



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0081820
(43) 공개일자 2020년07월08일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09D 4/00</i> (2006.01) <i>B32B 27/08</i> (2006.01)
 <i>B32B 27/28</i> (2006.01) <i>B32B 7/02</i> (2019.01)
 <i>C08G 77/14</i> (2006.01) <i>C09D 183/06</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09D 4/00</i> (2013.01)
 <i>B32B 27/08</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0171728
 (22) 출원일자 2018년12월28일
 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
 코오롱인더스트리 주식회사
 서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)</p> <p>(72) 발명자
 백성훈
 서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동),
 코오롱one&only타워</p> <p>이동희
 서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동),
 코오롱one&only타워
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인천문</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **하드코팅용 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 실록산 수지 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름**

(57) 요약

디스플레이 제품으로 적용되는 고분자 필름의 표면경도를 향상시키는 동시에 휨 현상의 발생은 억제시킬 수 있는 하드코팅용 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 실록산 수지 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름이 개시된다. 상기 하드코팅용 수지 조성물은, 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체; 아크릴기 함유 실란계 단량체; 및 실란계 단량체;를 포함한다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/283 (2013.01)

B32B 7/02 (2019.01)

C08G 77/14 (2013.01)

C09D 183/06 (2013.01)

(72) 발명자

양필혜

서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동),
코오롱one&only타워

안상현

서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동),
코오롱one&only타워

안병준

서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동),
코오롱one&only타워

김향근

서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동),
코오롱one&only타워

명세서

청구범위

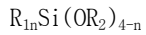
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체;

하기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체; 및

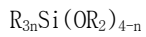
하기 화학식 3으로 표시되는 실란계 단량체;를 포함하는 하드코팅용 수지 조성물.

[화학식1]



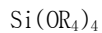
상기 화학식 1에서, R_1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형 탄화수소기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[화학식2]



상기 화학식 2에서, R_3 은 아크릴기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형의 탄화수소기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[화학식3]



상기 화학식 3에서, R_4 는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1 내지 3의 단량체 간 혼합비는 몰비로서 5 내지 95 : 3 내지 75 : 1인 것을 특징으로 하는, 하드코팅용 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체는 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리프로폭시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리프로폭시실란 및 이들 중 2종 이상을 포함한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 하드코팅용 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 아크릴기 함유 실란계 단량체는 3-메타아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-메타아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리프로폭시실란 및 이들 중 2종 이상을 포함한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 하드코팅용 수지 조성물.

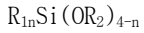
청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 3의 실란계 단량체는 테트라에틸 오르쏘실리케이트(TEOS), 테트라메틸 오르쏘실리케이트(TMOS), 테트라프로필 오르쏘실리케이트(TPOS), 테트라부틸 오르쏘실리케이트(TBOS) 및 이들 중 2종 이상을 포함한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 하드코팅용 수지 조성물.

청구항 6

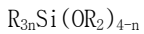
하기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체;
 하기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체; 및
 하기 화학식 3으로 표시되는 실란계 단량체;가 중합된 실록산 수지.

[화학식1]



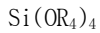
상기 화학식 1에서, R_1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형 탄화수소기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[화학식2]



상기 화학식 2에서, R_3 은 아크릴기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형의 탄화수소기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[화학식3]



상기 화학식 3에서, R_4 는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 실록산 수지는 산 촉매, 염기 촉매, 이온교환수지 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 촉매의 존재 하에서 제조되는 것을 특징으로 하는, 실록산 수지.

청구항 8

고분자 필름; 및

상기 고분자 필름의 표면에 위치하며, 청구항 6의 실록산 수지가 경화된 고경도 수지 코팅층;을 포함하는 하드코팅 필름.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 하드코팅 필름의 휨(Cur1) 값은 5 mm 이하인 것을 특징으로 하는, 하드코팅 필름.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 하드코팅 필름을 25 °C의 온도 및 50 %의 상대습도 조건 하에서 24 시간 방치한 후의 휨 값은 -5 내지 +5 mm인 것을 특징으로 하는, 하드코팅 필름.

청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 하드코팅 필름을 60 °C의 온도 및 93 %의 상대습도 조건 하에서 24 시간 방치한 후의 휨 값은 -5 내지 +5 mm인 것을 특징으로 하는, 하드코팅 필름.

청구항 12

청구항 8에 있어서, 상기 고분자 필름은 폴리이미드 필름, 폴리에틸렌설포네이트 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리메틸메타크릴레이트 필름 및 설린(Surlyn) 필름으로 이루어진 균으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 하드코팅 필름.

청구항 13

청구항 8에 있어서, 상기 고경도 수지 코팅층의 두께는 0.1 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는, 하드코팅 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하드코팅용 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 실록산 수지 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 디스플레이 제품으로 적용되는 고분자 필름의 표면경도를 향상시키는 동시에 휨 현상의 발생을 억제시킬 수 있는 하드코팅용 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 실록산 수지 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명 고분자 필름은 광학 및 투명 디스플레이 산업의 핵심 소재로 활용되고 있으며, 특히 우수한 경량성 및 가공용이성으로 인하여 디스플레이 산업에서 유리를 대체하여 적용되고 있다. 하지만, 투명 고분자 필름은 유리에 비하여 표면 경도가 낮아 내마모성이 좋지 않은 문제점을 가지고 있으며, 따라서, 고분자 필름의 표면 경도를 향상시키기 위한 고경도 코팅 기술이 중요한 이슈가 되고 있다. 이와 같은 고경도 코팅에 사용되는 재료로는, 크게 유기, 무기, 유/무기 복합재료로 분류된다. 이 중 유기재료는 유기물의 특성인 유연성 및 성형성을 가지는 장점이 있지만 표면경도가 낮다는 단점을 가지고 있으며, 이와 반대로, 무기재료는 높은 표면경도와 투명성의 장점을 가지고 있지만, 유연성 및 성형성이 부족한 단점을 가지고 있다. 이에, 두 가지 재료의 장점을 모두 취하고자 적용 중인 유/무기 복합재료는 현재 많은 각광을 받고 있고, 또한 연구가 진행되고 있지만, 아직 두 가지 재료의 장점을 모두 구현해 내기에는 미흡한 실정이다.

[0003] 예를 들어, 상기와 같은 유/무기 복합재료 중 하나인 광경화형 코팅제는, 짧은 시간 내 상온 경화가 가능하여 각종 플라스틱 제품들의 표면보호 코팅제로 사용되고 있으나, 고경도를 구현할수록 높은 수축성으로 인해 경화 직후의 쉐(Curl) 현상이 심하고, 제작된 이후에도 쉐의 경시 변동이 심해지는 문제점들을 가지고 있는 등, 아직 까지 필름과의 부착력 및 경도가 우수하고 쉐 현상이 발생하지 않는 유/무기 복합재료를 이용한 코팅제를 구현해 내지 못하고 있다.

[0004] 추가적으로, 종래기술 중 대한민국 특허등록 제10-1464550호는 실록산 수지를 포함하는 하드코팅 수지 조성물, 이를 이용한 실록산 하드코팅 경화물의 제조 방법 및 실록산 하드코팅 경화물을 포함하는 광학필름을 개시하고 있고, 발명의 취지에 부합하도록 어느 정도 높은 경도를 가지고 있으나, 이 경우, 단일 단량체와 양이온 개시제의 사용으로 인하여 내후성이 문제가 될 수 있으며, 쉐 현상 또한 발생할 수 있다. 이와 같은 쉐 현상(또는, 휨 현상)은 대량생산의 롤투롤(Roll to Roll) 공정 진행에 큰 단점으로 작용할 수 있으며, 향후 완제품의 내구성에 문제를 일으킬 수 있다.

[0005] 즉, 이와 같이 표면경도를 증가시킬 목적으로 유/무기 코팅제를 사용하게 되면, 코팅층의 수축성으로 인하여 쉐 및 크랙 현상이 발생할 수 있으며, 종국에는 접착성 감소로 인하여 코팅층이 떨어져 나가는 박리 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 고분자 필름의 보다 광범위한 활용을 위하여, 쉐 및 크랙 현상을 유발하지 않는 동시에 가공용이성 등을 가지는 고경도 코팅 재료의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 디스플레이 제품으로 적용되는 고분자 필름의 표면경도를 향상시키는 동시에 휨 현상의 발생을 억제시킬 수 있는 하드코팅용 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 실록산 수지 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체; 하기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 실란계 단량체;를 포함하는 하드코팅용 수지 조성물을 제공한다.

[0008] [화학식1]

[0009] $R_{1n}Si(OR_2)_{4-n}$

[0010] 상기 화학식 1에서, R₁은 지환식 에폭시기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형 탄화수소기이고, R₂는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0011] [화학식2]

[0012] $R_3Si(OR_2)_{4-n}$

[0013] 상기 화학식 2에서, R₃은 아크릴기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형의 탄화수소기이고, R₂는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0014] [화학식3]

[0015] $Si(OR_4)_4$

[0016] 상기 화학식 3에서, R₄는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0017] 또한, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체; 하기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 실란계 단량체;가 중합된 실록산 수지를 제공한다.

[0018] [화학식1]

[0019] $R_1Si(OR_2)_{4-n}$

[0020] 상기 화학식 1에서, R₁은 지환식 에폭시기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형 탄화수소기이고, R₂는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0021] [화학식2]

[0022] $R_3Si(OR_2)_{4-n}$

[0023] 상기 화학식 2에서, R₃은 아크릴기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형의 탄화수소기이고, R₂는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0024] [화학식3]

[0025] $Si(OR_4)_4$

[0026] 상기 화학식 3에서, R₄는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0027] 또한, 본 발명은, 고분자 필름; 및 상기 고분자 필름의 표면에 위치하며, 상기 실록산 수지가 경화된 고경도 수지 코팅층;을 포함하는 하드코팅 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 하드코팅용 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 실록산 수지 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름은, 디스플레이 제품으로 적용되는 고분자 필름의 표면경도를 향상시키는 동시에 휨 현상의 발생을 억제시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명에 따른 하드코팅용 수지 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체, 하기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체 및 하기 화학식 3으로 표시되는 실란계 단량체를 포함한다.

[0031] [화학식1]

- [0032] $R_{1n}Si(OR_2)_{4-n}$
- [0033] 상기 화학식 1에서, R_1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형 탄화수소기 (바람직하게는 알킬렌기)이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [0034] [화학식2]
- [0035] $R_{3n}Si(OR_2)_{4-n}$
- [0036] 상기 화학식 2에서, R_3 은 아크릴기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형의 탄화수소기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [0037] [화학식3]
- [0038] $Si(OR_4)_4$
- [0039] 상기 화학식 3에서, R_4 는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- [0040] 본 발명은, 전술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체, 상기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체 및 상기 화학식 3으로 표시되는 TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 등의 실란계 단량체를 포함하는 하드코팅용 수지 조성물을 제공하며, 이들의 화학결합(중합)으로 형성되는 올리고 실록산의 경화물을 코팅층으로 포함한다(또는, 적용한) 하드코팅 필름 또한 제공한다. 즉, 상기와 같은 조성의 단량체(모노머)들을 이용하여 축합중합반응을 거쳐 치밀하게 가교된 실록산 수지를 고분자 필름의 코팅층으로 적용하게 되면, 필름의 표면경도가 향상됨은 물론, 기존에 문제점으로 지적되던 휨 현상의 발생까지 억제할 수 있으며, 따라서, 본 발명은 당업계에서 현 시점까지도 해결하지 못하고 있는 문제점을 해소한 획기적인 발명이라 할 수 있다.
- [0041] 먼저, 상기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체에 대하여 설명한다. 상기 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체로는 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리프로폭시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리프로폭시실란 및 이들 중 2종 이상을 포함한 혼합물을 예로 들 수 있다.
- [0042] 다음으로, 상기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체에 대하여 설명한다. 상기 아크릴기 함유 실란계 단량체로는 3-메타아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-메타아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리프로폭시실란 및 이들 중 2종 이상을 포함한 혼합물을 예로 들 수 있다.
- [0043] 이와 같이, 상기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체 또는 알콕시 실란은, 예를 들어, 하기 구조식 1과 같은 실란의 T 구조를 가지는 것으로서, 실란의 중합 작용기를 포함하지 않는 구조를 이루고 있어, 분자간 공간이 확보되어 Q 구조에 비하여 보다 우수한 유연성 및 컬 특성을 구현할 수 있다.
- [0044] [구조식 1]
- $$\begin{array}{c}
 R_3 \\
 | \\
 R_2O - Si - OR_2 \\
 | \\
 OR_2
 \end{array}$$
- [0045]
- [0046] 마지막으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 실란계 단량체에 대하여 설명한다. 상기 화학식 3의 실란계 단량체로는 테트라에틸 오르쏘실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS), 테트라메틸 오르쏘실리케이트(Tetramethyl orthosilicate, TMOS), 테트라프로필 오르쏘실리케이트(Tetramethyl orthosilicate, TPOS), 테트라부틸 오르쏘실리케이트(Tetrabutyl orthosilicate, TBOS) 및 이들 중 2종 이상을 포함한 혼합물을 예로 들 수 있다.

- [0047] 이상과 같은 화학식 1 내지 3의 단량체 간 혼합비는 몰비로서 5 내지 95 : 3 내지 75 : 1이며, 이때 상기 화학식 1 내지 3의 단량체 간 혼합비가 상기 범위를 벗어날 경우, 경화물의 경도가 약화되거나 고분자 필름의 표면에 코팅층으로 적용 시 휨 현상이 발생할 우려가 있다.
- [0048] 한편, 본 발명에 따른 하드코팅용 수지 조성물(또는, 실록산 수지)은, 상기 화학식 1 내지 3의 단량체 간 중합을 위하여 반응 개시제를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 개시제로는 오니움염, 유기금속염 등의 광중합 개시제와 라디칼 개시제를 예로 들 수 있고, 상기 광중합 개시제와 라디칼 개시제를 동시에 사용할 수도 있다. 상기 개시제의 첨가량은 특별히 제한되지 않으나, 상기 하드코팅용 수지 조성물의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명의 하드코팅용 수지 조성물은, 점도를 제어하여 가공성을 더욱 용이하게 함과 동시에, 경화를 통하여 형성되는 코팅막의 두께를 조절하기 위한 목적으로 유기용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기용매로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤 및 사이클로헥산 등의 케톤계 화합물, 메틸셀로솔브 및 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브계 화합물, 에틸에테르 및 디옥산 등의 에테르계 화합물, 이소부틸알코올, 이소프로필알코올, 부탄올 및 메탄올 등의 알코올계 화합물, 디클로로메탄, 클로로포름 및 트리클로로에틸렌 등의 할로젠화 탄화수소 화합물, 노르말헥산, 벤젠 및 톨루엔 등의 탄화수소 화합물 및 이들 중 2종 이상을 포함한 혼합물을 예시할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 그밖에, 상기 유기용매의 첨가량에는 특별한 제한이 없다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 하드코팅용 수지 조성물은, 필요에 따라, 중합반응으로부터 기인하는 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제 및 레벨링제(또는, 코팅조제) 중 어느 하나 이상을 더 포함할 수 있으며, 이때 그 첨가량에는 특별한 제한이 없다.
- [0051] 다음으로, 지금까지 전술한 하드코팅용 수지 조성물을 이용하여 제조되는 실록산 수지에 대하여 설명한다. 상기 실록산 수지는, 하기 화학식 1로 표시되는 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체, 하기 화학식 2로 표시되는 아크릴기 함유 실란계 단량체 및 하기 화학식 3으로 표시되는 실란계 단량체가 중합된 것으로서, 상기 실록산 수지는 촉매의 존재 하에서 제조될 수 있다.
- [0052] [화학식1]
- [0053] $R_{1n}Si(OR_2)_{4-n}$
- [0054] 상기 화학식 1에서, R_1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형 탄화수소기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [0055] [화학식2]
- [0056] $R_{3m}Si(OR_2)_{4-n}$
- [0057] 상기 화학식 2에서, R_3 은 아크릴기를 포함하는 탄소수 1 내지 3의 선형, 분지형 또는 지환형의 탄화수소기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [0058] [화학식3]
- [0059] $Si(OR_4)_4$
- [0060] 상기 화학식 3에서, R_4 는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- [0061] 즉, 전술한 하드코팅용 수지 조성물은, 축합중합반응을 통하여 지환식 에폭시, 아크릴, 실란의 'Q' 구조를 포함하는 실록산 수지로 광경화가 가능하며, 이로 인하여 가공용이성이 뛰어나다는 장점을 가진다. 축합중합반응에 의해 합성된 상기 실록산 수지는, 반응 시 이용되는 단량체들에 의해 점도와 경화 속도를 조절할 수 있으며, 이를 통하여 용도에 맞는 최적의 수지를 제공할 수 있는 것이다. 즉, 본 발명의 실록산 수지는, 수산화기의 존재 하에 유기물을 포함한 알콕시 실란과 TEOS 등의 화학식 3으로 표시되는 물질 간의 가수분해와 축합반응을 이용하는 것으로서, 이를 통하여, 뛰어난 가공용이성과 실록산 분자 내 가교로 인한 높은 표면경도 및 투명성을 가지게 되는 것이다.
- [0062] 상기 가수분해와 축합반응은 상온에서 진행될 수 있는 등 그 공정 조건에는 특별한 제한이 없으나, 반응을 촉진시키기 위하여 50 내지 80 °C에서 1 내지 12 시간 동안 교반을 통하여 수행되는 것이 바람직하다. 상기 가수분

해 및 축합반응에 관여하는 촉매로는 수산화나트륨의 사용이 바람직할 수 있으나, 염산, 아세트산, 불화수소, 질산, 황산 및 요오드산 등의 산 촉매, 암모니아, 수산화칼륨, 수산화바륨 및 이미다졸 등의 염기 촉매, 앰버라이트(Amberite) 등의 이온교환수지 및 이들 중 2종 이상의 혼합물도 사용이 가능하다. 이와 같은 촉매의 사용 함량에는 특별한 제한이 없으나, 상기 하드코팅용 수지 조성물의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 1 중량부의 함량으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 아울러, 상기 가수분해와 축합반응 시에는 부산물로서 물 또는 알코올이 생성되는데, 이를 제거함으로써 역반응을 줄여 정반응을 보다 빠르게 진행할 수 있으며, 이를 통한 반응속도의 조절이 가능하다. 한편, 상기 부산물은 반응 종료 후 감압하며 열을 가함으로써 제거할 수도 있다.

[0063] 다음으로, 상기 실록산 수지의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름에 대하여 설명한다. 상기 하드코팅 필름은, 고분자 필름 및 상기 고분자 필름의 표면에 위치하며, 상기 실록산 수지가 경화된 고경도 수지 코팅층을 포함한다.

[0064] 이와 같은 하드코팅 필름의 휨(Curl) 값은 5 mm 이하인 것을 특징으로 하며, 일 예로서, 상기 하드코팅 필름을 25 °C의 온도 및 50 %의 상대습도 조건 하에서 24 시간 방치한 후의 휨 값은 -5 내지 +5 mm, 바람직하게는 -2 내지 +4 mm, 더욱 바람직하게는 -2 내지 +2 mm일 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 하드코팅 필름을 60 °C의 온도 및 93 %의 상대습도 조건 하에서 24 시간 방치한 후의 휨 값은 -5 내지 +5 mm, 바람직하게는 -3 내지 +4 mm, 더욱 바람직하게는 -2 내지 +2 mm일 수 있다.

[0065] 상기 고분자 필름으로는 폴리이미드(PI) 필름, 폴리에틸렌설폰네이트(PES) 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리카보네이트(PC) 필름, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 필름 및 설린(Surlyn, 미국 BFGoodrich사 제조) 필름 등을 예시할 수 있고, 이 중 본 발명의 고경도성과 고굴곡성의 특징을 갖는 하드코팅용 수지 조성물의 물성을 발현할 수 있는 높은 기계적 성질을 고려하여 폴리이미드 필름을 적용하는 것이 바람직하나, 광학 및 투명 디스플레이의 유리(glass)를 대체할 수 있고, 상기 하드코팅용 수지 조성물의 경화물이 표면에 코팅될 수 있는 것이라면 특별한 제한이 없을 수 있다. 한편, 상기 고분자 필름의 두께는, 광학 및 투명 디스플레이의 유리를 대체할 수 있을 정도이면 무방하며, 따라서 그 두께에는 특별한 제한이 없다. 그밖에, 본 명세서에 있어서 '필름'이란 용어는 어디까지나 편의를 위하여 통칭한 것으로서, 두께의 차이 등에 따라 구분될 수 있는 '시트' 또한 '필름'의 범주 내에 있음을 일러둔다.

[0066] 상기 고경도 수지 코팅층은, 전술한 하드코팅용 수지 조성물의 중합체가 경화된 것으로서, 그 두께는 0.1 내지 100 μm, 바람직하게는 1 내지 20 μm, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 μm이다. 만일, 상기 고경도 수지 코팅층의 두께가 0.1 μm 미만인 경우, 코팅층이 과도하게 얇아 경도가 저하되는 등 필름이나 시트의 표면에 고경도 수지 코팅층을 형성시킴으로써 얻을 수 있는 이점이 없을 수 있고, 상기 고경도 수지 코팅층의 두께가 100 μm를 초과하는 경우에는, 코팅층이 과도하게 두꺼워 오히려 고분자 필름의 역할을 저해할 우려가 있다.

[0067] 그밖에, 상기 실록산 수지의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드코팅 필름의 제조방법에 대하여 설명하면, 상기 하드코팅 필름의 제조방법은, a) 촉매의 존재 하에서 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 실란계 단량체를 교반시킨 후 필터링하여 실록산 수지를 제조하는 단계 및 b) 고분자 필름의 표면에 상기 제조된 실록산 수지 및 광개시제를 코팅시킨 후 광 조사 및/또는 가열하여 고경도 수지 코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0068] 즉, 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 실란계 단량체를 포함하는 실록산 수지 조성물을 이용하여 코팅, 성형(캐스팅, 몰딩 등) 후 광중합 또는 열중합을 거침으로써 고경도 수지 코팅층을 제조할 수 있다. 상기 광중합의 경우, 광 조사 전 열처리를 통해 균일한 표면을 얻을 수 있으며, 이때 40 내지 300 °C 이하의 온도에서 수행될 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 조사 광량 또한 50 내지 20,000 mJ/cm²일 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[0069] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0070] [실시예 1] 하드코팅 필름의 제조

[0071] 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체인 KBM-303(Shinetsu사), 아크릴기 함유 실란계 단량체인 KBM-503(Shinetsu사), TEOS(Sigma-Aldrich사) 및 물(H₂O)을 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol : 151 mmol의 비율로 혼합하여 500 mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1 g을 촉매로 첨가하여 60 °C에서 5 시간 동안 교반하였으며, 교반물을

0.45 μm 테프론 필터로 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 이어서, 50 μm 두께의 폴리이미드 필름(CPI®, 코오롱 인더스트리사) 표면에, 상기 제조된 실록산 수지와 광개시제(IRGACURE 250(BASF사) 및 IRGACURE 127(BASF사)를 중량비로서 95 : 4의 비율로 혼합한 것으로, 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가)를 바 코팅하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 10 분간 건조시킨 후, 315 nm 파장의 자외선 램프에 30 초간 노출시켜, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 고경도 수지 코팅층이 형성된 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0072] [실시예 2] 하드코팅 필름의 제조

[0073] KBM-303, KBM-503 및 TEOS의 혼합 물비를 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol에서 80 mmol : 19 mmol : 1 mmol로 변경하고, 광개시제인 IRGACURE 250과 IRGACURE 127의 혼합비를 95 : 4에서 80 : 19로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 고경도 수지 코팅층이 형성된 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0074] [실시예 3] 하드코팅 필름의 제조

[0075] KBM-303, KBM-503 및 TEOS의 혼합 물비를 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol에서 50 mmol : 49 mmol : 1 mmol로 변경하고, 광개시제인 IRGACURE 250과 IRGACURE 127의 혼합비를 95 : 4에서 50 : 49로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 고경도 수지 코팅층이 형성된 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0076] [실시예 4] 하드코팅 필름의 제조

[0077] KBM-303, KBM-503 및 TEOS의 혼합 물비를 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol에서 30 mmol : 69 mmol : 1 mmol로 변경하고, 광개시제인 IRGACURE 250과 IRGACURE 127의 혼합비를 95 : 4에서 30 : 69로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 고경도 수지 코팅층이 형성된 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0078] [실시예 5] 하드코팅 필름의 제조

[0079] KBM-303, KBM-503, TEOS 및 물의 혼합 물비를 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol : 151 mmol에서 75 mmol : 20 mmol : 5 mmol : 153 mmol로 변경하고, 광개시제인 IRGACURE 250과 IRGACURE 127의 혼합비를 95 : 4에서 30 : 69로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 고경도 수지 코팅층이 형성된 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0080] [실시예 6] 하드코팅 필름의 제조

[0081] KBM-303, KBM-503, TEOS 및 물의 혼합 물비를 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol : 151 mmol에서 70 mmol : 20 mmol : 10 mmol : 155 mmol로 변경하고, 광개시제인 IRGACURE 250과 IRGACURE 127의 혼합비를 95 : 4에서 30 : 69로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 고경도 수지 코팅층이 형성된 하드코팅 필름을 제조하였다.

[0082] [비교예 1] 코팅 필름의 제조

[0083] 아크릴기 함유 실란계 단량체인 KBM-503을 배제하고, KBM-303 및 TEOS의 혼합 물비를 99 mmol : 1 mmol로 하였으며, 광개시제로 IRGACURE 250 1종만을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 수지 코팅층이 형성된 코팅 필름을 제조하였다.

[0084] [비교예 2] 코팅 필름의 제조

[0085] KBM-303, KBM-503 및 TEOS의 혼합 물비를 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol에서 97 mmol : 2 mmol : 1 mmol로 변경하였으며, 광개시제로 IRGACURE 250 1종만을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 수지 코팅층이 형성된 코팅 필름을 제조하였다.

[0086] [비교예 3] 코팅 필름의 제조

[0087] KBM-303, KBM-503 및 TEOS의 혼합 물비를 95 mmol : 4 mmol : 1 mmol에서 19 mmol : 80 mmol : 1 mmol로 변경하였으며, 광개시제로 IRGACURE 250 1종만을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 수지 코팅층이 형성된 코팅 필름을 제조하였다.

[0088] [비교예 4] 코팅 필름의 제조

[0089] 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체인 KBM-303을 배제하고, KBM-503 및 TEOS의 혼합 몰비를 99 mmol : 1 mmol로 하였으며, 광개시제로 IRGACURE 127 1종만을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 폴리이미드 필름의 표면에 10 μm 두께의 수지 코팅층이 형성된 코팅 필름을 제조하였다.

[0090] [시험예 1] 코팅 필름의 물성 평가 - A. 컬(curl) 현상의 발생 정도 확인

[0091] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4로부터 제조된 코팅 필름의 컬 현상(휨 현상) 발생 여부를 확인하기 위하여, 가로 길이와 세로 길이가 각각 10 cm × 10 cm인 각각의 코팅 필름 시편을 바닥면을 기준으로 각 모서리의 최대 높이를 기준으로 측정하였고, 코팅면 방향으로의 Curl은 양의 값, 기재필름 면 방향으로의 Curl은 음의 값으로 표기하였다. Curl 측정은 25 °C, 상대습도 50 % 조건 하에서 24시간 방치한 후 1회 실시하였고, 60 °C, 상대습도 93 % 조건 하에서 24 시간 방치한 후 추가로 1회 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	수지 코팅층 내 성분 몰비			Curl(mm)		연필경도	내스크래치성
	화학식 1 단량체	화학식 2 단량체	화학식 3 단량체	25°C/50%, 24hr 방치	60°C/93%, 24hr 방치		
실시예1	95	4	1	-2	-5	4H	0.K
실시예2	80	19	1	0	-2	4H	0.K
실시예3	50	49	1	+2	+4	4H	0.K
실시예4	30	69	1	+4	+5	4H	0.K
실시예5	75	20	5	0	-2	4H	0.K
실시예6	70	20	10	0	-3	4H	0.K
비교예1	99	0	1	-10	-17	4H	0.K
비교예2	97	2	1	-7	-14	4H	0.K
비교예3	19	80	1	+6	+6	4H	N.G
비교예4	0	99	1	+10	+10	3H	N.G

[0092]

[0093] 상기와 같이 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4로부터 제조된 코팅 필름의 컬(curl) 값을 측정한 결과, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 코팅 필름에서는 컬 현상이 발생하지 않거나 발생하더라도 필름의 성능을 저해하지 않을 정도로 미약했던 반면, 아크릴기 함유 실란계 단량체를 배제한 비교예 1이나 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체를 배제한 비교예 4는 물론, 본 발명의 수지 코팅층을 구성하는 화학식 1 내지 3의 단량체 간 혼합 몰비(5 내지 95 : 3 내지 75 : 1) 범주를 벗어나는 비교예 2 및 3의 경우에는, 필름의 성능을 저해할 정도로 컬 현상이 매우 크게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

[0094] 특히, 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체는 배제하고 아크릴기 함유 실란계 단량체만을 적용한 비교예 4의 경우, UV 경화 시 경화 수축으로 인하여 코팅면 방향으로의 휨(Curl)이 발생한 반면(즉, 휨 값이 +인 경우가 코팅면 방향으로 휨을 의미한다), 아크릴기 함유 실란계 단량체는 배제하고 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체만을 적용한 비교예 1의 경우에는, UV 경화 시 경화 수축이 발생되나 상온 상습을 포함한 습기에 노출 시 치수 팽창으로 인해 코팅 반대면, 즉 역방향으로의 휨 현상이 발생된다(즉, 휨 값이 -인 경우가 코팅 반대면 방향으로 휨을 의미한다). 따라서, 지환식 에폭시기 함유 실란계 단량체와 아크릴기 함유 실란계 단량체의 비율을 미세하게 조정함으로써, 지환족 에폭시기 함유 실란의 합습에 의한 휨 변동폭은 감소시키는 동시에, 아크릴기 함유 실란계 단량체의 경화 수축은 상쇄하여 휨 값을 5 mm 이하로 제어될 수 있다. 종합하면, 이상의 결과를 통하여, 수지 코팅층에 본 발명의 화학식 1 내지 3에 따른 단량체가 모두 포함되더라도, 그 혼합비가 특정 범주 내에 있어야만 본 발명의 목적 달성이 가능한 것이다.

[0095] [시험예 2] 코팅 필름의 물성 평가 - B. 필름의 표면경도 측정

[0096] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4로부터 제조된 코팅 필름의 표면경도를 확인하기 위하여, 연필경도계(IMOTO사, 일본)를 사용하여 국제표준규격 ASTM D3363에 따라 180 mm/min의 속도로 하중을 1 kgf로 측정하였으며, 그 결과를 상기 표 1에 나타내었다.

[0097] 상기와 같이 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4로부터 제조된 코팅 필름의 표면경도를 측정한 결과, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 코팅 필름 모두 4H 또는 4H에 근접하는 표면경도 값을 나타내었다. 즉, 이와 같은 결과를 통하여, 본 발명의 하드코팅 필름은, 기존의 것과 달리 컬 현

상의 발생을 억제하는 동시에 우수한 표면경도 값까지 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0098] [시험예 3] 코팅 필름의 물성 평가 - C. 필름의 내스크래치성 측정

[0099] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4로부터 제조된 코팅 필름의 내스크래치성 측정을 위하여 스틸 울 (Steel Wool) 마모 테스트 방식을 이용하였고, 구체적으로는, 1 kg 하중으로 #0000 Steel Wool을 10 회 왕복시킨 후 육안으로 스크래치 발생 여부를 확인하여 내스크래치성을 평가하였으며, 그 결과를 상기 표 1에 나타내었다(상기 표 1에 있어서 O.K는 스크래치가 발생하지 않았음을 의미하고, N.G는 스크래치의 발생을 의미한다).

[0100] 상기와 같이 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4로부터 제조된 각 코팅 필름의 내스크래치성을 측정한 결과, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 일부 비교예를 제외한 나머지 실시예 및 비교예에서 제조된 각 코팅 필름 모두 우수한 내스크래치성을 나타내었다. 즉, 이와 같은 결과를 통하여, 본 발명의 하드코팅 필름은, 기존의 것과 달리 킬 현상의 발생을 억제하는 동시에 우수한 내스크래치성까지 가지는 것을 확인할 수 있었다.