향)에 대하여 평가하였다. 그 결과를 하기 표 3 및 표 4에 나타내었다.
- [0262] <실험예 4> 광투과도 평가
- [0263] UV-Vis 분광 광도계(Thermo scientific 社, Evolution201)를 사용하여 코팅된 필름의 300nm에서 800nm 영역 가시광선 광투과도를 측정하였고, 그 결과를 도 3에 도시하였다. 450 nm 파장의 가시광선에 대한 투과도 값을 표 3 및 표 4에 나타내었다.
- [0265] <실험예 5> 투명성 평가
- [0266] 코팅된 필름을 육안상 봤을 때, 백탁현상이 일어나는 정도에 따라 투명성을 구분 평가하였다. 그 결과를 표 3 및 표 4에 나타내었다.

- [0267] 0 : 백탁현상 없이 육안으로 투명하게 보임
- [0268] △: 육안상으로 코팅은 투명하나, 미세하게 백탁현상이 보임
- [0269] X: 백탁현상 등의 이유로 코팅이 불투명함
- [0271] 상기 실험예 1 내지 5의 결과를 하기 표 3 및 표 4에 나타내었다.

표 3

	코팅 조성물	물 접촉각(°)	헥사데칸 접촉각(°)	연필 경도	굴곡반경 (mm)		광 투과율 (450 nm)	투명성
					압축 방향	인장 방향		
비교예 1	-	71.5	0	F	-	-	79.2	O
비교예 2	LPESQ	81.8	9.2	4H	1	3	80.7	O
비교예 3	LPEFSQ-5	95.6	42.3	4H	1	8	80.4	O
비교예 4	LPEFSQ-10	101.3	52.4	3H	1	10	80.6	O
비교예 5	LPEFSQ-15	101.9	58.0	3H	1	10	79.9	O
비교예 6	LPEFSQ-20	102.3	58.8	3H	1	10	80.4	O
비교예 7	LPEFSQ-25	102.6	57.9	3H	1	10	80.0	O
비교예 8	LPEFSQ-30	102.9	57.2	3H	1	16	60.3	△

[0273]

표 4

구분	물 접촉각(°)	헥사데칸 접촉각(°)	연필 경도	굴곡반경 (mm)		광 투과율 (450nm)	투명성
				압축 방향	인장 방향		
실시예 1	90.2	32.2	4H	1	3	80.4	○
실시예 2	99.1	40.1	4H	1	3	77.4	○
실시예 3	101.1	41.4	4H	1	3	75.4	○
실시예 4	102.1	41.9	4H	1	3	71.5	△
실시예 5	101.6	41.9	4H	1	3	79.6	○
실시예 6	102.2	46.3	4H	1	3	64.5	△
실시예 7	102.1	47.1	4H	1	3	62.7	△
실시예 8	99.7	52.9	4H	1	3	76.4	○
실시예 9	101.6	53.7	4H	1	3	67.8	△
실시예 10	103.2	55.1	4H	1	3	59.4	△
실시예 11	100.7	54.7	4H	1	3	76.9	○
실시예 12	103.3	56.3	4H	1	3	66.2	△
실시예 13	104.5	58.8	4H	1	3	61.9	△
실시예 14	102.4	50.2	4H	1	3	76.3	○
실시예 15	101.8	53.6	4H	1	4	71.8	△
실시예 16	102.7	53.3	4H	1	4	64.9	△
실시예 17	102.0	53.7	4H	1	4	78.2	○
실시예 18	102.2	52.8	4H	1	5	73.4	△
실시예 19	103.1	55.4	4H	1	6	69.8	△

[0275]

[0277] 상기 표 3을 참조하면, LPESQ 코팅막을 형성한 경우(비교예 1), 우수한 발수성 및 발유성은 나타나지 않지만 표면 경도가 4H로 개선되었다. 또한, 불소 함유 LPEFSQ 공중합체 코팅막을 형성한 경우(비교예 3 내지 8), 공중합체 내의 불소 함량이 증가함에 따라 발수성, 발유성은 증가하였으나 반면 연필경도와 인장방향 굴곡성은 LPESQ 코팅막을 형성한 경우에 비하여 현저하게 저하되는 것을 확인하였다. 이는 불소 함유량 증가에 따라 가교 가능한 에폭시기가 감소하여 가교밀도가 낮아진 이유로 판단된다. 따라서, 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 LPEFSQ 만을 포함한 하드 코팅막으로는 투명성을 유지하면서 발수성, 경도 등이 함께 개선하기 어려운 것이 확인된다.

[0279] 상기 표 3, 표 4 및 도 2, 도 3을 참조하면, 실시예 1 내지 19에서 확인할 수 있는 것과 같이, LPESQ와 LPEFSQ를 혼합한 코팅 조성물을 이용하여 코팅막을 형성한 경우, 광투과도 및 투명성을 유지하면서 비교예 1 내지 8에 비해 유사하거나 우수한 연필 경도, 발수성, 발유성, 내굴곡성을 갖는 효과 있음을 알 수 있다.

[0280] 도 3을 살펴보면, 고투명 PET 막과 비교하여(비교예 1), 실시예 1, 5, 8, 11, 14, 17의 광투과도는 400 nm 이상에서 약 75% 이상으로 나타나, 코팅되지 않은 비교예 1과 유사한 광투과도를 보이는 것이 확인된다. 즉, 투명성이 유지되는 효과를 알 수 있다.

[0281] 또한, 실시예 1 내지 19의 결과에 따르면, LPESQ를 포함하여 연필경도가 F에서 4H로 증가하고 여기에 LPEFSQ를

전체 폴리실세스퀴옥산에 대해 0.5 내지 20 중량부로 첨가한 경우, 연필경도가 4H로 유지되는 것을 확인하였다.

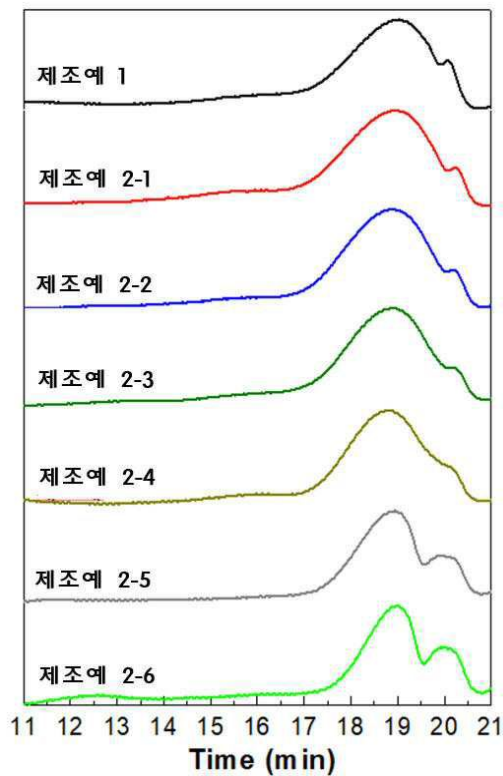
[0282] 특히, 실시예 2 및 3은 각각 비교예 1 및 3에 비해 투명성이 유지된 동시에 발수성이 우수하게 개선된 효과 있음을 확인하였다. 또한, 실시예 5는 비교예 1 및 4에 비해 투명성이 유지되고 발수성이 향상된 효과를 확인하였다.

[0283] 즉, 본 발명은 가교 가능한 관능기 및 불소 함유 폴리실세스퀴옥산을 전체 폴리실세스퀴옥산에 대하여 0.3 내지 25 중량부 보다 바람직하게는 0.5 내지 20 중량부로 첨가함으로써, 광투과도, 투명성 및 경도를 유지하면서 동시에 우수한 발유성 및 발수성을 갖는 효과 있음이 확인된다.

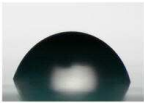
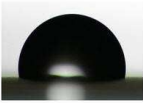
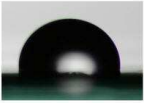
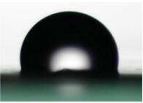
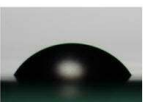
[0285] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2

	비교예 1	실시예 3	실시예 9	실시예 17
물				
헥사데칸				

도면3

