

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 7월 7일 (07.07.2016)



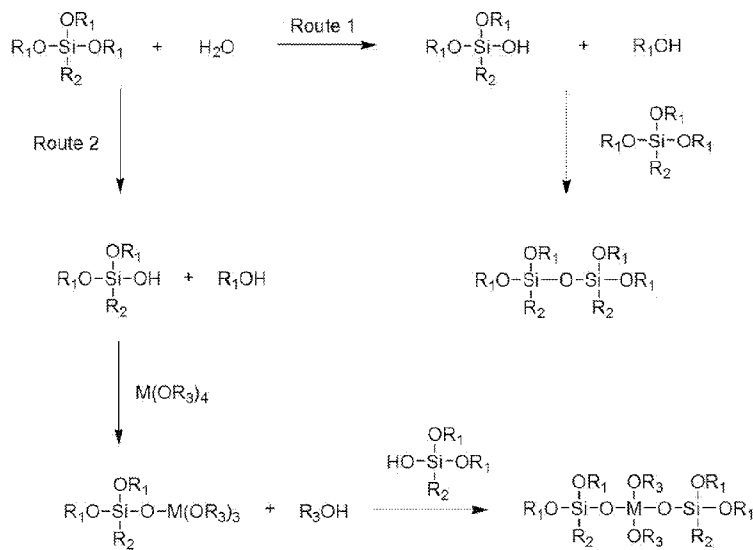
(10) 국제공개번호
WO 2016/108676 A1

- (51) 국제특허분류:
C09D 183/06 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014594
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 31일 (31.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0196056 2014년 12월 31일 (31.12.2014) KR
10-2015-0190456 2015년 12월 30일 (30.12.2015) KR
10-2015-0190471 2015년 12월 30일 (30.12.2015) KR
10-2015-0190464 2015년 12월 30일 (30.12.2015) KR
- (71) 출원인: **코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.)** [KR/KR]; 427-709 경기도 과천시 코오롱로 코오롱타워 11, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **안상현 (AHN, Sang Hyun)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **우학용 (WOO, Hak Yong)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **정학기 (JUNG, Hak Gee)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **이동희 (LEE, Dong Hee)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **안병준 (AN, Byung Joon)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **김항근 (KIM, Hang Geun)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 해담 (HAEDAM IP GROUP)**; 135-911 서울시 강남구 테헤란로 7길 8, 1004 호, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR HARD COATING, AND HARD-COATING FILM COMPRISING CURED FORM OF SAME AS COATING LAYER

(54) 발명의 명칭 : 하드 코팅용 수지 조성물 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드 코팅 필름



(57) Abstract: The present invention relates to a resin composition for a hard coating, the composition comprising a siloxane resin that is chemically bonded by means of compounds comprising a compound of an alkoxy metal and alkoxy silane, and the invention relates to a hard-coating film comprising a hard-coating layer formed from the resin composition for a hard coating.

(57) 요약서: 본 발명은 알콕시 실란 및 알콕시 금속 화합물을 포함하는 화합물들에 의해 화학 결합된 실록산 수지를 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물에 관한 것이며, 상기 하드 코팅용 수지 조성물로 형성된 하드 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름에 관한 것이다.

WO 2016/108676 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

명세서

발명의 명칭: 하드 코팅용 수지 조성물 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드 코팅 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 하드 코팅용 수지 조성물 및 이의 경화물을 코팅층으로 포함하는 하드 코팅 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 각종 전자제품의 윈도우, 컴퓨터용 터치 스크린, 렌즈, 자동차 선루프, 광학 스크린, 도광판 및 LED 전면판 등과 같은 광학적 기능성 제품을 비롯한 중요한 상업적 제품들의 소재로는 유리가 단연 독보적으로 사용되어 왔다. 그러나, 유리는 무겁고, 깨지기 쉬우며 제품 가공시 불량률이 상당히 높다는 단점을 동시에 지니고 있어, 이러한 유리의 단점을 극복할 수 있는 소재에 대한 검토가 다방면에서 이루어지고 있는 상황이다.
- [3] 이와 같은 상황 속에서 투명 고분자 필름은 광학 및 투명 디스플레이 산업의 핵심소재로 많은 활용이 되고 있으며, 특히 그 경량성 및 가공 용이성으로 인해 디스플레이 산업에서 유리를 대체한 소재로 부상하고 있다. 하지만 고분자 필름은 유리에 비해 표면 경도가 낮고, 이로 인해 내마모성이 부족하다는 단점이 존재하여 고분자 필름의 표면 경도를 향상시키기 위한 고경도 코팅, 즉 하드 코팅 기술이 중요한 이슈로 거론되고 있다.
- [4] 하드 코팅에 사용되는 재료는 크게 유기, 무기, 유무기 복합재료로 나뉘는데, 유기재료는 유기물의 특성으로 유연성, 성형성을 장점을 가지고 있지만 표면경도가 낮다는 단점을 가지고 있고, 무기재료는 높은 표면경도와 투명성의 장점을 가지고 있지만, 유연성 및 성형성이 저조하다는 단점을 가지고 있다. 이에 따라 두 재료의 장점을 모두 가진 유무기 복합재료는 현재 많은 각광을 받고 있고, 많은 연구가 진행되고 있지만, 아직 두 가지 재료의 장점을 모두 구현하기는 미흡한 실정이다.
- [5] 한편, 하드 코팅용에 일반적으로 사용되고 있는 코팅제 중 하나로 광 또는 열경화형 코팅제가 존재한다. 광경화형 코팅제는 짧은 시간에 경화가 가능할 뿐 아니라, 상온 경화가 가능하여 각종 플라스틱 제품들의 표면보호 코팅제로 사용되고 있다. 이러한 코팅제가 광학용으로 유용하게 적용되기 위해서는 경도와 더불어 필름과의 부착력이 우수해야 하며, 컬(Curl) 현상 및 레인보우(rainbow) 현상 등이 없어야 한다. 특히, 컬 현상의 경우 대량생산인 Roll to Roll 공정진행에서 큰 단점으로 작용할 수 있고, 제품으로 제공시에도 향후 내구성에 문제를 일으킬 수 있으므로 각별히 요구되는 물성이다. 또한 디스플레이 산업이 플렉시블 디스플레이 시대로 옮겨가고 있으며 이를 위해서는 유연성이 우수한 하드 코팅 필름이 반드시 필요하다.

- [6] 광학용 제품에 적용한 광 또는 열 경화형 코팅제 관련 종래 기술로서, 대한민국 공개특허 2010-0041992호에는 자외선 경화성 폴리우레탄 아크릴레이트계 올리고머를 포함하는 고경도 하드 코팅 필름 조성물을 제공하고 있다. 상기 특허는 켈 현상을 최소화하고 광간섭에 의한 레인보우 현상을 방지하였으나, 하드 코팅 필름으로서 낮은 표면경도의 한계를 극복하지 못하였다.
- [7] 또한, 국제 공개특허공보 WO2013-187699호에는 지환식 에폭시기를 포함하는 고경도 실록산 수지 조성물과 그의 제조방법 및 상기 경화물을 포함하는 광학필름이 제안되어 있다. 상기 종래 기술은 9H의 높은 경도를 달성하였으나, 단일 단량체의 사용과 양이온 개시제의 사용으로 인한 내후성이 문제가 될 수 있으며, 켈 현상이 발생할 수 있다는 문제가 여전히 존재한다.
- [8] 이렇듯, 분자간 치밀한 네트워크를 형성하여 하드 코팅층의 표면경도를 향상시키면, 수축성이 증가하여 유연성이 떨어지며, 켈 및 크랙이 발생하는 문제가 발생하고, 유연성을 증대시키고 켈과 크랙을 해소하면 표면경도의 한계를 극복하지 못한다는 문제가 발생한다. 따라서 유연성이 우수하며, 켈이 없고, 가공 용이성을 갖는 고경도 코팅 재료의 개발은 고분자 필름의 보다 광범위한 활용을 위해서도 절실히 필요한 상황이다.

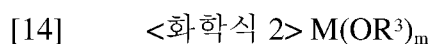
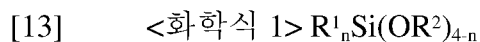
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 이에 본 발명을 통해 유기-무기 복합체인 지환식 에폭시가 포함된 알콕시 실란과 알콕시 금속이 화학 결합된 실록산 수지를 포함함으로써, 분자 구조내의 공간을 확보하여, 표면경도를 유지하면서도 수축을 억제하고 켈 현상이 없는 하드 코팅용 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [10] 아울러, 상기 알콕시 실란과 알콕시 금속에 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)와 같이 실란의 Q구조가 포함된 알콕시 실란이 더 추가되어 결합 구조를 이루고 있는 실록산 수지를 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물을 제공하거나, 상기 실록산 수지와 함께 에폭시 내지 아크릴계 수지를 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [11] 나아가, 상기 수지 조성물의 경화물을 코팅층으로 포함함으로써, 켈 현상이 없고, 높은 표면경도, 밀착성, 내마모성 및 내굴곡성 등이 우수한 하드 코팅 필름을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 제 1 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란 및 하기 화학식 2로 표시되는 알콕시 금속 화합물을 포함하는 화합물들에 의해 화학 결합된 실록산 수지를 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물이다.



- [15] 이때, 상기 화학식 1 내지 2에서 R^1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 C_1 내지 C_3 의 알킬기이고, R^2 는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_4 의 알킬기이며, R^3 는 선형 또는 분지형의 C_1 내지 C_4 의 알킬기이다. 또한, M 은 알루미늄, 티타늄 및 아연으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 금속원소이며, n 은 1 내지 3의 정수, m 은 2 내지 4의 정수이다.
- [16] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 제 2 구현예는 상기 제 1 구현예에서 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란, 화학식 2로 표시되는 알콕시 금속 화합물에 하기 화학식 3으로 표시되는 알콕시 실란을 더 포함하는 화합물들에 의해 화학 결합된 실록산 수지를 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물이다.
- [17] <화학식 3> $Si(OR^3)_4$
- [18] 단, 상기 화학식 3에서 R^3 은 C_1 내지 C_4 의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- [19] 아울러, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 제 3 구현예는 상기 제 1 구현예 또는 제 2 구현예의 실록산 수지를 제 1 성분으로 하고, 제 2 성분으로서 에폭시 수지 및 아크릴계 수지 중 적어도 하나를 더 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물이다.
- [20] 나아가, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 제 4 구현예는 기재필름; 및 상기 기재필름의 적어도 일면에, 상기 제 1 구현예 내지 제 3 구현예의 하드 코팅용 수지 조성물을 경화하여 형성한 하드 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름이다.

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따르면 우수한 표면경도를 유지하면서도 수축을 억제하여 켈 현상이 없는 하드 코팅용 수지 조성물을 제공할 수 있으며, 상기 수지 조성물을 사용하여 켈 현상이 없고 높은 표면 경도를 갖는 코팅층을 포함한 하드 코팅 필름을 제공할 수 있다. 특히, 본 발명의 하드 코팅용 수지 조성물은 지환식 에폭시를 기반으로 분자내에 알콕시 금속에 의한 금속이 화학결합을 이루고 있어 분자간 공간이 확보될 수 있고, 이에 따라 경화시 수축이 최소화되어 우수한 표면 경도를 확보할 수 있으며, 코팅층으로 형성되었을 경우, 하드 코팅 필름의 켈 발생을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [22] 또한, 본 발명에 따르면 지환식 에폭시기를 갖는 알콕시 실란에 실란의 Q구조를 갖는 알콕시 실란과 알콕시 금속화합물을 함께 도입함으로써, 경화 시 표면경도 향상과 최소한의 켈 발생을 구현할 수 있는 하드 코팅용 수지 조성물을 제공할 수 있다. 무엇보다도 실란의 Q구조를 갖는 알콕시 실란을 이용한 본 발명의 하드 코팅용 수지 조성물은 분자 구조내에 실란의 Q구조를 포함하게 됨으로써 지환식 유기물의 중합반응시 가교가 치밀하게 이루어져 우수한 표면경도를 확보할 수 있어, 필름 표면에 경화물로 형성하여 우수한 성능의 하드 코팅 필름을 제공할 수 있다.
- [23] 나아가, 지환식 에폭시기를 갖는 알콕시 실란, 알콕시 금속 화합물을 포함하는

화합물 또는 지환식 에폭시기를 갖는 알콕시 실란, 실란의 Q구조를 갖는 알콕시 실란, 알콕시 금속 화합물을 포함하는 화합물에 의해 화학 결합된 실록산 수지와 함께 에폭시 내지 아크릴계 수지를 더 포함함으로써 밀착성 및 내굴곡성을 보다 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명의 제 1 구현예에 따른 하드 코팅용 수지 조성물에 포함되는 실록산 수지의 졸-겔(Sol-Gel)법에 의한 합성 메커니즘을 나타낸 반응식이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 본 발명은 지환식 에폭시기를 포함하는 알콕시 실란 및 알콕시 금속 화합물을 포함하는 화합물들에 의해 화학 결합된 실록산 수지를 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물을 제공한다.
- [26] 본 발명에서 상기 알콕시 실란은 하기 화학식 1로 표시될 수 있으며, 본 발명의 보다 바람직한 양태에 따르면, 하기 화학식 1로서 표시되는 알콕시 실란은 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리프로폭시실란 중 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [27] <화학식 1> $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$
- [28] 상기 화학식 1에서 R^1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 선형의 C_1 내지 C_3 의 알킬기이고, R^2 는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_4 의 알킬기이며, n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [29] 보다 구체적으로 상기 화학식 1의 R^1 에 포함된 지환식 에폭시기는 C_3 내지 C_8 의 지환형 알킬기에 의해 이루어진 지환구조를 갖는 것이 바람직하다. 다만, C_3 내지 C_5 지환형일 경우 분자간 간격 감소로 컬 현상이 발생할 수 있고, C_7 내지 C_8 의 지환형일 경우 에폭시 경화 반응이 늦게 진행될 수 있어, 경화 속도나 컬 특성 개선 측면에서 C_6 의 지환식 에폭시기가 바람직하나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [30] 본 발명에서 상기 화학식 1이 에폭시계 모노머인 것은 낮은 경화 수축율을 가지고 있어 컬 발생을 억제하면서도 우수한 표면경도를 확보할 수 있다는 측면에서 매우 의미 있다. 만약 화학식 1이 아크릴계 모노머라면 빠른 경화속도와 높은 경도를 나타낼 수 있으나, 수축율이 높아 컬 발생 확률이 높아질 수 있다. 또한, 화학식 1이 이소시아네이트계 모노머라면, 탄성율이 높아 유연성이 뛰어나며 이에 따라 컬 발생 확률은 적으나, 낮은 표면경도를 나타낼 수 있다.
- [31] 이에 반해 본 발명은 화학식 1이 에폭시계 모노머임에 따라 이소시아네이트기 대비 표면경도가 높으며, 아크릴기 보다 낮은 경화 수축율을 가지고 있어 컬 발생을 억제할 수 있는 것이다. 특히, 본 발명의 화학식 1은 지환식 에폭시계

모노머임에 따라 선형 에폭시계 모노머보다 경화시 분자간 공간 확보가 유리하므로 본 발명의 하드 코팅용 수지 조성물은 경화수축이 억제되어 켈 발생을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 이로써, 본 발명의 상기 실록산 수지는 광중합 또는 열중합 시 다양한 분자량의 실록산 분자들이 치밀하게 가교를 이루는 것이 가능해지므로, 이에 기인하는 높은 정도의 하드 코팅 경화물을 제공할 수 있게 되는 것이다.

[32] 다만, 경화수축에 의한 켈 발생은 필연적인 현상이므로, 이에 본 발명은 상기 알콕시 실란과 더불어 하기 화학식 2로 표시되는 알콕시 금속 화합물을 동시에 포함하는 화합물들에 의해 화학 결합된 실록산 수지를 하드 코팅 주시 조성물의 주 성분으로 한다. 즉, 분자 구조내에 알콕시 실란과 알콕시 금속화합물이 결합된 구조가 포함됨으로써, 금속 원소에 의해 분자간 공간이 더욱 확보될 수 있고, 이에 따라 본 발명의 하드 코팅 수지 조성물은 경화수축을 최소화하여 켈 발생을 획기적으로 감소시킬 수 있는 것이다.

[33] <화학식 2> $M(OR^3)_m$

[34] 상기 화학식 2에서 R^3 는 선형 또는 분지형의 C_1 내지 C_4 의 알킬기이고, M 은 알루미늄, 티타늄 및 아연으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 금속원소이며, m 은 2 내지 4의 정수이다.

[35] 본 발명에서 상기 알콕시 금속 화합물은 알콕시 실란과 알콕시 금속화합물의 총 몰수에 대해 0.2몰% 내지 5.0몰%로 포함되는 것이 가공 용이성을 확보할 수 있고, 켈 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 측면에서 바람직할 수 있다. 상기 알콕시 금속 화합물이 0.2몰% 미만으로 포함될 경우 켈 발생 억제 효과가 미미해질 수 있고, 반응 온도를 낮추거나 빠른 시간내에 중합을 중지하면 5.0몰% 금속 화합물까지 첨가가 가능하다. 다만, 5.0몰%를 초과하여 포함될 경우 겔화가 급속히 진행됨에 따라 수지의 점도가 빠른 속도로 상승할 가능성이 높아지고, 강한 내용제성으로 가공성이 현저히 떨어질 수 있으며, 충분히 반응시킬 수도 없어 최종적으로 표면경도 개선의 폭이 크지 못할 수 있다. 이에 상기 알콕시 금속 화합물은 0.2몰% 내지 3.0몰%로 포함되는 것이 보다 바람직할 수 있다.

[36] 참고로, 도 1은 본 발명의 상기 알콕시 실란과 알콕시 금속 화합물의 화학반응 중 Sol-Gel법에 의한 반응 메커니즘을 도식화한 것으로서, Route 1 또는 Route 2 반응의 반복으로 인하여 전체 실록산 수지가 형성될 수 있다.

[37] 본 발명에서 상기 실록산 수지 형성 반응은 상온에서 진행될 수 있으나, 반응을 촉진하기 위해서 50°C 내지 120°C에서 1시간에서 120시간 동안 교반할 수도 있다. 또한, 상기 반응시 가수분해와 축합반응을 진행하기 위한 촉매로서, 염산, 아세트산, 불화수소, 질산, 황산, 요오드산 등의 산 촉매, 암모니아, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨, 이미다졸 등의 염기 촉매 및 Amberite 등 이온교환수지가 사용될 수 있으며, 이들 촉매는 단독으로 사용될 수도 있으나 이들을 조합하여 사용하는 것도 가능하다. 촉매의 양은 특별히 제한되지 않으나, 실록산 수지 100 중량부 기준 0.0001 내지 약 10 중량부를 첨가할 수 있다.

[38] 상기 가수분해와 축합반응이 진행된다면, 부산물인 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.

[39] 이와 같이 축합반응에 의해 합성된 상기 실록산 수지는 반응시 첨가되는 모노머들에 의해 점도와 경화 속도를 조절할 수 있으며, 이를 통해 용도에 맞는 최적의 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 상기와 같은 반응을 통해 얻어진 실록산 수지는 가교시 분자간 공간이 확보되므로 경화 수축에 의한 켈 현상을 방지할 수 있으며, 가교 및 금속 원소에 의한 높은 표면 경도 구현이 가능하게 된다.

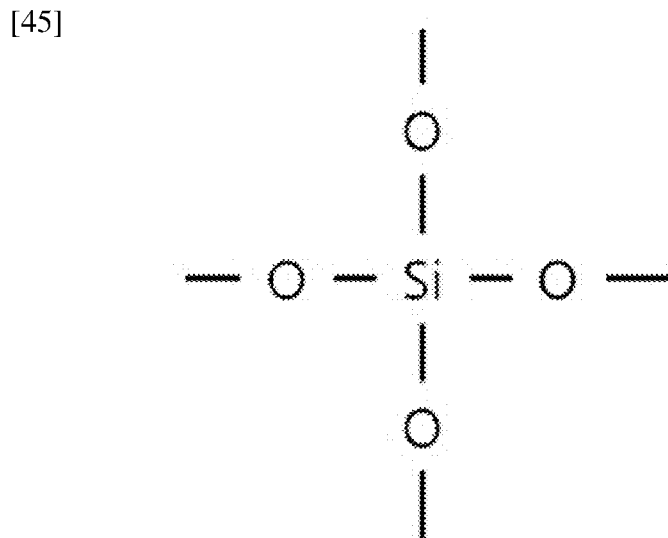
[40] 한편, 본 발명의 상기 실록산 수지는 이에 그치지 않고, 상기 화학식 1로 표기되는 알콕시 실란과 화학식 2로 표기되는 알콕시 금속에 하기 화학식 3으로 표기되는 알콕시 실란을 더 포함하여 화학 결합을 이루고 있는 것일 수 있다.

[41] <화학식 3> $Si(OR^3)_4$

[42] 상기 화학식 3에서 R^3 는 C_1 내지 C_4 의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[43] 상기 화학식 3으로 표기되는 알콕시 실란은 분자 구조내에 실란 Q 구조 즉, Si에 알콕시 관능기가 없는 하기 <구조식 1>과 같은 화학 결합 구조를 포함함으로써, 우수한 경도를 확보할 수 있다. 즉, 유리의 분자 구조에서 찾아 볼 수 있는 Q구조를 분자 구조내에 포함함에 따라 본 발명의 수지 조성물은 경화시 유리와 유사한 단단함을 구현할 수 있게 되는 것이다.

[44] <구조식 1>



[46] 이때, 본 발명에서 상기 화학식 1로 표기되는 알콕시 실란 및 화학식 3로 표기되는 알콕시 실란은 몰 비율이 99:1 내지 20:80인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 85:15 내지 45:55인 것이 고경도를 확보하면서 중합 시 Gelation을 방지하는데 용이하다. 화학식 1의 화합물과 화학식 3을 함께 사용될 경우, 표면 경도 향상에 보다 유리하나, 화학식 3의 화합물이 상기 범위를 초과하여 존재할

경우 중합시 Gelation 발생 우려가 있어 중합 컨트롤이 곤란할 수 있으니 주의하는 것이 좋다.

- [47] 또한, 본 발명이 상기 화학식 3을 더 포함할 경우, 상기 화학식 2으로 표시되는 알콕시 금속 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란 및 화학식 3로 표시되는 알콕시 실란의 합 총 100몰에 대해 0.2몰% 내지 5.0몰% 포함되는 것이 합성 제어에 보다 바람직하다.
- [48] 이로써 제조된 본 발명의 실록산 수지는 상기 화학식 3을 포함하지 않는 경우, 중량평균 분자량이 5,000 내지 22,000, 다분산 지수(PDI, 분자량 분포도)가 1.5 내지 3.1인 것이 바람직하고, 상기 화학식 3을 포함하는 경우엔 중량평균 분자량이 3000 내지 50000 이고, 다분산 지수(PDI)가 1.5 내지 7.0인 것이 바람직하다.
- [49] 본 발명에서 상기 분자량 및 분자량 분포도(PDI, Mw/Mn)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC) (Waters사 제품, 모델명 e2695)에 의해 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)을 구한 것을 적용한 값이다. 보다 구체적으로는 측정하는 중합체 1%의 농도가 되도록 테트라히드로푸란에 용해시켜 GPC에 20 μ l 주입하되, 1.0mL/분의 유속으로 유입하였고, 30°C에서 분석을 수행하였다. 또한, 컬럼은 Waters사 Styragel HR3 2개를 직렬로 연결하였고, 검출기로는 RI 검출기 (Waters사 제품, 2414)를 이용하여 40°C에서 측정하였다. 또한, 측정된 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나누어 PDI(분자량 분포도)를 산출하였다.
- [50] 나아가, 본 발명의 하드 코팅 조성물은 상기 실록산 수지를 제 1 성분으로 하고, 제 2 성분으로서, 에폭시 수지 및 아크릴계 수지 중 적어도 하나를 포함한다. 보다 구체적으로 상기 제 2 성분은 에폭시기, 옥세탄기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 우레탄 아크릴레이트기 및 에틸렌옥사이드(EO) 부가형 아크릴레이트기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 모노머 또는 올리고머일 수 있다.
- [51] 본 발명에서 상기 제 2 성분을 포함하게 될 경우, 실록산 수지와 모노머 또는 실록산 수지와 올리고머간 결합이 발생되어 선형 구조가 보다 길어짐에 따라 상기 제 2성분을 첨가하지 않았을 때 대비하여 실록산 수지가 발현하는 정도를 그대로 유지하면서 동시에 모노머 또는 올리고머에 의한 분자내 간격을 확대시킬 수 있어, 경화막의 유연성을 보다 증대시킬 수 있다.
- [52] 본 발명에서 상기 에폭시 수지는 글리시딜형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지 및 옥세탄계 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이때, 상기 글리시딜형 에폭시 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지 또는 이들의 수소첨가물; 디시클로펜타디엔 골격을 가지는 에폭시 수지; 트리글리시딜이소시아누레이트 골격을 가지는 에폭시 수지; 카르도 골격을 가지는 에폭시 수지; 및 폴리실록산 구조를 가지는 에폭시 수지;중 어느 하나일

수 있다.

[53] 또, 상기 지환식 에폭시 수지는

3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트,

1,2,8,9-디에폭시리모넨, ϵ -카프로락톤 올리고머의 양단에 각각

3,4-에폭시시클로헥실메탄올과 3,4-에폭시시클로헥산카르복시산이 에스테르

결합된 것 또는 수소 첨가 비스페놀 A 골격을 가지는 에폭시 수지일 수 있으며,

상기 옥세탄계 수지는 하이드록시 구조를 가지는 옥세탄 수지, 에테르계 옥세탄

수지 또는 메톡시 메틸 벤젠 구조를 가지는 옥세탄 수지일 수 있다.

[54] 또한, 본 발명에서 상기 아크릴계 수지는 구체적으로 예를 들어, 비스페놀-A

에틸렌옥사이드 디아크릴레이트, 비스페놀-A 에틸렌옥사이드

디메타아크릴레이트, 비스페놀-A 에톡시레이트 디아크릴레이트, 비스페놀-A

에톡시레이트 디아크릴레이트, 비스페놀-A 폴리에톡시레이트 디아크릴레이트,

비스페놀-A 디아크릴레이트, 비스페놀-S 디아크릴레이트,

디사이클로펜타디에닐 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트,

트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨

테트라아크릴레이트, 비스페놀-A 디메타크릴레이트, 비스페놀-S

디메타크릴레이트, 디사이클로펜타디에닐 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨

트리메타크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트

트리메타크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트 중 선택된

적어도 1종일 수 있으며, 아크릴계 수지 역시 시판품을 사용할 수 있다.

[55] 본 발명에서 상기 에폭시 수지 또는 아크릴계 수지는 단독으로 사용하거나 2종

이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 혼합하여 사용되는 수지

간의 상용성이 저하되는 경우가 발생하여 코팅 도막의 균일성이 낮아질 수

있으므로, 단독 내지 3종 이하로 혼합하여 사용하는 것이 더욱 바람직할 수 있다.

[56] 이상, 설명한 상기 제 1 성분 및 제 2 성분은 본 발명의 하드 코팅용 수지

조성물에서 중량 기준 9:1 내지 6:4의 혼합 비율로 포함되는 것이 바람직하다.

상기 실록산 수지를 초과 비율로 사용하면 경도, 내마모성 및 내열성은

우수하지만, 유연성이 부족하여 하드 코팅 이후의 절단 등의 공정에서

크랙(crack)이 발생할 수 있으며, 에폭시 수지 또는 아크릴계 수지를 초과 비율로

사용하면 하드 코팅 층이 필수적으로 필요한 물성인 경도를 확보할 수 없게

된다.

[57] 한편, 본 발명의 하드 코팅용 수지 조성물은 상기 제 1 성분 및 제 2 성분

이외에도 실록산 수지의 중합을 위해 개시제를 추가적으로 포함할 수 있으며,

예를 들어 유기금속염 등의 광중합개시제 또는 아민, 이미다졸 등의 열중합

개시제를 사용할 수 있으며, 양이온 중합제를 포함하는 것도 좋다. 다만,

개시제의 첨가량은 수지 조성물 총 100중량부에 대해 약 0.5 내지 5 중량부로

포함될 수 있다. 0.5 중량부 미만으로 포함되면 충분한 경도를 얻기 위한 하드

코팅 층의 경화 시간이 증대되어 효율성이 저하되며, 5 중량부를 초과할 경우

- 하드 코팅 층의 황색도가 증대되어 투명한 코팅 층을 얻기가 어려워 질 수 있다.
- [58] 또한, 본 발명의 상기 하드 코팅용 수지 조성물은 특별한 기능발현이나 필요에 따라 추가로 계면 활성제, 산화 방지제 및 레벨링제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 특히, 상기 실록산 수지의 점도를 제어하여 가공성을 더욱 용이하게 함과 동시에 코팅막의 두께를 조절하기 위해 유기용매를 더 첨가할 수 있다.
- [59] 유기용매의 첨가량은, 특별히 제한되지 않으나, 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 노르말 헥산, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소류 등으로 이루어진 용매로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [60] 이에 따라, 본 발명은 기재필름; 및 상기 기재필름의 적어도 일면에 적층되며, 상기 하드 코팅용 수지 조성물을 경화하여 제조한 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름을 제공할 수 있으며, 본 발명에 의한 하드 코팅 필름은 경도, 밀착성, 내굴곡성, 내화학성 및 내마모성 등의 물리적 특성이 우수하며, 제조 및 가열 처리시 발생하는 쉼, 가공시 굴곡에 의한 갈라짐 및 벗겨짐 등과 같은 현상을 방지할 수 있다.
- [61] 보다 구체적으로 본 발명의 하드 코팅 필름은 코팅층이 형성된 방향으로 ASTM D3363 측정 기준, 4H 내지 9H이고, 화학식 3의 알콕시 실란을 포함하는 경우엔 100mm X 100 mm의 면적 기준, 25°C 및 50% RH 조건에서 24시간 방치 후, 수평 바닥으로부터 필름의 모서리가 이격되는 최대 쉼(Curl) 값이 30mm일 수 있어 디스플레이 보호용 필름으로 특히 적합하게 적용될 수 있다. 또, 제 2 성분까지 혼합하면, 상기 하드 코팅 필름은 코팅면 반대 방향으로 굴곡 형성 시 코팅층에 크랙이 발생되지 않는 필름 최소 곡률 반지름이 2mm 내지 6mm 정도로 매우 우수한 굴곡성을 갖게 되어 플렉서블이 구현될 수 있다.
- [62] 본 발명에서는 광중합 또는 열중합 경화 전, 별도의 열처리를 통해 표면을 균일하게 하는 공정을 더 수행할 수 있는데, 이와 같은 추가 열처리를 통해서 하드 코팅층의 경도를 더욱 향상시킬 수 있다. 이때, 광 중합의 경우 상기 열처리는 기재에 따라 40°C 이상 약 200°C 이하의 온도에서 2분 내지 60분간 수행될 수 있고, 열중합의 경우 기재에 따라 60°C 이상 약 300°C 이하의 온도에서 2분 내지 60분간 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또, 열처리 이후 광중합은 50mJ/cm² 이상 20,000mJ/cm² 이하, 보다 바람직하게는 200mJ/cm² 이상 5,000mJ/cm² 이하에서 수행하는 것이 경도를 충분히 확보하면서도 황변 발생을 보다 억제할 수 있는 측면에서 유리할 수 있다.
- [63] 상기 하드 코팅 수지 조성물을 기재에 도포하는 방법으로는 스프레이, 딥코팅, 스핀 코팅, 다이 코팅, 콤마 코팅, 스크린코팅, 잉크젯 프린팅, 패드 프린팅,

나이프 코팅, 키스 코팅, 바 코팅 및 그라비아 코팅 중에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의해 코팅이 이루어질 수 있고, 기재 종류나 용도 등에 따라 하드 코팅 수지 조성물로 형성된 하드 코팅 층의 두께를 용이하게 조절할 수 있으며, 본 발명에서는 2 내지 60 μm , 바람직하게는 10 내지 30 μm 두께에서 하드 코팅 필름의 경도와 굴곡성을 동시에 확보할 수 있다.

- [64] 반드시 이에 한정되는 것은 아니나, 본 발명에서 상기 기재 필름은 폴리에틸렌설포네이트(PES) 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리스티렌(PS), 메틸메타크릴레이트-스티렌(MS), 폴리카보네이트(PC) 필름, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 필름, 설린(Surllyn, 미국의 BFGoodrich사 제조) 및 폴리이미드(PI) 필름 등을 포함하는 유기 합성 수지 필름을 단독 또는 2이상 적층한 것일 수 있다.
- [65] 또한, 본 발명의 하드 코팅용 수지 조성물은 목적에 따라서는 유리, 수정, 글래스 웨이퍼 및 실리콘 웨이퍼 등과 같은 무기 기재에도 도포되어 하드 코팅층을 형성할 수도 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [66] 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.

[67] [제 1 실시예]

[68] 실시예 1-1. 광경화 코팅 경화물 제조

- [69] 227.96mL의 KBM-303(Shinetsu社), 2.96mL의 Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社) 및 27.02mL의 H₂O를 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 0.2g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 24시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45 μm 테프론 필터를 사용해 여과하여 Titanium이 공유 결합된 실록산 수지를 얻었다. 상기 수지의 분자량은 GPC를 이용하여 측정하였으며, 7245의 수평균분자량과 20146의 중량평균분자량, 그리고 2.78의 다분산지수(PDI, M_w/M_n)값을 가짐을 확인하였다.

- [70] 다음으로, 광개시제로 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가한 후, 무색 폴리이미드 표면위에 10, 20, 30 μm 으로 두께를 달리하여 코팅하고, 315nm 파장의 자외선 램프에 30초간 노출하여 광경화하여, 고경도 코팅 경화물을 제작하였다.

[71] 실시예 1-2. 열경화 코팅 경화물 제조

- [72] 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실록산 수지를 수득한 후, 광개시제 대신 열중합개시제로 2-ethyl-4-methylimidazole (Sigma-Aldrich社)를 수지 100 중량부 대비 2 중량부 첨가하고, 무색 폴리이미드 표면위에 10, 20, 30 μm 으로 두께를 달리하여 코팅하였다. 이를 120°C의 온도에서 4시간 동안 열처리하여, 고경도 코팅 경화물을 제작하였다.

- [73] 실시예 1-3. Aluminum alkoxide 첨가
- [74] 2.96mL의 Titanium isopropoxide 대신 1.62g의 Aluminum ethoxide (Sigma-Aldrich社)를 첨가하여 수평균 분자량이 7027, 중량평균 분자량이 21325, 다분산지수가 3.03인 실록산 수지를 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 코팅하여 코팅경화물을 제조하였다.
- [75] 실시예 1-4. Zinc alkoxide 첨가
- [76] 2.96mL의 Titanium isopropoxide 대신 1.27g의 Zinc methoxide(Sigma-Aldrich社)를 첨가하여 수평균 분자량이 7312, 중량평균 분자량이 20072, 다분산지수가 2.74인 실록산 수지를 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 코팅하여 코팅 경화물을 제조하였다.
- [77] 실시예 1-5. Titanium alkoxide 함량 변화(0.1mol%)
- [78] Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社)를 0.30mL 첨가하여 수평균 분자량이 7592, 중량평균 분자량이 20324, 다분산지수가 2.67인 실록산 수지를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 코팅하여 코팅 경화물 제조하였다.
- [79] 실시예 1-6. Titanium alkoxide ratio 변화 (0.5mol%)
- [80] Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社)를 1.48mL 첨가하여 수평균 분자량이 6985, 중량평균 분자량이 19952, 다분산지수가 2.85인 실록산 수지를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 코팅하여 코팅 경화물을 제조하였다.
- [81] 실시예 1-7. Titanium alkoxide ratio 변화 (1.5mol%)
- [82] Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社)를 4.44mL 첨가하여 수평균 분자량이 7428, 중량평균 분자량이 20523, 다분산지수가 2.76인 실록산 수지를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 코팅하여 코팅 경화물 제조하였다.
- [83] 실시예 1-8. Titanium alkoxide ratio 변화 (1.8mol%)
- [84] Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社)를 5.33mL 첨가하여 수평균 분자량이 7790, 중량평균 분자량이 21338, 다분산지수가 2.74인 실록산 수지를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 코팅하여 코팅 경화물 제조하였다.
- [85] 실시예 1-9. Titanium alkoxide ratio 변화 (2.0mol%) 및 반응 시간 조절
- [86] Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社)를 5.92mL 첨가한 것과 반응 시간을 5시간 진행한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수평균분자량 3438 중량평균분자량 5151 다분산지수 1.5 인 실록산 수지를 얻었으며, 이를 코팅하여 코팅 경화물을 제조하였다.
- [87] 실시예 1-10. Titanium alkoxide ratio 변화 (5.0mol%) 및 반응 시간 조절
- [88] Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社)를 14.80mL 첨가한 것과 반응 시간을

2시간 진행한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수평균분자량 2654 중량평균분자량 5600 다분산지수 2.1 인 실록산 수지를 얻었으며, 이를 코팅하여 코팅 경화물을 제조하였다.

[89] 비교예 1-1. 광경화 코팅 경화물

[90] Titanium isopropoxide를 첨가하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 수평균 분자량이 5395, 중량평균 분자량이 15116, 다분산지수가 2.80인 실록산 수지를 수득하였다. 이후, 상기 실시예 1-1과 동일한 조건으로 코팅하여 비교예 1을 통해 수득된 실록산 수지가 코팅된 코팅 경화물을 제조하였다.

[91] 비교예 1-2. 열경화 코팅 경화물

[92] 상기 비교예 1-1과 동일한 수지를 이용하되, 실시예 2와 같은 열경화 코팅 방법을 이용하여 코팅 경화물을 제조하였다.

[93] 비교예 1-3. Titanium alkoxide ratio 변화(5.5mol%) 및 반응시간 조절

[94] Titanium isopropoxide(Sigma-Aldrich社)를 16.28mL 첨가하고 반응시간을 1시간 미만으로 제어한 것을 제외하고 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지를 제조하여 필름에 코팅하고자 하였으나, 수지의 겔화 제어가 곤란하였고 이에 따라 유기용매에 대한 용해성이 급격히 떨어져 코팅에 적합하지 않았다.

[95] <제 1 측정예>

[96] 이어서, 코팅에 적합하지 않은 비교예 1-3을 제외하고, 상기 실시예 1-1 내지 1-10과 비교예 1-1 내지 1-2를 대상으로 하여 하기 방법에 따라 물성 평가를 실시하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[97] (1) 표면 경도: 일본 IMOTO사의 연필경도 측정기를 사용하여 ASTM D3363에 따라 180mm/min의 속도로 하중을 750gf로 연필경도를 측정하였다.

[98] (2) 켈 발생: 코팅된 필름을 30cm X 21cm로 잘라 평면에 위치시켰을 때 각 모서리의 일변이 평면으로부터 이격되는 거리의 최대값으로 측정하였다.

[99] (3) 내화학성: 슬라이드 글라스에 1cm X 1cm로 자른 필름을 코팅면이 위로 가게 접착테이프(3M)로 고정시킨 후, 아세톤, NMP, KOH 0.05% 수용액에 12시간 동안 담근 후 코팅 층의 박리가 발생하는지 여부를 측정하여 박리가 발생할 경우 불량, 발생하지 않을 경우 양호로 판단하여 하기 표 1에 반영하였다.

[100] [표 1]

[101]

	알콕시 금속 함량	표면 경도			컬			내화학적		
		10um	20um	30um	10um	20um	30um	10um	20um	30um
실시예 1-1	1 mol%	7H	8H	9H	0cm	0cm	0.5cm	양호	양호	양호
실시예 1-2	1 mol%	5H	6H	6H	0cm	0cm	0cm	양호	양호	양호
실시예 1-3	1 mol%	7H	8H	8H	0cm	0cm	0.7cm	양호	양호	양호
실시예 1-4	1 mol%	7H	8H	8H	0cm	0cm	0.6cm	양호	양호	양호
실시예 1-5	0.1 mol%	6H	7H	7H	1cm	1.5cm	2.0cm	양호	양호	양호
실시예 1-6	0.5 mol%	6H	7H	8H	0.7cm	1.0cm	1.8cm	양호	양호	양호
실시예 1-7	1.5 mol%	7H	8H	9H	0cm	0cm	0.5cm	양호	양호	양호
실시예 1-8	1.8 mol%	7H	8H	9H	0cm	0cm	0.5cm	양호	양호	양호
실시예 1-9	2 mol%	7H	8H	9H	0cm	0cm	0.5cm	양호	양호	양호
실시예 1-10	5 mol%	7H	8H	9H	0cm	0cm	0.8cm	양호	양호	양호
비교예 1-1	-	5H	5H	6H	2cm	3cm	5cm	양호	양호	양호
비교예 1-2	-	2H	3H	3H	0cm	0cm	0cm	양호	양호	양호

[102] 두께에 따른 표면경도 측정 결과에 따르면, 비교예 1-1 및 1-2에 비해 알콕시 금속을 첨가한 실시예 1-1 내지 1-10의 표면경도와 컬 특성이 현저히 개선됨을 확인할 수 있었으며, 이때 열경화(실시예 1-2)보다 광경화(실시예 1-1)에 의한 경화가 표면경도에 좀 더 유리한 것으로 나타났다. 이에 반해, 열 경화시에는 30 μ m의 두께에서도 컬이 발생하지 않아 컬 발생 억제 측면에서는 열 경화가 보다 유리할 수 있음이 확인되었다.

[103] 나아가, 실시예 1-5 내지 1-10의 컬특성을 대비해 봄으로써, 알콕시 금속의 첨가량이 더 증가할 경우, 분자구조내 분자간 거리가 확보되어 컬 특성이 좀 더 개선될 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 알콕시 금속 함량이 2몰% 이상 첨가되는 시점(실시예 1-9, 실시예 1-10)에서는 반응 시간을 줄여줌으로써 표면경도와 컬 발생을 억제할 수 있었으나, 5.0몰%를 초과하는 비교예 1-3의 경우, 겔화가 진행되기 전에 반응을 멈추면 충분한 반응이 이루어지지 않거나, 충분한 반응을 고려해서 반응시간을 최소화하는 경우에는 겔화의 진행을 억제할 수 없어 수지의 점도가 급격히 상승하였으며 이에 따라 코팅이 어려운 것을 확인할 수 있었다.

[104] [제 2 실시예]

[105] 우선, 제 2 실시예에서 본 발명의 화학식 3으로 표시되는 알콕시 실란을 TEOS만 사용한 이유는 TEOS가 가격이 싸고 구하기 쉽기 때문일 뿐, 이외의 다른 알콕시기를 사용하더라도 중합생성물의 분자구조에 Q구조를 갖게 되는 것은 동일하다.

[106] 실시예 2-1

[107] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 365.87g : 2.50g : 40.66mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 0.85g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 5000, 다분산지수 2.0)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[108] 실시예 2-2

[109] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 332.61g : 29.69g : 41.87mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 2.13g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 10000, 다분산지수 2.2)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[110] 실시예 2-3

[111] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 295.66g : 59.37g : 43.22mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 4.26g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 15000, 다분산지수 3.0)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[112] 실시예 2-4

[113] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 184.79g : 146.87g : 47.28mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 12.79g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 37000, 다분산지수 4.3)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[114] 실시예 2-5

- [115] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 73.91g : 234.37g : 51.33mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 21.32g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였더니 Gel화되어 컨트롤이 힘들었다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 50000, 다분산지수 6.2)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.
- [116] 실시예 2-6
- [117] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 73.91g : 234.37g : 51.33mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 21.32g 첨가하여 Gel화 방지를 위해 60°C에서 3시간 동안 교반하였더니 Gel화되지 않고 수월하게 실록산 수지(중량평균분자량 3500, 다분산지수 1.8)를 수득할 수 있었다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.
- [118] 실시예 2-7
- [119] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 295.66g : 53.12g : 43.22mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 12.79g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 28000, 다분산지수 3.2)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.
- [120] 실시예 2-8
- [121] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 295.66g : 601.87g : 43.22mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 0.85g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 24000, 다분산지수 2.8)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.
- [122] 실시예 2-9
- [123] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 184.79g : 146.87g : 48.54mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 21.32g 첨가하되, 60°C에서 10시간동안 교반할 경우 Gel화되어 컨트롤이 힘들어 교반 시간을

5시간으로 단축하여 반응시켰다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 30000, 다분산지수 5.2)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[124] 실시예 2-10

[125] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 258.70g : 90.62g : 44.57mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 4.26g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 18000, 다분산지수 3.9)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[126] 비교예 2-1

[127] KBM-403(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 (Sigma-Aldrich社) 350.96g : 2.50g : 40.66mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고 Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社) 0.85g 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 4000, 다분산지수 1.8)를 얻었다. 다음으로, 상기 수득된 실록산 수지에 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[128] 비교예 2-2

[129] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 295.66g : 60.94g : 43.22mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 21000, 다분산지수 2.3)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[130] 비교예 2-3

[131] KBM-303(Shinetsu社) 및 Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社), H₂O를 365.87g : 4.26g : 40.66mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하고, 60°C에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 5000, 다분산지수 2.6)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[132] 비교예 2-4

[133] KBM-303(Shinetsu社), TEOS(Sigma-Aldrich社) 및 H₂O를 36.96g : 281.25g :

52.68mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후 수산화나트륨 0.06g을 촉매로 첨가하여 반응하되, 60°C에서 10시간동안 교반할 경우 Gel화되어 컨트롤이 힘들어 교반 시간을 5시간으로 단축하여 반응시켰다. 이후, 0.45um 테프론 필터를 사용해 여과하여 실록산 수지(중량평균분자량 48000, 다분산지수 6.8)를 얻었다. 다음으로, 광개시제인 IRGACURE 250(BASF社)를 상기 실록산 수지 100 중량부 대비 3 중량부 첨가하여 하드 코팅용 수지 조성물을 얻었다.

[134] <제 2 측정예>

[135] 상기 실시예 2-1 내지 2-10 및 비교예 2-1 내지 2-4의 하드 코팅용 수지 조성물을 기재인 75 μ m 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(제조사: 코오롱, 제품명: HP34P)의 일면에 각각 10, 20, 30 μ m 으로 두께를 달리하여 코팅한 뒤, 80°C 오븐에서 30분 동안 건조하고, 자외선 조사장치로 하드 코팅 조성물을 도포한 방향에서 80mW/cm²의 조도로 1,000mJ/cm²을 조사한 후, 85°C 오븐에서 24시간 동안 열처리를 진행하여 하드 코팅 필름을 제조하였다. 이어서, 제조된 하드 코팅 필름을 대상으로 하여 하기 방법에 따라 물성 평가를 실시하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[136] (1) 표면 경도: 일본 IMOTO사의 연필경도 측정기를 사용하여 ASTM D3363에 따라 180mm/min의 속도로 하중을 750gf로 연필경도를 측정하였다.

[137] (2) 켈 발생: 코팅된 필름을 100mm X 100 mm로 잘라 25°C 및 50% RH 조건에서 24시간 방치 후, 평면에 위치시켰을 때 각 모서리의 일변이 평면으로부터 이격되는 거리의 최대값으로 측정하였다.

[138] (3) 내마모성: 평면에 20cm X 5cm로 자른 필름을 코팅면이 위로 가게 접착테이프(3M)로 고정시킨 후, #0000 부직포를 감은 봉으로 1kgf의 하중, 15RPM 속도로 1000회 동안 표면을 왕복시켰을 때 스크래치가 발생하는지 여부를 측정하여 스크래치가 발생할 경우 불량, 발생하지 않을 경우 양호로 판단하여 하기 표 2에 반영하였다.

[139] [표 2]

[140]

	표면 경도			내마모성			컬(mm) ¹⁾		
	10um	20um	30um	10um	20um	30um	10um	20um	30um
실시예 2-1	6H	6H	7H	양호	양호	양호	0	0	0
실시예 2-2	6H	7H	7H	양호	양호	양호	0	0	0
실시예 2-3	6H	7H	8H	양호	양호	양호	0	0	1
실시예 2-4	7H	8H	9H	양호	양호	양호	1	2	2
실시예 2-5	8H	8H	9H	양호	양호	양호	8	10	12
실시예 2-6	8H	8H	9H	양호	양호	양호	9	11	13
실시예 2-7	6H	7H	8H	양호	양호	양호	0	0	1
실시예 2-8	6H	7H	8H	양호	양호	양호	0	0	1
실시예 2-9	7H	8H	9H	양호	양호	양호	0	1	1
실시예 2-10	7H	8H	8H	양호	양호	양호	0	1	1
비교예 2-1	2H	2H	3H	NG	NG	NG	10	15	20
비교예 2-2	6H	7H	8H	양호	양호	양호	13	17	22
비교예 2-3	3H	4H	5H	NG	NG	NG	0	0	0
비교예 2-4	8H	9H	9H	양호	양호	양호	20	25	30

1) 컬의 경우 ±2~3mm 오차 범위

[141] 상기 표 2를 통해 확인할 수 있듯이, 지환식 에폭시기가 아닌 일반 에폭시기를 갖는 알콕시 실란을 사용한 비교예 2-1 대비 실시예 2-3 내지 2-10은 모두 표면 경도와 내마모성이 우수하게 나타났다. 특히, 비교예 2-1은 알콕시 금속을 첨가했음에도 불구하고 지환식 에폭시기를 갖는 알콕시 실란을 기본적으로 포함하지 않음에 따라 표면 경도는 물론 컬 특성이 크게 개선되지 못하였다. 비교예 2-2는 TEOS첨가량을 늘려 표면경도를 비교예 2-1보다는 향상시켰으나 역시 알콕시 금속을 첨가하지 않아 컬 특성은 개선되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이에 반해, 실시예 2-1 내지 2-2는 비교예 2-2 대비 TEOS 첨가량이 적어 경도는 미약하게 낮지만 알콕시 금속을 첨가함에 따라 컬에서 대폭 개선되는 것을 확인하였다.

[142] 또한, 비교예 2-3의 경우 TEOS를 적용하지 않음으로 인해 표면경도와 내마모성이 상대적으로 낮은 것으로 나타났고, 비교예 2-4의 경우 표면 경도와

내마모성은 충분히 확보될 수 있었으나, TEOS의 비율은 지나치게 높고, 알콕시 금속 화합물은 첨가되지 못하여 켈 특성 개선 효과가 크지 않았다. 이에 반해, 실시예 2-1 내지 2-10은 모두 비교예 2-3 및 2-4에 비해 표면경도 및 내마모성, 켈 특성이 균형있게 개선된 것으로 확인되었다.

[143] 따라서, 본 발명의 하드 코팅 수지 조성물을 이용하여 제조된 하드 코팅 필름은 경도, 내마모성 및 켈 특성이 우수하므로, 특히 디스플레이 보호용 필름으로 적합할 수 있다는 것을 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

[144] 다만, TEOS의 함량이 알콕시 실란 총 합을 기준으로 75몰% 이상이고, 알콕시 금속(Titanium isopropoxide)이 알콕시 실란 총 합에 대해 0.2몰% 내지 5.0몰% 인 실시예 2-5 및 2-6은 실시예 2-1 내지 2-4 및 2-7 내지 2-10에 비해 경도 및 내마모성은 변화가 없었으나, 켈 특성이 조금 뒤쳐지는 것으로 나타났다. 이에 따라, TEOS의 함량이 알콕시 실란 총 합을 기준으로 17몰% 내지 20몰%고, 알콕시 금속이 알콕시 실란 총 합에 대해 0.2몰% 내지 3몰% 포함인 실시예 2-3, 2-7 및 2-8이나, TEOS의 함량이 알콕시 실란 총 합을 기준으로 29몰% 내지 52몰%이고, 알콕시 금속이 알콕시 실란 총 합에 대해 1몰% 내지 5.0몰% 포함된 실시예 2-4, 2-9 및 2-10이 보다 바람직한 것으로 분석되었다.

[145] [제 3 실시예]

[146] 중합예 1

[147] KBM-303 (Shinetsu社), Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社), H₂O를 245.2g:1.4g:27.2mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 (Sigma-Aldrich社) 0.1g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하면서 딥스탁 장치로 생성되는 알코올을 제거하면서 반응을 진행하여 실록산 수지 중합물 1을 얻었다.

[148] 중합예 2

[149] KBM-303 (Shinetsu社), Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社), H₂O를 241.5g:5.7g:27.2mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 (Sigma-Aldrich社) 0.1g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하면서 딥스탁 장치로 생성되는 알코올을 제거하면서 반응을 진행하여 실록산 수지 중합물 2을 얻었다.

[150] 중합예 3

[151] KBM-303 (Shinetsu社), Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社), H₂O를 234.1g:14.2g:27.2mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 (Sigma-Aldrich社) 0.1g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하면서 딥스탁 장치로 생성되는 알코올을 제거하면서 반응을 진행하여 실록산 수지 중합물 3을 얻었다.

[152] 중합예 4

[153] KBM-303 (Shinetsu社), Aluminum ethoxide(Sigma-Aldrich社), H₂O를 259.8mL:1.62g:27.2mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후,

수산화나트륨 0.1g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하면서 딥스탁 장치로 생성되는 알코올을 제거하면서 반응을 진행하여 실록산 수지 중합물 4를 얻었다.

[154] 비교 중합예 1

[155] KBM-303 (Shinetsu社), H₂O를 246.4g: 27.2mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 (Sigma-Aldrich社) 0.1g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하면서 딥스탁 장치로 생성되는 알코올을 제거하면서 반응을 진행하여 실록산 수지 중합물 5을 얻었다.

[156] 비교 중합예 2

[157] KBM-303 (Shinetsu社), Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich社), H₂O를 231.6g:17.1g:27.2mL의 비율로 혼합하여 500mL 플라스크에 넣은 후, 수산화나트륨 (Sigma-Aldrich社)0.1g을 촉매로 첨가하여 60°C에서 10시간 동안 교반하면서 딥스탁 장치로 생성되는 알코올을 제거하면서 반응을 진행하여 실록산 수지 중합물 3을 얻었다.

[158] 상기 중합예 1 내지 4 및 비교 중합예 1 내지 2의 내용을 정리하면 다음과 같다.

[159] [표 3]

[160]

구분	알콕시 금속화합물	중량평균분자량	다분산지수
중합예 1	Titanium isopropoxide 0.5몰%	5,800	1.8
중합예 2	Titanium isopropoxide 2몰%	8,200	2.2
중합예 3	Titanium isopropoxide 5몰%	20,500	2.8
중합예 4	Aluminum ethoxide 1몰%	19,750	2.1
비교 중합예 1	미사용	8,700	1.7
비교 중합예 2	Titanium isopropoxide 6몰%	겔화되어 측정 불가	

[161] 실시예 3-1

[162] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 1에서 제조한 실록산 수지와 3:1의 중량비(실록산 수지=3)로 혼합하였다. 상기 혼합된 혼합물의 총 중량을 기준으로 희석 용매로 메틸 에틸 케톤 40중량%, 광개시제로 트리아릴설포니움 헥사플로로안티모네이트 (시그마-알드리치사) 1 중량%, 첨가제로 실리콘계 레벨링제(제조사:BYK, 제품명: BYK-333) 0.4 중량%를 첨가하고, 교반기를 이용하여 1시간 동안 교반하여 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.

[163] 실시예 3-2

[164] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 2에서 제조한 실록산

수지와 9:1의 중량비(실록산 수지=9)로 혼합하였다. 이후 상기 실시예 3-1과 동일한 방법으로 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.

[165] 실시예 3-3

[166] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 2에서 제조한 실록산 수지와 3:1의 중량비(실록산 수지=3)로 혼합하였다. 이후 상기 실시예 3-1과 동일한 방법으로 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.

[167] 실시예 3-4

[168] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 2에서 제조한 실록산 수지와 3:2의 중량비(실록산 수지=3)로 혼합하였다. 이후 상기 실시예 3-1과 동일한 방법으로 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.

[169] 실시예 3-5

[170] 페닐 에폭시 아크릴레이트(제조사: 미원상사, 제품명: PE110) 및 비스페놀 A형 EO부가 다이아크릴레이트(제조사: 미원상사, 제품명: M2100)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 2에서 제조한 실록산 수지와 3:1의 중량비(실록산 수지=3)로 혼합하였다. 상기 혼합된 혼합물의 총 중량을 기준으로 희석 용매로 메틸 에틸 케톤 40중량%, 광개시제로 트리aryl설포니움 헥사플로로안티모네이트 (시그마-알드리치사) 0.67 중량%, 1-히드록시사이클로헥실 페닐 케톤(제조사: Basf, 상품명: Irgacure 184) 0.33 중량%, 첨가제로 실리콘계 레벨링제(제조사:BYK, 제품명: BYK-333) 0.4 중량%를 첨가하고, 교반기를 이용하여 1시간 동안 교반하여 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.

[171] 실시예 3-6

[172] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 3에서 제조한 실록산 수지와 3:1의 중량비(실록산 수지=3)로 혼합하였다. 이후 상기 실시예 3-1과 동일한 방법으로 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.

[173] 실시예 3-7

[174] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 4에서 제조한 실록산 수지와 3:1의 중량비(실록산 수지=3)로 혼합하였다. 이후 상기 실시예 3-1과 동일한 방법으로 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.

[175] 비교예 3-1

- [176] 상기 중합예 2에서 제조한 실록산 수지의 중량을 기준으로 기준으로 희석 용매로 메틸 에틸 케톤 40중량%, 광개시제로 트리아릴설포니움 헥사플로로안티모네이트 (시그마-알드리치사) 1 중량%, 첨가제로 실리콘계 레벨링제(제조사:BYK, 제품명: BYK-333) 0.4 중량%를 첨가하고, 교반기를 이용하여 1시간 동안 교반하여 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.
- [177] 비교예 3-2
- [178] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 중합예 2에서 제조한 실록산 수지와 1:1의 중량비로 혼합하였다. 이후 상기 실시예 3-1과 동일한 방법으로 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.
- [179] 비교예 3-3
- [180] 상기 비교중합예 1에서 제조한 실록산 수지의 중량을 기준으로 기준으로 희석 용매로 메틸 에틸 케톤 40중량%, 광개시제로 트리아릴설포니움 헥사플로로안티모네이트(시그마-알드리치사) 1 중량%, 첨가제로 실리콘계 레벨링제(제조사:BYK, 제품명: BYK-333) 0.4 중량%를 첨가하고, 교반기를 이용하여 1시간 동안 교반하여 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.
- [181] 비교예 3-4
- [182] 에틸 옥세타닐 메틸 에테르 (제조사: 토아고세이사, 제품명: OXT221) 및 사이클로 알리파틱 에폭사이드(제조사: 다이셀사, 제품명: Celloxide2021P)를 1:1의 중량비로 혼합하여 준비하였으며, 상기 비교중합예 1에서 제조한 실록산 수지와 3:1의 중량비로 혼합하였다. 이후 상기 실시예 3-1과 동일한 방법으로 하드 코팅 수지 조성물을 제조하였다.
- [183] <제 3 측정예>
- [184] 이와 같이 제조된 상기 실시예 3-1 내지 3-7 및 비교예 3-1 내지 3-4의 수지 조성물을 기재인 75 μ m 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (제조사: 코오롱, 제품명: HP34P)의 일면에 도포한 후, 80 $^{\circ}$ C 오븐에서 30분 동안 건조하고, 자외선 조사장치로 하드 코팅 조성물을 도포한 방향에서 80mW/cm 2 의 조도로 1,000mJ/cm 2 을 조사한 후, 85 $^{\circ}$ C 오븐에서 24시간 동안 열처리를 진행하여 85 μ m 및 100 μ m 두께를 가지는 하드 코팅 필름 각각 2종씩 제조하였다. 이어서, 제조된 하드 코팅 필름을 가지고 하기 물성 평가를 실시하였다.
- [185] (1) 표면 경도: 일본 IMOTO사의 연필경도 측정기를 사용하여 ASTM D3363에 따라 180mm/min의 속도로 하중을 750gf로 연필경도를 측정하였다.
- [186] (2) 굴곡성: 코팅층을 바깥 방향으로 향하게 하여, 1mm 단위로 반지름 간격을 갖는 봉에 감아서 코팅면에 크랙(crack)이 일어나지 않는 최소 반지름을 확인하였다.
- [187] (3) 쉼 발생: 코팅된 필름을 100mm X 100 mm로 잘라 평면에 위치시켰을 때 각 모서리의 일변이 평면으로부터 이격되는 거리의 최대값으로 측정하였다.

[188] [표 4]

[189]

	필름 두께 : 85 μ m			필름 두께 : 100 μ m		
	연필경도	굴곡성	컬	연필경도	굴곡성	컬
실시예 3-1	4H	반지름 3mm 양호	0cm	6H	반지름 6mm 양호	0cm
실시예 3-2	4H	반지름 3mm 양호	0cm	6H	반지름 6mm 양호	0cm
실시예 3-3	4H	반지름 2mm 양호	0cm	6H	반지름 5mm 양호	0cm
실시예 3-4	4H	반지름 2mm 양호	0cm	6H	반지름 5mm 양호	0cm
실시예 3-5	4H	반지름 2mm 양호	0cm	6H	반지름 5mm 양호	0cm
실시예 3-6	4H	반지름 2mm 양호	0cm	6H	반지름 4mm 양호	0cm
실시예 3-7	4H	반지름 2mm 양호	0cm	6H	반지름 5mm 양호	0cm
비교예 3-1	4H	반지름 6mm 양호	0.2cm	6H	반지름 12mm 양호	0.4cm
비교예 3-2	H	반지름 2mm 양호	0.2cm	3H	반지름 5mm 양호	0.5cm
비교예 3-3	3H	반지름 12mm 양호	2.5cm	5H	반지름 22mm 양호	5.2cm
비교예 3-4	3H	반지름 8mm 양호	1.5cm	5H	반지름 15mm 양호	4.5cm

[190] 상기 표 4의 결과로부터, 실시예 3-1 내지 3-7의 하드 코팅 필름은 연필경도, 굴곡성 및 컬 특성 모두 우수한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었으며, 반지름이 6mm이하인 봉에 감더라도 크랙이 발생하지 않아 굴곡성이 아주 우수한 것으로 확인되었다.

[191] 이에 반해, 중합예를 통해 제조한 실록산 수지만으로 코팅층을 형성할 경우 비교예 3-1처럼 굴곡성이 현저히 떨어지는 것으로 나타났고, 실록산 수지의 비율을 떨어뜨린 비교예 3-2의 경우 표면 경도가 확보되지 않는 것으로 확인되었으며, 비교 중합예 1을 통해 제조한 실록산 수지를 이용할 경우 비교예 3-3 및 3-4와 같이 실록산에 포함된 금속함량이 미미하여 결국 하드 코팅층 형성시 컬 발생이 개선되지 못함을 확인할 수 있었다.

[192] 따라서, 본 발명의 하드 코팅 수지 조성물을 이용하여 제조된 하드 코팅 필름은 강도, 굴곡성 및 컬 특성이 우수하여 디스플레이 보호용 필름으로 적용 가능하다는 것을 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란 및 하기 화학식 2로 표시되는 알콕시 금속 화합물을 포함하는 화합물들에 의해 화학 결합된 실록산 수지를 포함하는 하드 코팅용 수지 조성물:
 <화학식 1> $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$
 <화학식 2> $M(OR^3)_m$
 상기 화학식 1 내지 2에서 R^1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 선형의 C_1 내지 C_3 의 알킬기이고, R^2 는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_4 의 알킬기이며, R^3 는 선형 또는 분지형의 C_1 내지 C_4 의 알킬기이다. 또한, M 은 알루미늄, 티타늄 및 아연으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 금속원소이며, n 은 1 내지 3의 정수, m 은 2 내지 4의 정수이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란은 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리프로폭시실란 중 선택된 적어도 하나인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 알콕시 금속 화합물은 상기 알콕시 실란 및 상기 알콕시 금속 화합물 총 물에 대해 0.2몰% 내지 5.0몰%로 포함되는 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 상기 실록산 수지는 중량평균 분자량이 5,000 내지 22,000 이고, 다분산 지수(PDI)는 1.5 내지 3.1인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서, 상기 하드 코팅용 수지 조성물은 상기 실록산 수지를 제 1 성분으로 포함하고, 에폭시 수지 및 아크릴계 수지 중 적어도 하나를 제 2 성분으로 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 제 1 성분 및 제 2 성분은 9:1 내지 6:4의 중량비율로 혼합되는 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서, 상기 제 2 성분은 에폭시기, 옥세탄기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 우레탄 아크릴레이트기 및 에틸렌옥사이드(EO) 부가형 아크릴레이트기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 모노머 또는 올리고머인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 실록산 수지는 하기 화학식 3으로 표시되는 알콕시 실란을 더 포함하여 화학 결합을 이루고 있는 것임을

특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.

<화학식 3> $\text{Si}(\text{OR}^3)_4$

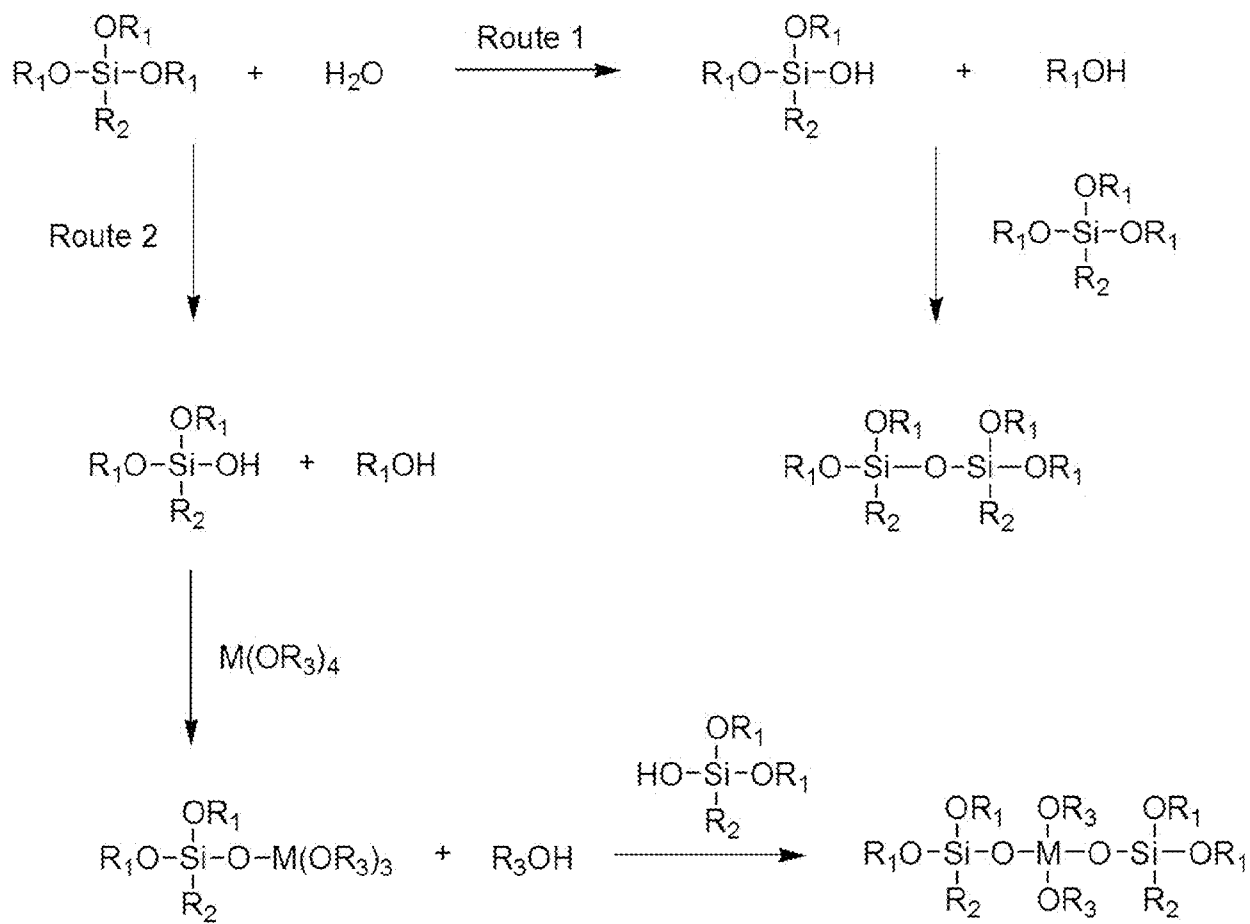
상기 화학식 3에서 R^3 는 C_1 내지 C_4 의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

- [청구항 9] 제 8 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란은 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리프로폭시실란 중 선택된 적어도 하나인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 10] 제 8 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란 및 화학식 3로 표시되는 알콕시 실란은 몰 비율이 99:1 내지 20:80이고, 이때, 상기 화학식 2으로 표시되는 알콕시 금속 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란 및 화학식 3로 표시되는 알콕시 실란의 합 총 100몰에 대해 0.2몰% 내지 5.0몰% 포함되는 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 상기 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시 실란 및 화학식 3으로 표시되는 알콕시 실란은 몰 비율이 85:15 내지 45:55인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 12] 제 8 항에 있어서, 상기 실록산 수지는 중량평균 분자량이 3,000 내지 50,000 이고, 다분산 지수(PDI)가 1.5 내지 7.0인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 13] 제 8 항에 있어서, 상기 하드 코팅용 수지 조성물은 상기 실록산 수지를 제 1 성분으로 포함하고, 에폭시 수지 및 아크릴계 수지 중 적어도 하나를 제 2 성분으로 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서, 상기 제 1 성분 및 제 2 성분은 9:1 내지 6:4의 중량비율로 혼합되는 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서, 상기 제 2 성분은 에폭시기, 옥세탄기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 우레탄 아크릴레이트기 및 에틸렌옥사이드(EO) 부가형 아크릴레이트기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 모노머 또는 올리고머인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지 조성물.
- [청구항 16] 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하드 코팅용 수지 조성물은 유기용매, 광개시제, 열개시제, 산화방지제, 레벨링제 및 코팅조제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가물을 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 하드 코팅용 수지

- 조성물.
- [청구항 17] 기재필름 및 상기 기재필름의 적어도 일면에 상기 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 하드 코팅용 수지 조성물을 경화하여 형성한 하드 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 18] 제 17 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 코팅층이 형성된 방향으로의 표면 경도가 ASTM D3363 측정 기준, 4H 내지 9H인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 19] 기재필름 및 상기 기재필름의 적어도 일면에 상기 제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 하드 코팅용 수지 조성물을 경화하여 형성한 하드 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 20] 제 19 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 코팅층이 형성된 방향으로의 표면 경도가 ASTM D3363 측정 기준, 4H 내지 9H인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 21] 제 19 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 코팅층이 형성된 반대 방향으로 굴곡 형성 시 코팅층에 크랙이 발생되지 않는 필름 최소 곡률 반지름이 2 내지 6mm인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 22] 기재필름 및 상기 기재필름의 적어도 일면에 상기 제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 하드 코팅용 수지 조성물을 경화하여 형성한 하드 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 23] 제 22 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 코팅층이 형성된 방향으로의 표면 경도가 ASTM D3363 측정 기준, 4H 내지 9H인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 24] 제 22 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 100mm X 100 mm로 잘라 25°C 및 50% RH(상대습도) 조건에서 24시간 방치 후, 평면에 위치 시켰을 때 각 모서리의 일변이 평면으로부터 이격되는 거리의 최대 값이 30mm이하인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 25] 기재필름 및 상기 기재필름의 적어도 일면에 상기 제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항의 하드 코팅용 수지 조성물을 경화하여 형성한 하드 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 26] 제 25 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 코팅층이 형성된 방향으로의 표면 경도가 ASTM D3363 측정 기준, 4H 내지 9H인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 27] 제 25 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 100mm X 100 mm로 잘라 25°C 및 50% RH(상대습도) 조건에서 24시간 방치 후, 평면에 위치 시켰을 때 각 모서리의 일변이 평면으로부터 이격되는 거리의 최대 값이 30mm이하인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅

- 필름.
- [청구항 28] 제 25 항에 있어서, 상기 하드 코팅 필름은 코팅층이 형성된 반대 방향으로 굴곡 형성 시 코팅층에 크랙이 발생되지 않는 필름 최소 곡률 반지름이 2 내지 6mm인 것임을 특징으로 하는 하드 코팅 필름.
- [청구항 29] 기재필름 및 상기 기재필름의 적어도 일면에 상기 제 16 항의 하드 코팅용 수지 조성물을 경화하여 형성한 하드 코팅층을 포함하는 하드 코팅 필름.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 183/06(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i, C09D 133/00(2006.01)i, C08J 5/18(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)

C09D 183/06; C08G 59/68; C08L 63/00; C09D 185/00; C08L 83/14; C09D 183/00; C09D 7/12; C08L 83/06; C08G 77/58; C09D 163/00; C09D 133/00; C08J 5/18

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) & Keywords: siloxane, alkoxy metal, alkoxy silane, coating, aliphatic epoxy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-213517 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 11 August 2005 See claim 1; paragraphs [0020]-[0024].	1-29
A	JP 4615641 B2 (SHINAGAWA REFRACT CO., LTD.) 19 January 2011 See claim 1; paragraphs [0014]-[0016].	1-29
A	KR 10-2012-0098588 A (DOW CORNING CORPORATION) 05 September 2012 See claims 1, 3.	1-29
A	EP 0051966 A2 (DOW CORNING CORPORATION) 19 May 1982 See abstract; claim 1; pages 8-9.	1-29
A	KR 10-2014-0004568 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 January 2014 See claims 1-3.	1-29

 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

"I" 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

14 APRIL 2016 (14.04.2016)

Date of mailing of the international search report

14 APRIL 2016 (14.04.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-213517 A	11/08/2005	JP 4164693 B2	15/10/2008
JP 4615641 B2	19/01/2011	JP 2000-230150 A	22/08/2000
KR 10-2012-0098588 A	05/09/2012	CN 102471492 A	23/05/2012
		EP 2448999 A1	09/05/2012
		JP 2012-532213 A	13/12/2012
		US 2012-0101222 A1	26/04/2012
		US 8674048 B2	18/03/2014
		WO 2011-002826 A1	06/01/2011
EP 0051966 A2	19/05/1982	BR 8108865 A	13/10/1982
		CA 1175992 A	09/10/1984
		JP 57-501730 A	24/09/1982
		WO 82-01710 A1	27/05/1982
KR 10-2014-0004568 A	13/01/2014	CN 104411787 A	11/03/2015
		EP 2860230 A1	15/04/2015
		TW 201404840 A	01/02/2014
		US 2013-0331476 A1	12/12/2013
		US 2015-0093585 A1	02/04/2015
		WO 2013-187699 A1	19/12/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 183/06(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i, C09D 133/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)j		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 183/06; C08G 59/68; C08L 63/00; C09D 185/00; C08L 83/14; C09D 183/00; C09D 7/12; C08L 83/06; C08G 77/58; C09D 163/00; C09D 133/00; C08J 5/18 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) & 키워드: 실록산, 알록시 금속, 알록시 실란, 코팅, 지환형 에폭시		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2005-213517 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 2005.08.11 청구항 1; 단락 [0020]-[0024] 참조.	1-29
A	JP 4615641 B2 (SHINAGAWA REFRACT CO., LTD.) 2011.01.19 청구항 1; 단락 [0014]-[0016] 참조.	1-29
A	KR 10-2012-0098588 A (다우 코팅 코포레이션) 2012.09.05 청구항 1,3 참조.	1-29
A	EP 0051966 A2 (DOW CORNING CORPORATION) 1982.05.19 요약; 청구항 1; 페이지 8-9 참조.	1-29
A	KR 10-2014-0004568 A (한국과학기술원) 2014.01.13 청구항 1-3항 참조.	1-29
<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 2016년 04월 14일 (14.04.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 04월 14일 (14.04.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-213517 A	2005/08/11	JP 4164693 B2	2008/10/15
JP 4615641 B2	2011/01/19	JP 2000-230150 A	2000/08/22
KR 10-2012-0098588 A	2012/09/05	CN 102471492 A	2012/05/23
		EP 2448999 A1	2012/05/09
		JP 2012-532213 A	2012/12/13
		US 2012-0101222 A1	2012/04/26
		US 8674048 B2	2014/03/18
		WO 2011-002826 A1	2011/01/06
EP 0051966 A2	1982/05/19	BR 8108865 A	1982/10/13
		CA 1175992 A	1984/10/09
		JP 57-501730 A	1982/09/24
		WO 82-01710 A1	1982/05/27
KR 10-2014-0004568 A	2014/01/13	CN 104411787 A	2015/03/11
		EP 2860230 A1	2015/04/15
		TW 201404840 A	2014/02/01
		US 2013-0331476 A1	2013/12/12
		US 2015-0093585 A1	2015/04/02
		WO 2013-187699 A1	2013/12/19