

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 3월 7일 (07.03.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/045548 A1

- (51) 국제특허분류: *B32B 7/02* (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/010280
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 4일 (04.09.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0112517 2017년 9월 4일 (04.09.2017) KR
10-2018-0104693 2018년 9월 3일 (03.09.2018) KR
- (71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]; 07793 서울시 강서구 마곡동로 110(마곡동, 코오롱One&Only Tower), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 양필례 (YANG, Pil Rye); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이동희 (LEE, Dong Hee); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 안상현 (AHN, Sang Hyun); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 김항근 (KIM, Hang Geun); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 백성훈 (BACK, Sung Hoon); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 안병준 (AHN, Byung Joon); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인(유한)해담 (HAEDAM IP GROUP); 06132 서울시 강남구 논현로 503, 송촌빌딩 1601호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: HARD COATING FILM HAVING MULTILAYER-STRUCTURE, AND POLYIMIDE FILM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 다층구조를 가지는 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름

AA 고경도층
BB 고굴곡층
CC 투명한 기재

AA ... High hardness layer
BB ... High curvature layer
CC ... Transparent substrate

(57) Abstract: The present invention relates to a hard coating film having a multilayer-structure and, specifically, to a hard coating film having a multilayer-structure, which has a low Vickers hardness (Hv) value while having an excellent scratch resistance together with flexibility.

(57) 요약서: 본 발명은 다층구조를 가지는 하드코팅 필름에 관한 것으로서, 구체적으로는 비커스 경도(Hv) 값이 낮음에도 불구하고, 내스크래치성이 우수하면서 유연성을 가지는 효과를 얻을 수 있는 다층구조를 가지는 하드코팅 필름에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/045548 A1

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 다층구조를 가지는 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 다층구조를 가지는 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 투명 고분자 필름은 광학 및 플렉서블 디스플레이 산업의 핵심소재로 많은 활용이 되고 있으며, 특히 그 경량성 및 가공용이성으로 인해 디스플레이 산업에서 유리를 대체하여 적용되고 있다. 하지만 유리에 비해 낮은 표면 경도를 가지고 있어 내마모성을 단점으로 가지고 있다. 이에 고경도 목적 하드코팅의 연구가 활발히 진행되고 있으나, 고경도 물성을 달성하게 되면 그와 상반되는 물성인 유연성이 하락이 되는 단점이 있다. 이를 위해 고분자 필름의 표면 경도 및 유연성을 만족시키기 위한 고경도 코팅 기술이 중요한 이슈가 되고 있다.
- [3] 하드코팅에 사용되는 재료는 크게 유기, 무기, 유무기 복합재료로 나뉘는데, 유기재료는 유기물의 특성으로 유연성, 성형성을 장점을 가지고 있지만 표면경도가 낮다는 단점을 가지고 있으며, 무기재료는 높은 표면경도와 투명성의 장점을 가지고 있지만, 유연성 및 성형성 측면에서 단점을 가지고 있다.
- [4] 이 두 재료의 장점을 모두 가진 유무기 복합재료는 현재 많은 각광을 받고 있고, 연구가 진행되고 있지만, 아직 두 가지 재료의 장점을 모두 구현하기는 미흡한 실정이다.
- [5] 대한민국 공개특허 제2014-0104175호 및 국제특허 제2013-187699호에서도 표면경도를 향상시키기 위하여 유기 또는 무기 재료를 사용하고 있으나, 유연성 및 성형성에 대한 물성이 만족할 수준으로 이루어지지 않았다.
- [6] 이와 같이 표면경도를 증가시키면 코팅층의 수축성으로 인하여 쉼 및 크랙이 발생할 수 있으며, 이로 인한, 접착성 감소로 코팅층이 떨어져 나가는 박리 현상이 발생할 수 있으며, 유연성 확보를 위하여 경도를 하락시키면 내마모성이 취약해진다.
- [7] 따라서 표면경도를 확보하며, 유연성이 부여되어 있으며, 쉼이 없고, 가공용이성을 갖는 코팅 재료의 개발은 고분자 필름의 보다 광범위한 활용을 위한 필수 기술이 될 것으로 기대된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 이에 본 발명에서는 다층구조를 도입하여 상층구조에서는 고경도의 물성을 만족하고, 하층구조에서는 고굴곡의 물성을 만족시켜 경도, 내스크래치성 및

유연성을 모두 확보하는 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 일 구현예는 기재 상에 고굴곡층 및 고경도층이 상기 기재로부터 순차적으로 적층된 구조를 가지는 하드코팅 필름이고, 상기 고굴곡층은 비커스 경도(Hv) 값이 40 이하이고, 상기 고경도층은 비커스 경도(Hv) 값이 55 이상이며, 상기 고굴곡층 및 고경도층이 순차적으로 적층된 하드코팅 필름은 비커스 경도(Hv) 값이 20 내지 65인 하드코팅 필름을 제공하는 것이다.
- [10] 상기 기재는 투명 폴리이미드 기재인 것을 특징으로 한다.
- [11] 상기 하드코팅 필름은 역 R 값이 2.0 이하인 것을 특징으로 한다.
- [12] 상기 하드코팅 필름은 인장 파단점이 6% 이상인 것을 특징으로 한다.
- [13] 상기 하드코팅 필름은 굴곡성(EIT(Indentation modulus, 탄성계수)/HIT(Indentation Hardness, 소성경도))이 8 이상인 것을 특징으로 한다.
- [14] 상기 하드코팅 필름은 투과도가 90% 이상 및 헤이즈가 1.0% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 고굴곡층은 1 내지 200 μ m의 두께를 가지고, 상기 고경도층은 30 μ m 이하의 두께를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 고굴곡층은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 하기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 중 선택되는 1종 이상의 알콕시실란; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디올을 포함하여 중합시켜 제조된 실록산 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [17] <화학식 1>
- [18] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$
- [19] 상기 화학식 1에서 R¹은 에폭시 또는 아크릴이 치환된 C1~C3의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬렌기이고, R²는 C1~C8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기며, n은 1 내지 3의 정수이다.
- [20] <화학식 2>
- [21] $Si(OR^3)_4$
- [22] 상기 화학식 2에서 R³는 C1~C4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- [23] <화학식 3>
- [24] $HO(CH_2)_nOH$
- [25] 상기 화학식 3에서 n은 1 내지 10의 정수이다.
- [26]
- [27] 상기 고경도층은 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 중 선택되는 1종 이상의 알콕시실란을 포함하여 중합시켜 제조된 실록산 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[28]

[29] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현에는 상술한 하드코팅 필름을 포함하는 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[30]

본 발명에 따른 다층구조를 가지는 하드코팅 필름 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름은 비커스 경도(Hv) 값이 낮음에도 불구하고, 내스크래치성이 우수하면서 유연성을 가지는 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[31]

도 1은 본 발명에 따른 다층구조를 가지는 하드코팅 필름을 개략적으로 도시한 것이다.

[32]

도 2는 인텐터 측정기기를 찍은 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33]

본 발명의 바람직한 일 구현에는 기재 상에 고굴곡층 및 고경도층이 상기 기재로부터 순차적으로 적층된 구조를 가지는 하드코팅 필름이고, 상기 고굴곡층은 비커스 경도(Hv) 값이 40 이하이고, 상기 고경도층은 비커스 경도(Hv) 값이 55 이상이며, 상기 고굴곡층 및 고경도층이 순차적으로 적층된 하드코팅 필름은 비커스 경도(Hv) 값이 20 내지 65인 하드코팅 필름을 제공하는 것이다.

[34]

도 1은 본 발명에 따른 다층구조를 가지는 하드코팅 필름을 개략적으로 도시한 것이다.

[35]

도 1을 참조하여 이를 구체적으로 설명하면, 본 발명에 따른 하드코팅 필름은 다층구조를 가지는 것으로서, 투명한 기재 상에 고굴곡층(이하, '하층'이라 명명될 수 있다.)이 적층되고, 상기 고굴곡층 상에 고경도층(이하, '상층'이라 명명될 수 있다.)이 적층되어, 다층구조를 가지는 것이다.

[36]

상기 하층의 비커스 경도(Hv) 값이 40 이하, 바람직하게는 15 내지 35, 보다 바람직하게는 20 내지 30인 경우 굴곡성이 우수하여 폴딩했을 때 잘 구부러지며, 코팅층이 깨지지 않는 유연성을 가지는 효과를 얻을 수 있다.

[37]

상기 상층의 비커스 경도(Hv) 값이 55 이상, 바람직하게는 60 이상인 경우 상층의 경도가 높아 외부의 충격에 의해 발생하는 스크래치 발생을 방지하는 효과를 얻을 수 있다.

[38]

또한, 상기 하층과 상층을 포함하는 하드코팅 필름은 비커스 경도(Hv) 값이 20 내지 65, 바람직하게는 20 내지 55, 보다 바람직하게는 20 내지 50인 경우 스크래치 발생이 없으면서, 2.0 이하의 굴곡성을 가지는 하드코팅 필름을 얻을 수 있다.

[39]

상술한 하드코팅 필름은 특정한 비커스 경도 범위를 가지는 하층 및 상층을 포함하여 내스크래치성이 우수하면서 역 R값이 2.0 이하, 바람직하게는 0.4 내지 2.0, 인장 파단점이 6% 이상, 바람직하게는 6 내지 50, 굴곡성 (EIT/HIT): (EIT :

Indentation modulus, 탄성계수, HIT : Indentation Hardness, 소성경도) 가 8 이상, 바람직하게는 8 내지 40, 투과도가 90% 이상 및 헤이즈가 1.0% 이하인 물성을 얻을 수 있다.

- [40] 특히, 상기 EIT/HIT는 인덴터로 측정시 도출되는 값으로서, EIT는 탄성계수(Indentation modulus), HIT는 소성경도 (Indentation Hardness)를 의미하기 때문에 굴곡성에 대한 파라미터에 해당될 수 있어, 굴곡성을 나타내는 또 다른 파라미터인 인장 파단점의 참고 물성치로 활용할 수 있다.
- [41] 이 때, 상기 하층, 상층 및 이를 포함하는 다층의 하드코팅 필름의 비커스 경도는 인덴터로 측정된 경도를 의미한다.
- [42] 일반적으로 하드코팅 필름은 외부로부터의 손상이나 충격을 막기 위하여 우수한 표면경도를 필요로 하는데, 이러한 표면경도를 향상시키게 되면 유연성이 저하되는 문제가 있다.
- [43] 본 발명에서는 인덴터로 측정된 비커스 경도(Hv) 값이 40 이하인 하층과 인덴터로 측정된 비커스 경도(Hv) 값이 55 이상인 상층을 포함하는 하드코팅 필름이 20 내지 65인 인덴터로 측정된 비커스 경도(Hv) 값을 가지게 되어 경도, 내스크래치성 및 유연성을 모두 확보할 수 있는 것이다.
- [44] 경도를 나타내는 기준은 브리넬 경도, 로크웰 경도, 쇼어 경도 등 여러 가지가 있다. 종래의 하드코팅 필름에 있어서 경도를 나타내는 파라미터는 연필경도로 측정하기 때문에 경도를 판정하는데 있어 측정자간 판정 기준이 다르고 측정자의 주관이 포함되어 다른 결과를 나타내기도 한다. 이러한 연필경도의 단점을 보완할 수 있는 정량화된 경도를 나타낼 수 있는 방법으로, 본 발명에서는 인덴터로 측정함으로써, 비커스 경도 (Hv)를 얻을 수 있고, 이 파라미터를 도입하여 경도에 대한 파라미터를 수치화하고 정량화할 수 있는 것이다.
- [45] 도 2는 인덴터 측정기기를 찍은 사진이다. 도 2에서 보는 바와 같이, 상기 인덴터는 막의 Nano 스케일의 Indentation에 의하여 Metal Material, Hard Coating, Plating, Paint, LCD 분야 등의 다양한 물질(다이아몬드에서 고무까지)의 표면 및 표층의 물성을 측정하는 시험기로써, 정확도와 정밀도 및 신뢰성을 요구하는 산업에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 종래에는 하드코팅 필름의 경도 측정 방법이 연필경도법으로 보편화되어 있고 장비 가격도 저렴하여, 고가인 인덴터 장비가 널리 보급이 되지 않아, 경도를 연필경도법으로는 정량화하는데 어려움이 있었다.
- [46] 또한, 상기 인덴터를 하드코팅 필름의 경도 측정에 이용되기에는 측정방법에 있어 기재를 유리기관과 같은 평평한 스테이지에 완전 밀착 시켜 들뜸 현상이 전혀 없어야 하고, 기재의 두께와 기재의 모듈러스에 따른 하중을 선정해야 하는 문제가 있었다. 그러나 본 발명에서는 필름 지그(필름을 장착할 수 있는 Unit을 의미함)를 활용하여 기재 밀착 문제를 손쉽게 해결하고, 인덴터를 이용하여 하드코팅 필름의 파라미터를 표준화하는 효과를 얻을 수 있는 것이다.

- [47] 상기 하층의 두께는 1 내지 200 μm , 바람직하게는 3 내지 150 μm 이하, 보다 바람직하게는 4 내지 100 μm 이하인 경우 두께가 얇아 더 잘 구부러지고, 상층에 가해지는 충격을 흡수할 수 있어 필름의 크랙 발생을 방지하고, 필름의 굴곡성을 유지하는 효과를 얻을 수 있다.
- [48] 상기 상층의 두께는 30 μm 이하, 바람직하게는 0.5 내지 25 μm 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 20 μm 이하인 경우 충격에 의한 스크래치는 방지하면서 굴곡성을 유지할 수 있는 유연한 필름을 얻을 수 있다. 상층의 두께가 너무 두꺼우면 충격에 의한 스크래치성은 강해지지만 굴곡성이 약해지므로 유연한 필름을 얻을 수 없다.
- [49] 상기 기재는 투명한 기재가 바람직하고, 투명하다면 특별히 한정하지는 않고 사용될 수 있다. 상기 기재는 PI, EN, TAC, COP, COC, Acryl 등의 필름들을 사용할 수 있으며, 특히 투명 폴리이미드를 기재로 사용하는 경우에는 열적 특성이 우수하며, 모듈러스가 높고, 필름 자체의 경도가 높은 장점을 가질 수 있어 바람직하다.
- [50] 상기 투명한 기재의 두께는 10 내지 250 μm , 바람직하게는 15 내지 150 μm 인 것이 좋다.
- [51] 상술한 비커스 경도 값을 가지는 상층 및 하층은 하드코팅에 일반적으로 사용되는 수지 조성물을 코팅하여 형성될 수 있다.
- [52] 본 발명에서는 하드코팅을 형성하기 위한 수지 조성물로서 상층 및 하층에 사용될 수 있는 수지 조성물의 일례를 아래와 같이 구체적으로 설명한다.
- [53]
- [54] <상층의 수지 조성물 A>
- [55] 본 발명에 사용된 고경도층의 수지는 수산화기 존재 하에 유기물을 포함한 알콕시실란 간의 가수분해와 축합반응을 통해 제조될 수 있다.
- [56] 구체적으로 상기 고경도층은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 하기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 중 선택되는 1종 이상의 알콕시실란을 포함하여 중합시켜 제조된 실록산 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [57] <화학식 1>
- [58] $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$
- [59] 상기 화학식 1에서 R^1 은 에폭시 또는 아크릴이 치환된 $\text{C}1\sim\text{C}3$ 의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬렌기이고, R^2 는 $\text{C}1\sim\text{C}8$ 의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기며, n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [60] <화학식 2>
- [61] $\text{Si}(\text{OR}^3)_4$
- [62] 상기 화학식 2에서 R^3 는 $\text{C}1\sim\text{C}4$ 의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- [63]
- [64] 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란을 포함하여 실록산 수지를 제조하는 경우, 상기 화학식 1로

표시되는 알콕시실란 및 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란의 몰비는 1: 0.05 내지 1, 바람직하게는 1: 0.05 내지 0.25의 몰비로 반응시키는 것이 높은 표면 경도를 확보하면서 동시에 유연성을 향상시킬 수 있는 측면에서 바람직하다.

- [65] 상기의 가수분해와 축합반응은 상온에서 진행될 수 있으나, 반응을 촉진하기 위해서 50°C 내지 120°C에서 1시간에서 120시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반할 수 있고, 이에 한정되지 않는다. 상기 반응 시 본 발명에서 촉매로 수산화나트륨을 사용하였으나, 가수분해와 축합반응을 진행하기 위한 염산, 아세트산, 불화수소, 질산, 황산, 요오드산 등의 산 촉매, 암모니아, 수산화칼륨, 수산화바륨, 이미다졸 등의 염기 촉매 및 Amberite 등 이온교환수지가 사용될 수 있다. 또한 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되어 사용될 수 있다. 촉매의 양은 특별히 제한되지 않으나, 0.0001 내지 약 10 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 가수분해와 축합반응이 진행 시 부산물인 물 또는 알코올이 생성되는데 이를 제거함으로써 역반응을 줄여 정반응을 보다 빠르게 진행할 수 있으며 이를 통한 반응속도 조절이 가능하다. 또한 반응 종료 후 상기 부산물은 감압하며 열을 가함으로써 제거할 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지의 중합을 위해 개시제를 추가 포함할 수 있으며, 예를 들어 오니움염, 유기금속염 등 광중합개시제와 아민, 이미다졸 등 열중합개시제를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 개시제의 첨가량은 특별히 제한되지 않으나, 실록산 수지 약 100중량부에 대해 약 0.01 내지 10 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [67] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지의 점도를 제어하여 가공성을 더욱 용이하게 함과 동시에 코팅막의 두께를 조절하기 위해 유기용매를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 유기용매의 첨가량은, 특별히 제한되지 않는다. 사용 가능한 유기용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 사이클로헥사논 등 케톤류, 또는 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류, 또는 에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류, 이소부틸알코올, 이소프로필알코올, 부탄올, 메탄올 등 알코올류, 또는 디클로로메탄, 클로로포름, 트리클로로에틸렌 등의 할로젠화 탄화수소류, 또는 노르말헥산, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소류 등으로 이루어진 용매로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지는 중합반응으로부터 기인하는 산화반응을 억제하기 위해 산화방지제를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [69] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 수지 조성물은 레벨링제 또는 코팅조제를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [70] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 중합은 광조사 또는 가열 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[71] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지 조성물을 이용하여 코팅, 캐스팅, 몰딩 등 성형 후 광중합, 열중합에 의해 고경도 코팅 경화물을 제조할 수 있다. 광중합의 경우 광조사 전 열처리를 통해 균일한 표면을 얻을 수 있으며, 이는 40°C 이상 약 300°C 이하의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한 조사 광량의 경우 50mJ/cm² 이상 20000mJ/cm² 이하의 조건에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[72]

[73] <하층의 수지 조성물 B>

[74] 본 발명에 사용된 고굴곡층의 수지는 에폭시 또는 아크릴을 포함하는 알콕시 실란에 디올(Diol)을 축합반응을 시킨 실록산 수지를 포함함으로써 코팅 경화물이 포함된 필름 또는 시트의 경도 및 내마모성, 유연성 및 컬 방지특성을 상승시킨다. 첨가되는 Reagent의 함량 조절을 통해 경도 및 유연성을 조절할 수 있으며, 이를 통해 용도에 맞는 최적의 수지 조성물을 제공할 수 있다. 따라서 본 발명의 코팅 수지 조성물은 실란으로 인한 높은 표면경도 및 내스크래치성을 가지며, 본 발명에 따른 고경도 코팅 경화물을 포함하는 필름 또는 시트는 에폭시 또는 아크릴 포함하는 알콕시 실란과 Diol의 축합반응에 의해 제조되는 실록산의 광경화 반응에 의해서 제조되며, 반응성 및 경도 향상을 위하여 H₂O를 첨가할 수 있다.

[75] 상기의 가수분해와 축합반응은 상온에서 진행될 수 있으나, 반응을 촉진하기 위해서 50°C 내지 120°C에서 1시간에서 120시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 반응시 본 발명에서 촉매로 수산화나트륨을 사용하였으나, 가수분해와 축합반응을 진행하기 위한 염산, 아세트산, 불화수소, 질산, 황산, 요오드산 등의 산 촉매, 암모니아, 수산화칼슘, 이미다졸 등의 염기 촉매 및 Amberite 등 이온교환수지가 사용될 수 있다. 또한 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되어 사용될 수 있다. 촉매의 양은 특별히 제한되지 않으나, 0.0001 내지 약 10 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 가수분해와 축합반응 진행시 부산물인 알코올이 생성되는데 이를 제거함으로써 보다 빠르게 반응을 진행할 수 있으며 이를 통한 반응속도 조절이 가능하다. 또한 반응 종료 후 상기 부산물은 감압하며 열을 가함으로써 제거할 수 있다. 본 발명의 구현예에 있어서, 상기 수지의 제조를 위한 알콕시실란은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란과 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 중에서 1종 이상 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 수지 제조를 위한 Diol은 화학식 3으로서 표시되는 Diol 1종 이상 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[76] <화학식 1>

[77] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$

[78] 상기 화학식 1에서 R¹은 에폭시 또는 아크릴이 치환된 C1~C3의 선형, 분지형

또는 지환형 알킬렌기이고, R²는 C1~C8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[79] <화학식 2>

[80] Si(OR³)₄

[81] 상기 화학식 2에서 R³는 C1~C4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[82] <화학식 3>

[83] HO(CH₂)_nOH

[84] 상기 화학식 3에서 n은 1 내지 10의 정수이다.

[85]

[86] 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란을 포함하여 실록산 수지를 제조하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란의 몰비는 1: 0.05 내지 1, 바람직하게는 1: 0.05 내지 0.25의 몰비로 반응시키는 것이 높은 표면 경도를 확보하면서 동시에 유연성을 향상시킬 수 있는 측면에서 바람직하다.

[87] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란, 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 및 상기 화학식 3으로 표시되는 디올을 포함하여 실록산 수지를 제조하는 경우, 상기 화학식 3으로 표시되는 디올은 알콕시실란 총 100 몰에 대해 10 내지 150 몰%, 바람직하게는 10 내지 100몰%, 보다 바람직하게는 50 내지 80몰%의 몰 비로 포함되는 것이 바람직하다. 만약, 디올의 몰 비율이 상기 범위를 초과할 경우, 잔여 디올의 문제로 인해 중합 속도가 느려질 수 있으며, 반대로 상기 범위에 미치지 못할 경우, 유연성의 상승폭이 적어 첨가하는 의미가 퇴색될 수 있다.

[88] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지의 중합을 위해 개시제를 추가 포함할 수 있으며, 예를 들어 오니움염, 유기금속염 등 광중합개시제와 아민, 이미다졸 등 열중합개시제를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 개시제의 첨가량은 특별히 제한되지 않으나, 실록산 수지 약 100중량부에 대해 약 0.01 내지 10 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[89] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지의 점도를 제어하여 가공성을 더욱 용이하게 함과 동시에 코팅막의 두께를 조절하기 위해 유기용매를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 유기용매의 첨가량은, 특별히 제한되지 않는다. 사용 가능한 유기용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 사이클로헥사논 등 케톤류, 또는 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류, 또는 에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류, 이소부틸알코올, 이소프로필알코올, 부탄올, 메탄올 등 알코올류, 또는 디클로로메탄, 클로로포름, 트리클로로에틸렌 등의 할로겐화 탄화수소류, 또는 노르말헥산, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소류 등으로 이루어진 용매로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[90] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지는 중합반응으로부터

기인하는 산화반응을 억제하기 위해 산화방지제를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [91] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 수지 조성물은 레벨링제 또는 코팅조제를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 중합은 광조사 또는 가열 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실록산 수지 조성물을 이용하여 코팅, 캐스팅, 몰딩 등 성형 후 광중합, 열중합에 의해 고경도 코팅 경화물을 제조할 수 있다. 광중합의 경우 광조사전 열처리를 통해 균일한 표면을 얻을 수 있으며, 이는 40°C 이상 약 300°C 이하의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한 조사 광량의 경우 50mJ/cm² 이상 20000mJ/cm² 이하의 조건에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [94] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예 있어서, 상술한 하드코팅을 포함하는 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [95] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [96]
- [97] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용된 화합물 가운데 KBM-403은 <화학식 1> R_nSi(OR²)_{4-n}에서 R¹이 글리시독시프로필렌(glycidoxypropylene)기이고 R²가 메틸기이며, n이 1인 알콕시 실란이다.

[98]

[99] <실시예 1>

- [100] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, EPOLIGHT 80MF (공영사)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.
- [101] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 8 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [102] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich 社), H₂O를

8:2:15의 물 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[103] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[104]

[105] <실시예 2>

[106] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 물 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, EPOLIGHT 80MF (공영사)를 상기 실록산수지 100중량부 대비 60중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[107] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사)위에 15 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[108] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich 社), H₂O를 8:2:15의 물 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[109] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[110]

[111] <실시예 3>

[112] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 물 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해

여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, 공영사의 UFC012를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부, IRGACURE 184(BASF社)를 2중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[113] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 15 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[114] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich 社), H₂O를 8:2:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[115] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[116]

[117] <실시예 4>

[118] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, EPOLIGHT 80MF (공영사)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[119] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 8 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[120] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich 社), H₂O를 9:1:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[121] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의

자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[122]

[123] <실시예 5>

[124] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, 공영사의 UFC012를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부, IRGACURE 184를 2중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[125] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사)위에 15 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[126] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich 社), H₂O를 9:1:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[127] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[128]

[129] <실시예 6>

[130] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, EPOLIGHT 80MF (공영사)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[131] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 8 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[132] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich 社), H₂O를 9.5:0.5:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[133] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[134]

[135] <실시예 7>

[136] 기재를 폴리이미드 필름(TH50, 코오롱인더스트리사)으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 조건으로 코팅 경화물을 제작하였다.

[137]

[138] <실시예 8>

[139] 기재를 폴리이미드 필름(TH30, 코오롱인더스트리사)으로 사용하고, 하층의 두께를 50 μ m로 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 경화물을 제작하였다.

[140]

[141] <실시예 9>

[142] 기재를 폴리이미드 필름(TH30, 코오롱인더스트리사)으로 사용하고, 하층의 두께를 150 μ m로 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 경화물을 제작하였다.

[143]

[144] <실시예 10>

[145] 기재를 폴리이미드 필름(TH30, 코오롱인더스트리사)으로 사용하고, 상층의 두께를 15 μ m로 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 경화물을 제작하였다.

[146]

[147] <비교예 1>

[148] 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3중량부 첨가하고, 공영사의 UFC012를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부, IRGACURE 184를

2중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[149] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 10 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[150]

[151] <비교예 2>

[152] 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3중량부 첨가하고, 공영사의 UFC012를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부, IRGACURE 184를 2중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[153] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사)위에 10 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[154]

[155] <비교예 3>

[156] 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich社), H₂O를 8:2:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[157] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 10 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[158]

[159] <비교예 4>

[160] 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich社), H₂O를 9:1:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지

조성물을 얻었다.

[161] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 10 μ m 두께로 바코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[162]

[163] <비교예 5>

[164] 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich社), H₂O를 9.5:0.5:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[165] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 10 μ m 두께로 바코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[166]

[167] <비교예 6>

[168] 수지 A는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

[169] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 10 μ m 두께로 바코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.

[170]

[171] <비교예 7>

[172] 하층의 수지 A는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 수지 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.

- [173] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 $8\mu\text{m}$ 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [174] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich社), H_2O 를 9.5:0.5:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C 에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, $0.45\mu\text{m}$ 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.
- [175] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 $2\mu\text{m}$ 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [176]
- [177] <비교예 8>
- [178] 하층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich社), H_2O 를 9 : 1 : 15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C 에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, $0.45\mu\text{m}$ 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.
- [179] 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 $8\mu\text{m}$ 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다. 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403 (Shinetsu社), TEOS (Sigma-Aldrich社), H_2O 를 8:2:15의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하여 60°C 에서 10시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이 후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, $0.45\mu\text{m}$ 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.
- [180] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 $2\mu\text{m}$ 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [181]
- [182] <비교예 9>
- [183] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C 에서 8시간 동안 메커니컬 스테러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이

후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, EPOLIGHT 80MF (공영사)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.

- [184] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사)위에 8 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [185] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.
- [186] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [187]
- [188] <비교예 10>
- [189] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250 (BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, EPOLIGHT 80MF (공영사)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.
- [190] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사)위에 15 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [191] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE

- 250(BASF社)를 상기 수지 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.
- [192] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [193]
- [194] <비교예 11>
- [195] 하층의 수지 B는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1 당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하고, 공영사의 UFC012를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 60중량부, IRGACURE 184를 2중량부 첨가하여 하드코팅용 수지 조성물을 얻었다.
- [196] 상기 조성물을 폴리이미드 필름(TH80, 코오롱인더스트리사) 위에 15 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [197] 그 위 상층의 수지 A는 KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社), Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社), 증류수를 2.3 : 0.4 : 1.9 : 1.9 의 몰 비율로 혼합하여 1,000mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.1당량을 촉매로 첨가하고, 90°C에서 8시간 동안 메커니컬 스티러를 사용하여 100rpm으로 교반하였다. 이후, 2-butanone에 고형분 50wt%로 희석 후, 0.45 μ m 테프론 필터를 사용하여 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100중량부 대비 3 중량부 첨가하여 실록산 수지 조성물을 얻었다.
- [198] 상기 조성물을 하층의 코팅층 상부에 2 μ m 두께로 바 코팅한 뒤, 315nm 파장의 자외선 램프에서 2000mJ/cm²의 광량으로 경화하여 코팅 경화물을 제작하였다.
- [199]
- [200] <측정예>
- [201] 상기 실시예 및 비교예로부터 제조한 하드코팅 필름을 대상으로 하여 하기 방법에 따라 물성 평가를 실시하여 그 결과를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.
- [202]
- [203] (1) 인텐터로 측정된 비커스 경도(Hv): Helmut Fischer사, FISCHERSCOPE HM-2000 장비를 이용하여 12mN 하중으로, 로드 시간은 12초로 하여 측정하였다.
- [204] (2) 인장 파단점: UTM 장비를 이용하여 측정 (INSTRON사, UTM-5967) 시편을 10mm × 100mm 크기로 잘라 표점거리 50mm, 속도 10mm/min, Load Cell 30kN 조건 하에서 인장시켜 측정하였다.

- [205] (3) 스크래치성: 1kg 하중으로 #0000 Steel Wool로 10회 왕복하여 육안으로 스크래치 발생 여부를 확인하여 하기 기준에 의하여 스크래치성을 평가하였다.
- [206] -OK: 스크래치 미 발생
- [207] -NG: 스크래치 발생
- [208] (4) 역 R: Bending Tester 장비를 이용하여 (준일테크사, JIRBT-620) 코팅면이 위로 향하게 샘플을 로딩하고, 반경을 좁혀가며 크랙이 발생하는 시점의 반경 (R)을 측정하였다.
- [209] (5) 투과도: MURAKAMI사 HM-150 장비로 ASTM D1003 측정 규격으로 측정하였다.
- [210] (6) 헤이즈: MURAKAMI사 HM-150 장비로 ASTM D1003 측정 규격으로 측정하였다.
- [211] (7) 굴곡성 (EIT/HIT): (EIT : Indentation modulus, 탄성계수, HIT: Indentation Hardness, 소성경도) Helmut Fischer사, FISCHERSCOPE HM-2000 장비를 이용하여 12mN 하중으로, 로드 시간은 12초로 하여 측정하였다.
- [212]
- [213] 또한 하기 표 1은 상층 및 하층에 대한 조성물의 성분을 나타낸 것이다.
- [214]

[215] [Table 1]

A1	실록산 수지(100중량부)	KBM-403(Shinetsu社):TEOS(Sigma-Aldrich社):H ₂ O를 8:2:15의 몰비로 혼합
	광개시제(3중량부)	IRGACURE 250 (BASF社)
A2	실록산 수지(100중량부)	KBM-403(Shinetsu社):TEOS(Sigma-Aldrich社):H ₂ O를 9:1:15의 몰비로 혼합
	광개시제(3중량부)	IRGACURE 250 (BASF社)
A3	실록산 수지(100중량부)	KBM-403(Shinetsu社):TEOS(Sigma-Aldrich社):H ₂ O를 9.5:0.5:15의 몰비로 혼합
	광개시제(3중량부)	IRGACURE 250 (BASF社)
A4	실록산 수지(100중량부)	KBM-403(Shinetsu社):TEOS(Sigma-Aldrich社): Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社):H ₂ O를 2.3:0.4:1.9:1.9 의 몰비로 혼합
	광개시제(3중량부)	IRGACURE 250 (BASF社) 3중량부
B1	실록산 수지(100중량부)	KBM-403(Shinetsu社):TEOS(Sigma-Aldrich社): Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社):H ₂ O를 2.3:0.4:1.9:1.9 의 몰비로 혼합
	광개시제(3중량부)	IRGACURE 250 (BASF社)
	모노머(60중량부)	EPOLIGHT 80MF (공영사)
B2	실록산 수지(100중량부)	KBM-403(Shinetsu社):TEOS(Sigma-Aldrich社): Ethylene Glycol(Sigma-Aldrich社):H ₂ O를 2.3:0.4:1.9:1.9의 몰비로 혼합
	광개시제(3중량부)	IRGACURE 250(BASF社)
	올리고머(60중량부)	UFC012 (공영사)
	광개시제(2중량부)	IRGACURE 184(BASF社)

[216] [Table 2]

구분	조성 종류, 두께		비커스 경도(Hv)		
	하층	상층	하층	상층	하드코팅 필름
실시예 1	B1, 8 μ m	A1, 2 μ m	22.9	79.1	27.4
실시예 2	B1, 15 μ m	A1, 2 μ m	18.5	79.1	21.8
실시예 3	B2, 8 μ m	A1, 2 μ m	21.6	79.1	25.1
실시예 4	B1, 8 μ m	A2, 2 μ m	22.9	67.8	26.6
실시예 5	B2, 8 μ m	A2, 2 μ m	21.6	67.8	22.6
실시예 6	B1, 8 μ m	A3, 2 μ m	22.9	56.2	24.3
실시예 7	B1, 8 μ m	A2, 2 μ m	22.9	46.5	26.1
실시예 8	B1, 50 μ m	A1, 2 μ m	12.0	79.1	20.6
실시예 9	B1, 150 μ m	A1, 2 μ m	10.2	79.1	20.0
실시예 10	B1, 8 μ m	A1, 15 μ m	22.9	90.3	29.3
비교예 1	B1, 10 μ m		없음	없음	24.3
비교예 2	B2, 10 μ m		없음	없음	24.2
비교예 3	A1, 10 μ m		없음	없음	84.5
비교예 4	A2, 10 μ m		없음	없음	75.0
비교예 5	A3, 10 μ m		없음	없음	65.2
비교예 6	A4, 10 μ m		없음	없음	50.3
비교예 7	A4, 8 μ m	A3, 2 μ m	43.2	56.2	57.2
비교예 8	A3, 8 μ m	A1, 2 μ m	61.6	79.1	76.4
비교예 9	B1, 8 μ m	A4, 2 μ m	22.9	46.5	24.2
비교예 10	B1, 15 μ m	A4, 2 μ m	18.5	46.5	20.4
비교예 11	B2, 8 μ m	A4, 2 μ m	21.6	46.5	24.5

[217] [Table 3]

	Hv	굴곡성(EI T/HIT)	인장파단 점	역 R	스크래치 성	투과도	Haze
실시예 1	27.4	10.8	6.3%	R1.2	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 2	21.8	11.4	7.0%	R1.4	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 3	25.1	12.5	8.4%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 4	26.6	10.2	6.7%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 5	22.6	13.6	9.3%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 6	24.3	12.7	8.7%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 7	26.1	10.8	6.4%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 8	20.6	12.4	7.2%	≤R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 9	20.0	12.3	6.9%	≤R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
실시예 10	29.3	10.3	6.0%	≤R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
비교예 1	24.3	20.6	31%	≤R1.0	NG	≥90%	≤1.0%
비교예 2	24.2	21.3	34%	≤R1.0	NG	≥90%	≤1.0%
비교예 3	84.5	4.0	3.0%	R3.0	OK	≥90%	≤1.0%
비교예 4	75.0	5.2	4.0%	R2.4	OK	≥90%	≤1.0%
비교예 5	65.2	5.8	4.5%	R2.2	OK	≥90%	≤1.0%
비교예 6	50.3	6.5	5.0%	R1.8	NG	≥90%	≤1.0%
비교예 7	57.2	6.7	4.8%	R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
비교예 8	76.4	5.0	3.3%	R2.9	OK	≥90%	≤1.0%
비교예 9	24.2	14.7	10.8%	≤R1.0	NG	≥90%	<1.0%
비교예 10	20.4	15.2	11.6%	R1.2	NG	≥90%	<1.0%
비교예 11	24.5	18.1	17.1%	≤R1.0	NG	≥90%	<1.0%

[218] *주석: 상기 표에서 “≤”는 이하를 의미하고, “<”는 미만을 의미하고, “≥”는 이상을 의미한다.

[219]

[220] 상기 표 2 및 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 6은 Hv가 20~30 정도로 낮음에도 불구하고 내스크래치가 우수하며, 역 R값이 2.0 이하, C/S가 6%

이상으로 굴곡성이 우수한 유연한 하드코팅 필름을 얻을 수 있었다. C/S가 6% 이상이 되지 않으면 코팅방향이 바깥방향으로 접었다 폈다를 반복하는 유연성을 필요로 하는 경우 크랙이 발생할 수 있다.

[221] 이에 대하여 비교예 1 내지 2는 실시예 1 내지 6과 비교하였을 때 유사한 Hv 값을 가지고, 역 R값이 2.0 이하이고, 굴곡성도 좋지만 스크래치는 모두 NG인 것을 확인할 수 있다. 비교예 3 내지 5는 Hv값이 높아 스크래치는 OK로 나타났지만, R 2.0 이상이며, 굴곡성이 6 이하인 것을 확인할 수 있었다.

[222] 또한, 비교예 7에서는 하층의 경도가 Hv 40이상인 경우, 역 R값이 2.0 이상이며, 굴곡성이 떨어지는 결과를 확인할 수 있다. 비교예 8에서도 하드코팅의 경도가 너무 높을 경우 스크래치 특성은 우수하지만, 굴곡성이 떨어지는 결과를 확인할 수 있었다.

[223] 또한, 비교예 9 내지 10에서는 상층의 경도가 Hv 55 이하인 경우 굴곡성은 우수하지만, 스크래치성이 떨어지는 결과를 확인할 수 있고, 다층 코팅 필름의 경우 단층 코팅 필름 보다 낮은 Hv를 갖지만, 내스크래치가 우수하고, 굴곡성이 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 상기와 같이 본 발명에서는 다층 구조를 가지는 하드코팅 필름으로 Hv는 낮지만, 역 R값이 2.0 이하이고, 굴곡성이 우수하고, 광학특성이 우수하며, 스크래치 특성이 우수한 필름을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[224] 본 발명은 광학, 투명, 플렉서블 디스플레이 산업의 핵심소재로 많은 활용이 되는 투명 고분자 필름에 적용될 수 있다.

[225]

청구범위

- [청구항 1] 기재 상에 고굴곡층 및 고경도층이 상기 기재로부터 순차적으로 적층된 구조를 가지는 하드코팅 필름이고,
상기 고굴곡층은 비커스 경도(Hv) 값이 40 이하이고,
상기 고경도층은 비커스 경도(Hv) 값이 55 이상이며,
상기 고굴곡층 및 고경도층이 순차적으로 적층된 하드코팅 필름은 비커스 경도(Hv) 값이 20 내지 65인 하드코팅 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기재는 투명 폴리이미드 기재인 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 하드코팅 필름은 역 R 값이 2.0 이하인 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 하드코팅 필름은 인장 파단점이 6% 이상인 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 하드코팅 필름은 굴곡성(EIT(Indentation modulus, 탄성계수)/HIT(Indentation Hardness, 소성경도))이 8 이상인 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 하드코팅 필름은 투과도가 90% 이상 및 헤이즈가 1.0% 이하인 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 고굴곡층은 1 내지 200 μm 의 두께를 가지고, 상기 고경도층은 30 μm 이하의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 고굴곡층은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 하기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 중 선택되는 1종 이상의 알콕시실란; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디올을 포함하여 중합시켜 제조된 실록산 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.
- <화학식 1>

$$\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$$
 상기 화학식 1에서 R¹은 에폭시 또는 아크릴이 치환된 C1~C3의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬렌기이고, R²는 C1~C8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기며, n은 1 내지 3의 정수이다.
- <화학식 2>

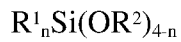
$$\text{Si}(\text{OR}^3)_4$$
 상기 화학식 2에서 R³는 C1~C4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- <화학식 3>

$$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$$
 상기 화학식 3에서 n은 1 내지 10의 정수이다.

[청구항 9]

제1항에 있어서, 상기 고경도층은 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시실란 및 하기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 중 선택되는 1종 이상의 알콕시실란을 포함하여 중합시켜 제조된 실록산 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코팅 필름.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서 R¹은 에폭시 또는 아크릴이 치환된 C1~C3의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬렌기이고, R²는 C1~C8의 선형, 분지형 또는 지환형 알킬기며, n은 1 내지 3의 정수이다.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서 R³는 C1~C4의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

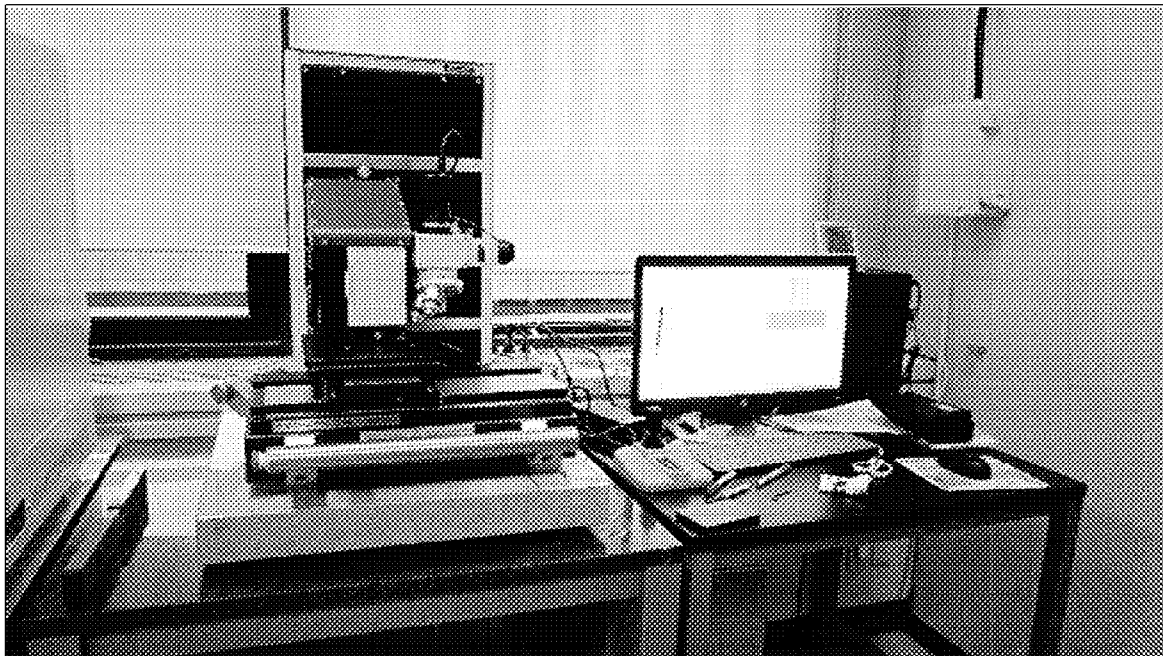
[청구항 10]

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 하드코팅 필름을 포함하는 폴리이미드 필름.

[Fig. 1]

고경도층
고굴곡층
투명한 기재

[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/010280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 7/02(2006.01)i, B32B 27/28(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 7/02; C08G 77/08; C08G 77/14; C08K 5/54; C08L 83/04; C09D 183/04; C09D 183/07; G02B 1/10; G02F 1/13; B32B 27/28; B32B 27/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Casreact), Google & Keywords: hard coating film, polyimide base material, high-curve layer, high-hard layer, KBM-403, 3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane, TEOS, Tetraethyl orthosilicate, Ethylene glycol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0013402 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 04 February 2016 See abstract; claims 4-6, 8, 9 and paragraphs [0066], [0131], [0151], [0154], [0159].	1-10
Y	KR 10-2017-0088062 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 01 August 2017 See abstract; claims 1, 9, 11, 14; and paragraphs [0025], [0036], [0066], [0077], [0078].	1-10
A	JP 2006-137932 A (TORAY IND INC.) 01 June 2006 See abstract; and claim 1.	1-10
A	EP 0714936 B1 (DOW CORNING CORPORATION) 05 July 2000 See claim 1; and paragraph [0001].	1-10
A	KR 10-2015-0068240 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 19 June 2015 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2007-0119073 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18 December 2007 See the entire document.	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 DECEMBER 2018 (27.12.2018)

Date of mailing of the international search report

27 DECEMBER 2018 (27.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/010280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0013402 A	04/02/2016	CN 105295718 A	03/02/2016
		TW 201610023 A	16/03/2016
		US 2016-0024348 A1	28/01/2016
		US 2018-0346760 A1	06/12/2018
KR 10-2017-0088062 A	01/08/2017	NONE	
JP 2006-137932 A	01/06/2006	NONE	
EP 0714936 B1	05/07/2000	DE 69517773 T2	30/11/2000
		EP 0714936 A2	05/06/1996
		EP 0714936 A3	07/05/1997
		JP 08-225742 A	03/09/1996
		US 5486565 A	23/01/1996
KR 10-2015-0068240 A	19/06/2015	CN 104710934 A	17/06/2015
		CN 104710934 B	03/08/2018
		JP 2015-112599 A	22/06/2015
		JP 6266492 B2	24/01/2018
		KR 10-1546729 B1	24/08/2015
		TW 201522431 A	16/06/2015
		TW 1558742 B	21/11/2016
		US 2015-0159044 A1	11/06/2015
KR 10-2007-0119073 A	18/12/2007	BR P10610447 A2	22/06/2010
		BR P10610447 B1	26/12/2017
		BR P10619555 A2	04/10/2011
		BR P10619555 B1	05/12/2017
		CA 2603710 A1	19/10/2006
		CA 2633135 A1	14/06/2007
		CN 101189281 A	28/05/2008
		CN 101189281 B	05/06/2013
		CN 101365763 A	11/02/2009
		CN 101365763 B	04/09/2013
		EP 1896522 A1	12/03/2008
		EP 1896522 B1	30/05/2012
		EP 1971658 A1	24/09/2008
		EP 1971658 B1	02/01/2013
		EP 2428530 A1	14/03/2012
		EP 2428530 B1	19/11/2014
		JP 2008-537747 A	25/09/2008
		JP 2009-518503 A	07/05/2009
		JP 5567266 B2	06/08/2014
		JP 5567273 B2	06/08/2014
		KR 10-1296611 B1	02/09/2013
		KR 10-1361811 B1	21/02/2014
		KR 10-2008-0078824 A	28/08/2008
MX 2007012264 A	22/02/2008		
RU 2007141168 A	20/05/2009		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/010280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		RU 2008127496 A	20/01/2010
		TW 200643123 A	16/12/2006
		TW 200704675 A	01/02/2007
		US 2006-0225612 A1	12/10/2006
		US 2006-0225613 A1	12/10/2006
		US 2011-0112221 A1	12/05/2011
		US 7595372 B2	29/09/2009
		US 7893183 B2	22/02/2011
		US 8338531 B2	25/12/2012
		WO 2006-110331 A1	19/10/2006
		WO 2007-067203 A1	14/06/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B32B 7/02(2006.01)i, B32B 27/28(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B32B 7/02; C08G 77/08; C08G 77/14; C08K 5/54; C08L 83/04; C09D 183/04; C09D 183/07; G02B 1/10; G02F 1/13; B32B 27/28; B32B 27/08 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN (Casreact), Google & 키워드: 하드코팅필름, 폴리이미드 기재, 고굴곡층, 고정도층, KBM-403, 3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane, TEOS, Tetraethyl orthosilicate, Ethylene glycol		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0013402 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2016.02.04 요약 ; 청구항 4-6, 8, 9 및 단락 [0066], [0131], [0151], [0154], [0159] 참조.	1-10
Y	KR 10-2017-0088062 A (동우 화인켐 주식회사) 2017.08.01 요약; 청구항 1, 9, 11, 14; 및 단락 [0025], [0036], [0066], [0077], [0078] 참조.	1-10
A	JP 2006-137932 A (TORAY IND INC.) 2006.06.01 요약; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	EP 0714936 B1 (DOW CORNING CORPORATION) 2000.07.05 청구항 1; 및 단락 [0001] 참조.	1-10
A	KR 10-2015-0068240 A (한국과학기술원) 2015.06.19 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2007-0119073 A (제네럴 일렉트릭 컴퍼니) 2007.12.18 전체 문헌 참조.	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 12월 27일 (27.12.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 12월 27일 (27.12.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이기철 전화번호 +82-42-481-3353	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0013402 A	2016/02/04	CN 105295718 A TW 201610023 A US 2016-0024348 A1 US 2018-0346760 A1	2016/02/03 2016/03/16 2016/01/28 2018/12/06
KR 10-2017-0088062 A	2017/08/01	없음	
JP 2006-137932 A	2006/06/01	없음	
EP 0714936 B1	2000/07/05	DE 69517773 T2 EP 0714936 A2 EP 0714936 A3 JP 08-225742 A US 5486565 A	2000/11/30 1996/06/05 1997/05/07 1996/09/03 1996/01/23
KR 10-2015-0068240 A	2015/06/19	CN 104710934 A CN 104710934 B JP 2015-112599 A JP 6266492 B2 KR 10-1546729 B1 TW 201522431 A TW I558742 B US 2015-0159044 A1	2015/06/17 2018/08/03 2015/06/22 2018/01/24 2015/08/24 2015/06/16 2016/11/21 2015/06/11
KR 10-2007-0119073 A	2007/12/18	BR PI0610447 A2 BR PI0610447 B1 BR PI0619555 A2 BR PI0619555 B1 CA 2603710 A1 CA 2633135 A1 CN 101189281 A CN 101189281 B CN 101365763 A CN 101365763 B EP 1896522 A1 EP 1896522 B1 EP 1971658 A1 EP 1971658 B1 EP 2428530 A1 EP 2428530 B1 JP 2008-537747 A JP 2009-518503 A JP 5567266 B2 JP 5567273 B2 KR 10-1296611 B1 KR 10-1361811 B1 KR 10-2008-0078824 A MX 2007012264 A RU 2007141168 A	2010/06/22 2017/12/26 2011/10/04 2017/12/05 2006/10/19 2007/06/14 2008/05/28 2013/06/05 2009/02/11 2013/09/04 2008/03/12 2012/05/30 2008/09/24 2013/01/02 2012/03/14 2014/11/19 2008/09/25 2009/05/07 2014/08/06 2014/08/06 2013/09/02 2014/02/21 2008/08/28 2008/02/22 2009/05/20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		RU 2008127496 A	2010/01/20
		TW 200643123 A	2006/12/16
		TW 200704675 A	2007/02/01
		US 2006-0225612 A1	2006/10/12
		US 2006-0225613 A1	2006/10/12
		US 2011-0112221 A1	2011/05/12
		US 7595372 B2	2009/09/29
		US 7893183 B2	2011/02/22
		US 8338531 B2	2012/12/25
		WO 2006-110331 A1	2006/10/19
		WO 2007-067203 A1	2007/06/14