



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월08일
(11) 등록번호 10-2131994
(24) 등록일자 2020년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) C08J 5/18 (2006.01)
C09D 167/04 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 7/042 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0049058
(22) 출원일자 2019년04월26일
심사청구일자 2019년10월31일

(65) 공개번호 10-2019-0127556
(43) 공개일자 2019년11월13일

(30) 우선권주장
1020180051357 2018년05월03일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020160115612 A*
KR1020170000065 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
백승일
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이은선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

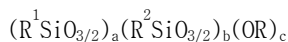
심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 **하드 코팅 필름**

(57) 요약

본 발명에서는 지지 기재층의 상부 및 하부에 각각 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산 포함 제1수지 조성물의 경화물을 포함하는 상부 코팅층 및 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함하는 제2수지 조성물의 경화물을 포함하는 하부 코팅층을 포함함으로써, 우수한 경도 특성과 함께, 개선된 유연성 및 휨 특성을 나타내는 하드 코팅 필름이 제공된다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹, R², R, a, b, 및 c는 명세서 중에서 정의한 바와 같다.

(52) CPC특허분류

C09D 167/04 (2013.01)

C09D 183/06 (2013.01)

C08J 2467/04 (2013.01)

C08J 2483/06 (2013.01)

(72) 발명자

김하늘

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김우한

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

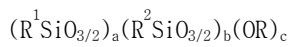
명세서

청구범위

청구항 1

지지 기재층;
 상기 지지 기재층의 위에 위치하는 상부 코팅층; 및
 상기 지지 기재층의 아래에 위치하는 하부 코팅층을 포함하고,
 상기 상부 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산 포함 제1수지 조성물의 경화물을 포함하고,
 상기 하부 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함하는 제2수지 조성물의 경화물을 포함하는, 하드 코팅 필름:

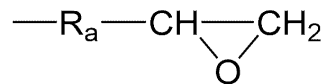
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 하기 화학식 2로 표시되는 작용기이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_a는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, -R_b-CH=CH-COO-R_c-, -R_d-OCO-CH=CH-R_e-, -R_fOR_g-, -R_hCOOR_i-, 및 -R_jOCOR_k-로 이루어진 군에서 선택되고,

R_b 내지 R_k는 각각 독립적으로, 단일 결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,

R²는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 에폭시기, 옥세타닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되고,

R은 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

0 < a ≤ 1, 0 ≤ b < 1 및 0 < c < 1이고, a + b + c = 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

0.7 ≤ a / (a + b) ≤ 1인, 하드 코팅 필름.

청구항 3

제2항에 있어서,

$0 \leq b < 0.5$ 및 $0 < c < 0.5$ 인, 하드 코팅 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R¹은 글리시딜기, 또는 글리시독시프로필기인, 하드 코팅 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R²는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 할로젠기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 카르복실기, 나이트로기, 술폰기, 우레탄기, 에폭시기, 옥세타닐기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된, 하드 코팅 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 R²는 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 에폭시기 및 옥세타닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기이거나; 에폭시기; 옥세타닐기; 아크릴레이트기; 또는 메타크릴레이트기이고,

R은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기인, 하드 코팅 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 에폭시폴리실록산은 에폭시기 당량이 3.0 내지 6.3 mmol/g이고, 1,000 내지 50,000 Da의 중량평균분자량, 1,000 내지 10,000 Da의 수평균 분자량 및 1.0 내지 3.0의 분자량 분포를 갖는, 하드 코팅 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄성 중합체는 탄소수 1 내지 20의 알칸디올, 폴리올레핀폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 하드 코팅 필름.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄성 중합체는 폴리카프로락톤디올 또는 폴리카보네이트디올인, 하드 코팅 필름.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 수지 조성물은 탄성 중합체를 더 포함하는, 하드 코팅 필름.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2수지 조성물 중 적어도 하나는, 상기 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 관능기를 1 이상 포함하는 반응성 모노머를 더 포함하는, 하드 코팅 필름.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 관능기는 지환족 에폭시기, 글리시딜기 및 옥세타닐기로 이루어진 군에서 선택되는, 하드 코팅 필름.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 반응성 모노머는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 4-비닐시클로헥센 디옥사이드, 시클로헥센 비닐 모노옥사이드, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸 3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-1,3-디옥솔레인, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, p-부틸 페놀 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 디글리시딜 에테르, 부탄디올 디글리시딜 에테르, 리모넨 디옥사이드, 디에틸렌 글라이콜 디글리시딜 에테르, 3-메틸옥세탄, 2-메틸옥세탄, 3-옥세탄올, 2-메틸렌옥세탄, 3-메틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3,3-옥세탄디메탄싸이올, 2-에틸헥실옥세탄, 4-(3-메틸옥세탄-3-일)벤조나이트릴, N-(2,2-디메틸프로필)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, N-(1,2-디메틸부틸)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, 자일렌 비스 옥세탄, 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸옥세탄, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸 메타크릴레이트, 4-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]부탄-1-올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 하드 코팅 필름.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 반응성 모노머는 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 5 내지 30중량부로 포함되는, 하드 코팅 필름.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2수지 조성물 중 적어도 하나는, 아크릴레이트계 화합물, 개시제, 불소계 화합물, 산화방지제, 계면활성제, 황변 방지제, 무기충전제, 활제, 코팅조제 및 방오제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는, 하드 코팅 필름.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 상부 코팅층과 하부 코팅층은 0.5:1 내지 1:1.5의 두께비를 갖는, 하드 코팅 필름.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 지지 기재층은 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리에테르술폰계 수지 및 술폰계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지를 포함하는, 하드코팅 필름.

청구항 18

제1항에 따른 하드 코팅 필름을 포함하는 디스플레이 장치.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 탄성 중합체는 폴리카프로락톤폴리올인, 하드코팅 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 경도 특성과 함께, 개선된 유연성 및 휨 특성을 나타내는 하드 코팅 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬립화가 요구되고 있다. 이러한 모바일 기기의 디스플레이용 윈도우 또는 전면판에는 기계적 특성이 우수한 소재로 유리 또는 강화 유리가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 유리 및 강화 유리는 자체 무게가 무거워 모바일 기기의 고중량화를 초래하고, 또 외부 충격에 의한 쉽게 파손이 되는 문제가 있으며, 유연성이 낮아 플렉서블 또는 폴더블 디스플레이 기기에 적용하기에는 한계가 있다.

[0003] 이와 같은 유리를 대체하기 위한 소재로 플라스틱 수지가 연구되고 있다. 플라스틱 수지는 경량이면서도 깨질 우려가 적고, 유연성을 가져 모바일 기기의 경량화 및 유연화에 보다 적합하다. 대표적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아크릴레이트(PAR), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI) 등이 사용되고 있지만, 이들 플라스틱 수지를 이용한 기관의 경우 경도 및 내스크래칭성이 유리 소재에 비해 부족한 문제가 있다. 이에 따라 플라스틱 수지 기관에 수지 조성물을 코팅하여 하드 코팅층을 형성함으로써 고경도 및 내마모성을 보완하고자 하는 방법들이 시도되고 있다.

[0004] 일례로, 폴더블용 디스플레이 기재에 대한 하드 코팅용으로 주로 UV 경화가 가능한 아크릴레이트계 수지가 사용되고 있다. 그러나, 상기 아크릴레이트계 수지는 경화시 수축율이 높고, 그 결과 휨(cur1)이 심하게 발생하기 때문에 양면 코팅이나 얇은 코팅으로 진행되어야 한다.

[0005] 또, 폴더블용 디스플레이 기재 대한 하드 코팅으로서, 단면 코팅을 할 경우 지지 기재와의 열 변형율 차이로 인해, 내열 내습 조건에서 휨 현상이 발생하였다. 이에 따라 기재의 양면에 하드 코팅층을 형성하는 방법이 제안되었으나, 플렉시블 디스플레이에 적용하기에는 유연성이 충분하지 않은 문제점이 있었다.

[0006] 이에 따라, 우수한 강도 특성을 유지하면서도, 개선된 유연성과 휨 특성을 나타낼 수 있는 하드 코팅층 형성용 조성물 및 하드 코팅 필름의 개발이 필요하다.

발명의 내용

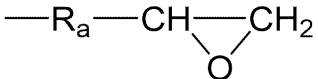
해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 우수한 경도 특성과 함께, 개선된 유연성 및 휨 특성을 나타내는 하드 코팅 필름을 제공하기 위한 것

이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 이에 따라, 발명의 일 구현예에 따르면,
- [0011] 지지 기재층;
- [0012] 상기 지지 기재층의 위에 위치하는 상부 코팅층; 및
- [0013] 상기 지지 기재층의 아래에 위치하는 하부 코팅층을 포함하고,
- [0014] 상기 상부 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산 포함 제1수지 조성물의 경화물을 포함하고,
- [0015] 상기 하부 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함하는 제2수지 조성물의 경화물을 포함하는, 하드 코팅 필름을 제공한다:
- [0016] [화학식 1]
- [0017] $(R^1SiO_{3/2})_a(R^2SiO_{3/2})_b(OR)_c$
- [0018] 상기 화학식 1에서,
- [0019] R^1 은 하기 화학식 2로 표시되는 작용기이고,
- [0020] [화학식 2]

$$\text{---}R_a\text{---}CH\text{---}CH_2$$


- [0021]
- [0022] 상기 화학식 2에서,
- [0023] R_a 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, $-R_b-CH=CH-COO-R_c-$, $-R_d-OCO-CH=CH-R_e-$, $-R_fOR_g-$, $-R_hCOOR_i-$, 및 $-R_jOCOR_k-$ 로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0024] R_b 내지 R_k 는 각각 독립적으로, 단일 결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,
- [0025] R^2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 에폭시기, 옥세타닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0026] R 은 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
- [0027] $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ 및 $0 \leq c < 1$ 이고, $a+b+c=1$ 이다.
- [0028] 또 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 하드 코팅 필름을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.
- [0030] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 하드 코팅 필름 및 그 제조방법, 그리고 이의 적용에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0031] 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리 범위 내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.
- [0032] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0033] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

- [0034] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 균의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0035] 본 명세서의 화학식 및 작용기 기재에서 "-"는 결합 또는 "결합기"를 의미한다.
- [0036] 또한, 본 명세서에서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 분자량(단위: Da(Dalton)) 을 의미한다. 상기 GPC 법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30℃의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.
- [0038] 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름은,
- [0039] 지지 기재층;
- [0040] 상기 지지 기재층의 위에 위치하는 상부 코팅층; 및
- [0041] 상기 지지 기재층의 아래에 위치하는 하부 코팅층을 포함하고,
- [0042] 상기 상부 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산 포함 제1수지 조성물의 경화물을 포함하고,
- [0043] 상기 하부 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함하는 제2수지 조성물의 경화물을 포함한다:
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $(R^1SiO_{3/2})_a(R^2SiO_{3/2})_b(OR)_c$
- [0046] 상기 화학식 1에서,
- [0047] R^1 은 하기 화학식 2로 표시되는 작용기이고,
- [0048] [화학식 2]
- [0049]
- [0050] 상기 화학식 2에서,
- [0051] R_a 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, $-R_b-CH=CH-COO-R_c-$, $-R_d-OCO-CH=CH-R_e-$, $-R_fOR_g-$, $-R_hCOOR_i-$, 및 $-R_jOCOR_k-$ 로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0052] R_b 내지 R_k 는 각각 독립적으로, 단일 결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,
- [0053] R^2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 에폭시기, 옥세타닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0054] R은 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
- [0055] $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ 및 $0 \leq c < 1$ 이고, $a+b+c=1$ 이다.
- [0057] 구체적으로, 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름은, 우수한 경도 특성을 나타내는 에폭시폴리실록산을 포함하는 하드 코팅층을 지지 기재층의 위 및 아래에 각각 상부 코팅층 및 하부 코팅층으로서 포함하되, 하드 코팅 필름 적용 기재과 접하게 되는 하부 코팅층이 상기 에폭시폴리실록산의 경화시 수축을 최소화할 수 있는 탄

성 중합체를 최적 함량비로 더 포함함으로써, 우수한 표면 경도 특성을 나타내면서도, 휨 특성 및 굴곡성이 크게 개선될 수 있다.

- [0059] 보다 구체적으로, 상기 하드 코팅 필름에 있어서, 상부 코팅층은 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산 포함 제1 수지 조성물의 경화물을 포함하고, 하부 코팅층은 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 함께 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함하는 제2 수지 조성물의 경화물을 포함한다. 이때 상기 경화물은 광경화물 또는 열경화물일 수 있다.
- [0061] 상기 상부 코팅층 및 하부 코팅층에서의 상기 화학식 1로 표시되는 에폭시폴리실록산은, T3단위체로서 ($R^1SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위를 포함한다.
- [0062] 상기 ($R^1SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 구성 단위에 있어서, R^1 은 상기 화학식 2로 표시되는 작용기이며, 상기 화학식 2에서 R_a 는 구체적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, $-R_b-CH=CH-COO-R_c-$, $-R_d-OCO-CH=CH-R_e-$, $-R_fOR_g-$, $-R_hCOOR_i-$, 및 $-R_jOCOR_k-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있고, 보다 구체적으로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 알릴렌, $-R_b-CH=CH-COO-R_c-$, $-R_d-OCO-CH=CH-R_e-$, $-R_fOR_g-$, $-R_hCOOR_i-$, 또는 $-R_jOCOR_k-$ 일 수 있다. 이때 상기 R_b 내지 R_k 는 각각 독립적으로, 단일 결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 단일 결합이거나, 또는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 알킬렌기일 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 R_a 는 메틸렌, 에틸렌, 또는 $-R_fOR_g-$ 일 수 있으며, 이때, R_f 및 R_g 는 직접결합이거나 또는 메틸렌, 프로필렌 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 알킬렌기일 수 있다.
- [0063] 경화물의 표면 경도 및 경화성 개선 효과를 고려할 때, 상기 R^1 은 글리시딜기이거나 또는 글리시독시프로필기일 수 있다.
- [0065] 또, 상기 R_a 가 치환될 경우, 구체적으로는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 아미노기, 아크릴기(또는 아크릴로일기), 메타크릴기(또는 메타크릴로일기), 아크릴레이트기(또는 아크릴로일옥시기), 메타크릴레이트기(또는 메타크릴로일옥시기), 할로젠기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 카르복실기, 나이트로기, 술폰닐기, 우레탄기, 에폭시기, 옥세타닐기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로는 메틸, 에틸 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기; 아크릴기; 메타크릴기; 아크릴레이트기; 메타크릴레이트기; 비닐기; 알릴기; 에폭시기; 및 옥세타닐기;로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0067] 또, 상기 에폭시폴리실록산은, 상술한 ($R^1SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위와 함께 T3 단위체로서 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위를 더 포함할 수 있다. 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위는 에폭시폴리실록산의 경화 밀도를 높여 코팅층의 표면 경도 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 구성 단위에 있어서, R^2 는 구체적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 에폭시기, 옥세타닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0071] 또, 상기 R^2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 할로젠기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 카르복실기, 나이트로기, 술폰닐기, 우레탄기, 에폭시기, 옥세타닐기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로는 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 에폭시기 및 옥세

타닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

- [0073] 이중에서도 에폭시폴리실록산의 경화 밀도를 더욱 높여 코팅층의 표면 경도 특성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서, 상기 R^2 는 보다 구체적으로 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 에폭시기 및 옥세타닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6의 페닐기이거나; 또는 에폭시기; 또는 옥세타닐기;일 수 있다. 보다 더 구체적으로는 상기 R^2 는 비치환된 페닐기 또는 에폭시기일 수 있다.
- [0075] 한편, 본 발명에 있어서 '에폭시기'는 옥시란 고리를 포함하는 작용기로서, 별도의 언급이 없는 한, 옥시란 고리만을 포함하는 비치환 에폭시기, 탄소수 6 내지 20, 혹은 탄소수 6 내지 12의 지방족 에폭시기(예를 들면, 에폭시시클로헥실, 에폭시시클로펜틸 등); 및 탄소수 3 내지 20, 혹은 탄소수 3 내지 12의 지방족 에폭시기(글리시딜기 등)를 포함한다. 단, 상기 R^2 가 에폭시기인 경우 상기 화학식 2로 표시되는 작용기와 동일한 것은 제외한다.
- [0076] 또, 본 발명에 있어서 '옥세타닐기'는, 옥세탄 고리를 포함하는 작용기로서, 별도의 언급이 없는 한, 옥세탄 고리만을 포함하는 비치환 옥세타닐기, 탄소수 6 내지 20, 혹은 탄소수 6 내지 12의 지방족 옥세타닐기, 및 탄소수 3 내지 20, 혹은 탄소수 3 내지 12의 지방족 옥세타닐기를 포함한다.
- [0078] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 (OR)의 구성 단위를 포함할 수 있다. 상기 구성 단위를 포함함으로써, 우수한 경도 특성을 유지하면서도 유연성을 향상시킬 수 있다. 상기 R은 구체적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 수소원자이거나, 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지형 알킬기일 수 있다.
- [0080] 상기한 구성 단위들을 포함하는 에폭시폴리실록산은, 각 구성단위의 실록산 단량체, 구체적으로는 에폭시알킬기를 갖는 알콕시실란 단독, 또는 에폭시알킬기를 갖는 알콕시실란과 이종의 알콕시실란 간의 가수분해 및 축합반응에 의해 제조될 수 있는데, 이때 상기 알콕시실란의 함량비 제어를 통해 각 구성단위의 몰비를 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서, a, b, 및 c는 각각 상기 에폭시폴리실록산을 구성하는 ($R^1SiO_{3/2}$) 단위, ($R^2SiO_{3/2}$) 단위, 및 (OR) 단위의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ 및 $0 \leq c < 1$ 이고, $a+b+c=1$ 이다.
- [0082] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 상기한 구성단위 각각의 함량 범위를 충족하는 조건 하에서, ($R^1SiO_{3/2}$)의 구성 단위를, 에폭시폴리실록산을 구성하는 T 단위체 총량, 즉 100몰%에 대해 70 몰% 이상, 보다 구체적으로는 70 몰% 이상 100몰% 이하로 포함함으로써, 코팅층 형성시 경화 밀도가 증가되고, 그 결과 하드 코팅 필름이 현저히 개선된 표면 경도를 나타낼 수 있다(몰비로 표현시, $0.7 \leq a/(a+b) \leq 1$). 상기 에폭시폴리실록산 내 ($R^1SiO_{3/2}$) 구성 단위의 몰 함량이 70몰% 미만이면 경화 밀도의 저하로 상부 및 하부 코팅층이 충분한 표면 경도를 나타내기 어렵다. 보다 더 구체적으로는 ($R^1SiO_{3/2}$)의 구성 단위를 T 단위체 총량, 즉 100몰%에 대해 70몰% 이상 85몰% 미만, 혹은 85몰% 이상 100몰% 이하로 포함할 수 있다.
- [0084] 또, 상기 에폭시폴리실록산이 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 구성 단위를 더 포함하는 경우, b에 해당하는 몰비($0 \leq b < 1$)로 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 $0 \leq b < 0.5$, 보다 더 구체적으로 $0.01 \leq b < 0.5$ 혹은 $0.1 \leq b \leq 0.3$ 를 충족하도록 하는 몰비로 ($R^2SiO_{3/2}$)의 구성 단위를 더 포함할 수 있다. 상기한 함량 범위로 ($R^2SiO_{3/2}$)의 구성 단위를 포함할 경우, 경화물의 막 밀도를 높여 코팅층의 표면 경도 특성을 향상시키거나 막 특성을 변화시킬 수 있다.
- [0086] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 상기 (OR) 단위를 상술한 c의 범위($0 \leq c < 1$)로 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 $0 < c < 0.5$, 보다 더 구체적으로는 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 혹은 $0.01 \leq c \leq 0.05$ 를 충족하도록 하는 몰비로 (OR) 단위를 더 포함할 수 있다. 상기한 함량 범위로 (OR) 단위를 포함할 경우, 우수한 경도 특성을 유지하면서도 유연성을 향상시킬 수 있다.
- [0088] 또 상기한 함량 범위를 충족하는 조건 하에서, 상기 에폭시폴리실록산 내 포함되는 각 구성단위의 몰비의 총합 ($a+b+c$)은 1이다.
- [0089] 한편, 본 발명에 있어서 상기 에폭시폴리실록산을 구성하는 각 구성 단위의 함량은 1H -NMR 또는 ^{29}Si -NMR 스펙트

럼 측정에 의해 구할 수 있다.

- [0091] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 에폭시기 당량이 3.0 내지 6.3 mmol/g 일 수 있다. 에폭시기 당량이 상기 범위 내인 경우 중합시 치밀한 가교를 이루어 보다 우수한 경도 특성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 에폭시폴리실록산은 에폭시기 당량이 4 내지 6 mmol/g 일 수 있다. 본 발명에 있어서 에폭시 당량은 H-NMR 또는 화학적 적정법으로 분석할 수 있다.
- [0093] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 제조시 반응온도, 촉매의 양, 종류 용매 등을 이용한 반응 속도 조절을 통해 중량 평균 분자량, 분자량 분포 등이 조절될 수 있는데, 본 발명에서 사용가능한 에폭시폴리실록산은 1,000 내지 50,000 Da(Dalton)의 중량평균 분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있다. 상기한 범위의 중량평균 분자량을 가짐으로써 보다 우수한 경도 특성을 나타낼 수 있다. 만약 중량평균 분자량이 1,000 Da 미만이면, 경도가 구현되지 않고 오히려 연성이 발현될 우려가 있고, 또 50,000 Da를 초과하면 필름 가공성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로는 1,200 내지 15,000 Da일 수 있다.
- [0095] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 상기한 Mw와 더불어 수평균 분자량(Mn)이 1,000 내지 10,000 Da, 보다 구체적으로는 1,000 내지 8,000 Da인 것일 수 있다. 상기한 수평균 분자량 조건을 충족하는 경우, 코팅층 형성용 수지 조성물내 다른 성분들과의 상용성이 증가되고, 경화물의 표면 경도가 향상되어, 경화물의 내열성 및 내마모성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0097] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0 내지 3.0, 보다 구체적으로는 1.1 내지 2.5인 것일 수 있다. 상기한 범위 내의 분자량 분포를 가질 경우, 표면 경도 개선 효과가 보다 우수하고, 또 에폭시폴리실록산이 액상으로 존재하여 취급이 용이하다.
- [0098] 본 발명에 있어서, 에폭시폴리실록산의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산 값이다.
- [0100] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름에 있어서, 하부 코팅층은 상술한 에폭시폴리실록산과 함께 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 더 포함한다.
- [0101] 상기 탄성 중합체는 하드 코팅 필름이 적용되는 기재와 대면하는 하부 코팅층에 포함됨으로써, 하부 코팅층에 높은 toughness를 통한 stress 저항 특성을 부여하여 경화시 수축을 최소화할 수 있고, 그 결과 휨 특성을 개선하고, 동시에 굴곡성 등의 유연성을 개선시킬 수 있다. 특히 상부 코팅층에 포함될 경우에 비해 우수한 경도 특성을 유지하면서도 유연성 향상의 효과를 얻을 수 있다. 그러나 만약 탄성 중합체가 과량으로 투입될 경우, 구체적으로 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체의 총 합계량에 대해 40중량%를 초과할 경우 휨 특성이 크게 저하될 우려가 있다. 또, 만약 탄성 중합체가 지나치게 소량으로 투입될 경우, 구체적으로 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체의 총 합계량에 대해 5중량% 미만일 경우 탄성 중합체 포함에 따른 개선 효과를 충분히 얻지 못하고, 휨 특성 및 굴곡성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로는, 상기 탄성 중합체의 함량비 제어에 따른 휨 특성 및 굴곡성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 탄성 중합체는, 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체가 92:8 내지 65:35의 중량비, 보다 더 구체적으로는 90:10 내지 65:35의 중량비를 충족하도록 하는 양으로 포함될 수 있다.
- [0103] 상기 탄성 중합체로는 탄소수 1 내지 20의 알칸디올, 폴리올레핀폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리에테르폴리올 또는 폴리카보네이트폴리올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이들 탄성 중합체는 고무 등 통상의 탄성 중합체들과 비교하여 자외선 조사에 의해 가교 중합될 수 있으며, 또 다른 물성의 저하 없이 고경도와 유연성을 구현할 수 있다. 이중에서도 상기 탄성 중합체는 폴리카프로락톤디올, 또는 폴리카보네이트디올일 수 있으며, 특히 상기 폴리카프로락톤디올은 반복단위 안에 에스테르기와 에테르기가 동시에 포함되어 반복됨으로써, 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과의 조합 사용시 유연성과 경도, 내충격성 면에서 보다 우수한 효과를 나타낼 수 있어 보다 바람직할 수 있다.
- [0105] 또, 상기 탄성 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 500 내지 10,000 Da, 보다 구체적으로는 1,000 내지 5,000 Da인 것일 수 있다. 상기한 수평균 분자량 조건을 충족하는 경우, 코팅층 형성용 수지 조성물 내 다른 성분들과의 상용성이 증가되고, 경화물의 표면 경도가 향상되어, 경화물의 내열성 및 내마모성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0107] 추가적으로, 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름에 있어서, 상부 코팅층 또한 에폭시폴리실록산과 함께 탄성 중합체를 더 포함할 수 있다. 이와 같이 상부 코팅층에도 탄성 중합체가 더 포함될 경우 상부 코팅층의 경화시 수축을 최소화하여 휨 특성 및 굴곡성을 더욱 개선시킬 수 있다.

- [0108] 이 경우, 상부 코팅층은 탄성 중합체를 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체가 95:5 내지 60:40, 보다 구체적으로는 92:8 내지 65:35의 중량비를 충족하도록 하는 양으로 포함할 수 있다.
- [0110] 또, 상부 코팅층이 탄성 중합체를 더 포함하는 경우, 상부 코팅층과 하부 코팅층에 포함되는 탄성 중합체의 함량은 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다. 하드 코팅 필름 적용 기재와 접하는 하부 코팅층에서의 수축 최소화에 따른 하드 코팅 필름의 표면 경도 특성, 휨 특성과 굴곡선 개선 효과의 우수함을 고려할 때 본 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름은 상부 코팅부에 비해 하부 코팅층에서 더 높은 함량으로 탄성 중합체를 포함할 수 있다.
- [0112] 또, 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름에 있어서, 상기 상부 및 하부 코팅층 중 적어도 하나는 반응성 모노머를 더 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 반응성 모노머는 전술한 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 관능기를 1 이상 포함함으로써, 상기 에폭시폴리실록산의 점도를 낮추어 가공성을 용이하게 하고, 코팅 접착력을 향상시키는 역할을 한다.
- [0115] 구체적으로, 상기 반응성 모노머로는 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 관능기로서 지환족 에폭시기, 글리시딜기 또는 옥세타닐기를 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0117] 상기 지환족 에폭시기를 포함하는 화합물로는, 4-비닐시클로헥센 디옥사이드, 시클로헥센 비닐 모노옥사이드, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸 3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-1,3-디옥솔레인, 리모넨 디옥사이드, 비닐시클로헥센 디옥사이드, 또는 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 글리시딜기를 포함하는 화합물로는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, p-부틸 페놀 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 디글리시딜 에테르, 부탄디올 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글라이콜 디글리시딜 에테르 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 옥세타닐기를 포함하는 화합물로는, 3-메틸옥세탄, 2-메틸옥세탄, 3-옥세탄올, 2-메틸렌옥세탄, 3-메틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3,3-옥세탄디메탄싸이올, 2-에틸헥실옥세탄, 4-(3-메틸옥세탄-3-일)벤조나이트릴, N-(2,2-디메틸프로필)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, N-(1,2-디메틸부틸)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, 자일렌 비스 옥세탄, 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸 옥세탄, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸 메타크릴레이트, 또는 4-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]부탄-1-올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0119] 상기 반응성 모노머가 더 포함될 경우, 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 5 내지 30중량부로 포함될 수 있다. 반응성 모노머의 함량이 5중량부 미만이면 반응성 모노머 포함에 따른 개선 효과가 미미하고, 30중량부를 초과할 경우 과량의 반응성 모노머로 인해 상기 에폭시폴리실록산의 점도가 지나치게 낮아져 가공성이 오히려 저하될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 반응성 모노머는 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 7 내지 15중량부, 보다 더 구체적으로는 9 내지 12중량부로 포함될 수 있다.
- [0121] 또, 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름에 있어서, 상기 상부 및 하부 코팅층 중 적어도 하나는, 표면 경도 개선을 위해 아크릴레이트계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0123] 상기 아크릴레이트계 화합물로는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 노닐페놀에톡시레이트 모노아크릴레이트, β -카르복시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 테트라하이드로피루릴 아크릴레이트, 테트라하이드로피루릴 메타크릴레이트, 4-부틸시클로헥실 아크릴레이트, 디시클로펜테닐 아크릴레이트, 디시클로펜테닐 옥시에틸 아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시레이트드 모노아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리페닐글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜, 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디포로필렌글리콜 디아크릴레이트, 에톡시레이트드 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이

트, 펜타에리쓰리톨테트라메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라아크릴레이트, 에톡시레이티드 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 펜타크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 알콜시레이티드 테트라아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라메타크릴레이트, 또는 펜타에리쓰리톨테트라아크릴레이트 등과 같은 다관능성 아크릴레이트계 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0124] 이외에도, 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 또는 에폭시아크릴레이트 등과 같은 아크릴레이트계 올리고머를 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0126] 상기한 아크릴레이트계 화합물 들 중에서도 상술한 에폭시폴리실록산과의 조합 사용시 표면 경도 개선 효과의 현저함을 고려할 때 우레탄아크릴레이트 올리고머가 보다 바람직하게 사용될 수 있다.

[0128] 상기 우레탄아크릴레이트 올리고머는 관능기 수가 6 내지 9개일 수 있다. 관능기가 6개 미만이면 경도 개선 효과가 미미할 수 있고, 9개 초과이면 경도는 우수하나 점도가 상승할 수 있다. 또, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 당해 분야에서 사용되는 것을 제한없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 분자내 1개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 분자내 히드록시기를 1개 이상 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜 제조된 것이 사용될 수 있다.

[0130] 상기 아크릴레이트계 화합물이 더 포함될 경우, 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 0.1 내지 20중량부로 포함될 수 있다. 반응성 모노머의 함량이 0.1중량부 미만이면 아크릴레이트계 화합물 포함에 따른 개선 효과가 미미하고, 20중량부를 초과할 경우 과량의 아크릴레이트계 화합물로 인해 표면 경도 개선 효과가 오히려 저해될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 아크릴레이트계 화합물은 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 1 내지 15중량부, 보다 더 구체적으로는 5 내지 15중량부로 포함될 수 있다.

[0132] 상기한 성분들과 함께 상기 상부 코팅층과 하부 코팅층은 각각 독립적으로 개시제, 불소계 화합물, 산화방지제, 계면활성제, 황변 방지제, 무기충전제, 활제, 코팅조제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 1종 이상 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제들에 대해서는 이하 제조방법에서 보다 상세히 설명한다.

[0134] 일반적으로 하드 코팅층의 두께가 두꺼울수록 강도가 증가하지만, 두께가 지나치게 두꺼울 경우 폴딩시 깨지기 쉽다. 또 두께가 너무 얇을 경우 폴딩성이 확보되더라도 강도가 불량할 수 있다. 이에 따라 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름에 있어서 상기 상부 코팅층과 하부 코팅층은 각각 30 내지 150 μm 의 두께를 갖는 것이 바람직하며, 상기한 두께 범위 내에서 상부 코팅층과 하부 코팅층의 두께비가 0.5:1 내지 1:1.5, 보다 구체적으로는 1:1 내지 1:1.3인 것이 보다 바람직할 수 있다. 각각의 코팅층의 두께가 30 μm 미만이면, 강도 특성이 저하될 우려가 있고, 또 150 μm 를 초과하면 유연성이 저하될 우려가 있다. 또, 상부 코팅층의 두께에 비해 하부 코팅층의 두께가 지나치게 두꺼울 경우 curl balance와 두께 대비 높은 경도의 효과가 저하될 우려가 있고, 또 하부 코팅층에 비해 상부 코팅층의 두께가 지나치게 두꺼울 경우 curl balance 및 유연성이 저하될 우려가 있다.

[0136] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름에서의 지지 기재층은 상기 상부 코팅층과 하부 코팅층 사이에 위치한다.

[0137] 상기 지지 기재층은 투명성 플라스틱 수지를 포함할 수 있다. 상기 플라스틱 수지의 구체적인 예로는 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리에테르술폰계 수지 또는 술폰계 수지 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0139] 보다 구체적으로는 상기 지지 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 사이클릭 올레핀 공중합체(cyclic olefin copolymer, COC), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAC), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon, PEEK), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리(아미드-이미드)(Poly(amide-imide)) 및 트리아세틸셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0140] 또, 상기 지지 기재층은 단층일 수도 있고, 또는 서로 같거나 또는 다른 물질로 이루어진 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 일례로, 상기 지지 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 다층 구조체, 폴리메틸메타크릴레

이트(PMMA)/폴리카보네이트(PC)의 공압출로 형성한 다층 구조체, 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 폴리카보네이트(PC)의 공중합체(copolymer)를 포함하는 단일층 구조체 일 수 있다.

- [0142] 또, 상기 지지 기재층은 필요에 따라 플라즈마 표면 처리된 것일 수 있으며, 그 방법은 특별히 제안되지 않고 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0144] 또, 상기 지지 기재층은 30 내지 1,200 μ m, 보다 구체적으로는 50 내지 800 μ m, 보다 더 구체적으로는 30 내지 100 μ m의 두께를 가질 수 있다.
- [0146] 상기한 구조 및 구성을 갖는 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름은, 상부 코팅층 형성용 제1 수지 조성물을 지지 기재층의 일면에 도포한 후 경화하여 상부 코팅층을 형성하고, 상기 상부 코팅층이 형성되지 않은 지지 기재층의 일면에 하부 코팅층 형성용 제2수지 조성물을 도포한 후 경화하여 하부 코팅층을 형성함으로써 제조될 수 있다. 이때 상부 코팅층과 하부 코팅층의 형성 순서는 변경될 수 있다. 또 다른 방법으로 지지 기재층의 양면에 상기 제1 및 제2 수지 조성물을 각각 도포한 후 경화시킴으로써 제조될 수도 있다. 이때 상부 및 하부 코팅층이 형성 순서는 특별히 한정되지 않으며, 공정 용이성 등을 고려하여 적절히 변경될 수 있다.
- [0148] 상기 하드 코팅 필름 제조방법에 있어서, 상기 상부 코팅층 형성용 제1 수지 조성물은, 상기 화학식 1로 표시되는 에폭시폴리실록산을 포함하고, 선택적으로 탄성 중합체를 더 포함할 수 있다. 또 상기 하부 코팅층 형성용 제2수지 조성물은 상기 에폭시폴리실록산과 함께 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함한다. 이때 상기 에폭시폴리실록산 및 탄성 중합체는 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [0150] 또, 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 상술한 반응성 모노머 및 아크릴레이트계 화합물 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0151] 또, 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 각각 독립적으로 상술한 에폭시폴리실록산 100 중량부에 대하여 개시제를 0.1 내지 10 중량부로 포함할 수 있다. 상기 개시제 함량이 0.1 중량부 미만이면 표면 경화만 일어나거나 에폭시 경화가 충분히 일어나지 않아 낮은 경도가 나올 수 있다. 또 개시제 함량이 10 중량부를 초과하면 빠른 경화 속도로 인하여 하드코팅층의 크랙과 박리를 유발할 수 있다. 보다 구체적으로는 0.5 내지 5 중량부 혹은 1 내지 4 중량부로 포함할 수 있다.
- [0153] 상기 개시제는 이 분야에 잘 알려진 광중합 또는 열중합 개시제 일 수 있으며, 그 종류가 크게 제한되지는 않는다. 예를 들어, 광중합 개시제는 아릴 설포니움 헥사플로로안티모네이트염, 아릴 설포니움 헥사플로로포스페이트 염, 다이페닐다이오도니움 헥사플로로포스페이트 염, 다이페닐다이오도니움 헥사안티모니움 염, 디토릴리오도니움 헥사플로로포스페이트 염 및 9-(4-하이드록시에톡시페닐)시안스레니움 헥사플로로포스페이트 염으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 열중합 개시제는 3-메틸-2-부테닐테트라메틸렌설포니움 헥사플로로안티모네이트 염, 이터븀 트리플로로메텐설포네이트 염, 사마륨 트리플로로메텐설포네이트 염, 에르븀 트리플로로메텐설포네이트 염, 디스프로슘 트리플로로메텐설포네이트 염, 란타넘 트리플로로메텐설포네이트 염, 테트라부틸포스포니움 메텐설포네이트 염, 에틸트리페닐포스포니움 브로마이드 염, 벤질다이메틸아민, 다이메틸아미노메틸페놀, 트리에탄올아민, N-n-부틸이미다졸 및 2-에틸-4-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0155] 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 공정상 문제가 없을 경우 무용제(solvent-free)로 사용 가능하지만, 선택적으로 코팅시 조성물의 점도 및 유동성을 조절하고 지지 기재에 대한 조성물의 도포성을 높이기 위하여 선택적으로 유기 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0157] 상기 제1 및 제2 수지 조성물 중에 유기 용매가 더 포함될 경우, 상기 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올과 같은 알코올계 용매; 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 알콕시알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸프로필케톤, 시클로헥산과 같은 케톤계 용매; 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은 에테르계 용매; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 아세테이트 계 용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0159] 또, 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 상술한 성분들 이외에, 앞서 설명한 바와 같은 표면 경도 개선을 위한 아크릴레이트계 화합물을 더 포함할 수 있으며, 또 산화방지제, 계면활성제, 황변 방지제, 무기충전제, 활제, 코팅

조제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 1종 이상 더 포함할 수 있다. 또한 그 함량은 본 발명의 하드코팅 필름의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로, 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어 상기 에폭시폴리실록산 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함할 수 있다.

[0161] 일례로, 상기 산화방지제는 중합 개시제로부터 기인하는 산화 반응을 억제하기 위한 것으로, 페놀릭계, 포스페이트계, 아미닉계, 티오에스테르계 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제일 수 있다. 이때 상기 계면활성제는 상기 가교 공중합체 내에 분산 또는 가교되어 있는 형태로 포함될 수 있다. 또, 상기 황변 방지제로는 벤조페논계 화합물 또는 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

[0163] 상기와 같은 상부 및 하부 코팅층 형성용 수지 조성물의 지지 기재층에 대한 도포 공정은, 다이코터, 에어 나이프, 리버스 롤, 스프레이, 블레이드, 캐스팅, 그라비아, 스펀코팅, 또는 바코팅 등의 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0165] 또 상기 도포 공정은 경화 후 각각의 코팅층의 두께가 상술한 두께 범위 및 조건을 충족하도록 상기 제1 및 제2 수지 조성물의 도포가 1회 또는 1회 이상 수행될 수 있다.

[0167] 또, 각각의 수지 조성물 도포 후에는 경화를 위한 공정이 수행될 수 있으며, 상기 경화는 통상의 방법에 따른 열 경화 또는 광 경화로 진행될 수 있다.

[0169] 상기 열 경화 및 광 경화를 위한 열처리 또는 광 조사 조건은 개시제의 종류에 따라 파장 영역 및 광량, 또는 열처리 온도 등의 조절을 통해 적절히 제어될 수 있다.

[0171] 상기와 같은 방법에 따라 제조된, 발명의 일 구현예에 따른 하드 코팅 필름은, 하드 코팅층으로서, 지지 기재층의 상부에는 경도 특성이 우수한 에폭시폴리실록산을 포함하는 상부 코팅층을 형성하고, 지지 기재층의 하부에는 상기한 에폭시폴리실록산과 함께, 경화시 수축을 최소화하여 휨 특성을 개선하고 동시에 굴곡성 및 유연성을 향상시킬 수 있는 탄성 중합체를 포함하는 하부 코팅층을 각각 형성함으로써, 우수한 표면 경도 및 강도 특성을 유지하면서도 유연성이 현저히 개선되어 휨 변형이 매우 적다. 이에 따라 상기 하드 코팅 필름은 플렉서블 투명 필름 혹은 폴더블 투명 필름으로 사용될 수 있으며, 특히 다양한 플렉서블 또는 폴더블 디스플레이 소자에서의 전면부, 표시부 등의 소재로 유용하게 사용할 수 있다.

[0173] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기한 하드 코팅 필름을 포함하는 디스플레이 장치가 제공된다.

[0174] 상기 디스플레이 장치는 통상의 액정 표시 장치, 전계 발광 표시 장치, 플라즈마 표시 장치, 또는 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치일 수 있으며, 상기 하드 코팅 필름은 상기 디스플레이 장치에서의 윈도우 기판 등에 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0176] 본 발명에 따른 하드 코팅 필름은 우수한 경도 특성과 함께, 개선된 유연성 및 휨 특성을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 플렉서블 또는 폴더블 디스플레이 기기에 특히 유용하게 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0178] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

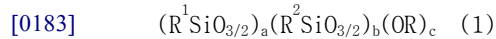
[0179] 이하 제조예에서 사용한 각각의 화합물은 하기와 같다:

[0180] (a) 에폭시폴리실록산 1

[0181] 하기 방법에 따라 제조한 에폭시폴리실록산 1을 사용하였다.

[0182] 1000mL 3-neck 플라스크에 실란 모노머로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(KBM-403™, Shinetsu社), 물 및 툴루엔을 넣고 교반하였다(KBM-403™:물의 비=1mol:0.2mol). 결과의 혼합 용액에 염기성 촉매(trimethylammonium hydroxide; TMAH)를 상기 실란 모노머 100 중량부에 대해서 1중량부로 첨가하고 100℃에서

반응시켜, 글리시독시프로필 변성 실리콘(glycidoxypropyl modified silicone, 이하 GP) 100몰%를 포함하는 하기 조성의 에폭시폴리실록산 1을 제조하였다(Mw: 2,700 Da, Mn: 2,100 Da, 분자량 분포(Mw/Mn): 1.29, 에폭시기 당량: 5.9 mmol/g).

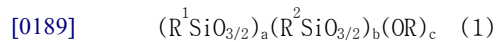


[0184] (상기 화학식 1에서, R¹은 글리시독시프로필기(화학식 2에서, Ra가 -R_fOR_g-이고, R_f가 프로필렌기이고, R_g가 메틸렌기임)이고, R은 수소원자이며, a=0.96, b=0, c=0.04이다)

[0186] (b) 에폭시폴리실록산 2

[0187] 하기 방법에 따라 제조한 에폭시폴리실록산 2를 사용하였다.

[0188] 1000mL 3-neck 플라스크에 실란 모노머로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(KBM-403TM, Shinetsu社), 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(KBM-303TM, Shin-Etsu社), 물 및 톨루엔을 넣고 교반하였다(KBM-403TM:KBM-303TM:물의 비=7mol:3mol:2mol). 결과의 혼합 용액에 염기성 촉매(TMAH)를 상기 실란 모노머 100 중량부에 대해서 1중량부로 첨가하고 100℃에서 반응시켜, 에폭시폴리실록산 2을 제조하였다(Mw: 2,500 Da, Mn: 1,750 Da, 분자량 분포(Mw/Mn): 1.43, 에폭시기 당량: 5.9 mmol/g).

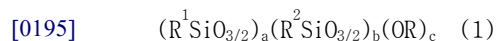


[0190] (상기 화학식 1에서, R¹은 글리시독시프로필기(화학식 2에서, Ra가 -R_fOR_g-이고, R_f가 프로필렌기이고, R_g가 메틸렌기임)이고, R²는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기이며, R은 수소원자이고, a=0.68, b=0.29, c=0.03이다)

[0192] (c) 에폭시폴리실록산 3

[0193] 하기 방법에 따라 제조한 에폭시폴리실록산 3을 사용하였다.

[0194] 1000mL 3-neck 플라스크에 실란 모노머로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(KBM-403TM, Shinetsu社), 페닐트리메톡시실란 (PTMS, Shin-Etsu 社), 물 및 톨루엔을 넣고 교반하였다 (KBM-403TM:PTMS:물의 비 =7mol:3mol:2mol). 결과의 혼합 용액에 염기성 촉매(TMAH)를 상기 실란 모노머 100 중량부에 대해서 1중량부로 첨가하고 100℃에서 반응시켜, 에폭시폴리실록산 3을 제조하였다(Mw: 2,800 Da, Mn: 2,100 Da, 분자량 분포(Mw/Mn): 1.33, 에폭시기 당량: 4.5 mmol/g).



[0196] (상기 화학식 1에서, R¹은 글리시독시프로필기(화학식 2에서, Ra가 -R_fOR_g-이고, R_f가 프로필렌기이고, R_g가 메틸렌기임)이고, R²는 페닐기이며, R은 수소원자이고, a=0.69, b=0.29, c=0.02이다)

[0198] (d) 반응성 모노머 : 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(Alfa)

[0199]

[0200] (e) 탄성 중합체 1: 폴리카프로락톤디올 (Mn=1300 Da, Sigma Aldrich사제).

[0202] (f) 탄성 중합체 2: 폴리카보네이트디올 (Mn=2,000 Da, Sigma Aldrich사제).

[0204] <제조예 1 내지 8>

[0205] 하기 표 1에 기재된 배합으로 구성성분들을 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다. 이때 사용한 에폭시폴리실록산 100중량부에 대해, 개시제로서 아이오도늄계 화합물(Omnicat 250TM, BASF사제) 3 중량부, 용제로서 Toluene 10 중량부, 그리고 첨가제로서 불소계 화합물(RS-55TM, MEGAFACE사제) 0.2 중량부를 사용하였다.

표 1

[0206]		제조예1	제조예2	제조예3	제조예4	제조예5	제조예6	제조예7	제조예8
--------	--	------	------	------	------	------	------	------	------

합량 (중량%)	에폭시폴리실록산 1	91	84	71	63	63	-	-	52
	에폭시폴리실록산 2	-	-	-	-	-	84	-	-
	에폭시폴리실록산 3	-	-	-	-	-	-	84	-
	반응성 모노머	9	8	8	-	-	8	8	5
	탄성 중합체 1	-	8	21	37	-	8	8	43
	탄성 중합체 2	-	-	-	-	37	-	-	-

[0207] 상기 표 1에서 합량 단위 "중량%"는 에폭시폴리실록산, 반응성 모노머 및 탄성 중합체를 포함하는 수지 조성물 총 중량을 기준으로 해당 성분의 중량을 백분율로 표시한 값이다.

[0209] <실시예 1 내지 8>

[0210] 하기 표 2에 기재된 조성의 수지 조성물을 사용하여 기재의 상, 하면에 상부 및 하부 코팅층이 각각 형성된 하드 코팅 필름을 제조하였다.

[0211] 상세하게는, 15cm x 20cm, 두께 50 μ m의 PET 기재의 일면에, 하기 표 2에 기재된 하부 코팅층 형성용 제2수지 조성물을 도포한 후, UV 램프를 이용하여 자외선을 조사(조사량: 400 mJ/cm²)하여 광경화함으로써 하부 코팅층을 형성하고, 또 상기 하부 코팅층이 형성된 PET 기재의 반대측 면에 하기 표 2에 기재된 상부 코팅층 형성용 제1수지 조성물을 도포하고, UV 램프를 이용하여 자외선을 조사(조사량: 400 mJ/cm²)하여 광경화함으로써, 하드코팅 필름을 제조하였다 (상부 코팅층 두께: 80 μ m, 하부 코팅층 두께: 100 μ m, 전체 두께: 230 μ m).

[0213] <비교예 1>

[0214] 하기 표 2에 기재된 바와 같이, 제조예 1에서 제조한 수지 조성물을, 15cm x 20cm, 두께 50 μ m의 PET 기재 상면에 도포한 후, UV 램프를 이용하여 자외선을 10초간 조사(조사량: 200 mJ/cm²)하여 광경화함으로써, 기재의 상면에 상부 코팅층이 형성된 하드 코팅 필름을 제조하였다(상부 코팅층 두께: 80 μ m).

[0216] <비교예 2 및 3>

[0217] 하기 표 2에 기재된 조성의 수지 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 하드 코팅 필름을 제조하였다.

표 2

	상부 코팅층 형성용 제1수지조성물	하부 코팅층 형성용 제2수지조성물
실시예1	제조예1	제조예3
실시예2	제조예1	제조예4
실시예3	제조예2	제조예3
실시예4	제조예2	제조예4
실시예5	제조예2	제조예5
실시예6	제조예6	제조예4
실시예7	제조예7	제조예4
실시예8	제조예4	제조예4
비교예1	제조예1	-
비교예2	제조예2	제조예8
비교예3	제조예1	제조예1

[0219] <실험예>

[0220] 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1, 2에서 제조한 하드 코팅 필름에 대하여, 다음의 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0221] 1) 연필 경도 (상부 코팅층)

[0222] 연필경도 측정기를 이용하여 측정 표준 JIS K5400에 따라, 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 및 2에서 제조한 하드 코팅 필름의 상부 코팅층에 대해 1.0kg의 하중으로 5회 왕복한 후, 흠집이 없는 경도를 확인하였다.

[0224] 2) 내굴곡성

[0225] 접혀진 부분의 내측 곡률 반경(R)을 다양하게 변화시키며, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 하드 코팅 필름을

코팅층 형성 면이 안쪽으로 향하도록, 즉 지지 기재의 일면에만 코팅층이 형성된 경우에는 코팅층 형성 면이 안쪽으로 접히도록, 그리고 지지 기재의 양면에 코팅층이 각각 형성된 경우에는 상부 코팅층이 안쪽으로 접히도록 접었다 폈다를 20만회 반복 수행하였다. 크랙 발생 유무에 대한 확인과 함께, 접혀진 부분의 내측 곡률 반경(R)을 측정하고, 크랙이 발생되지 않은 가장 작은 곡률 반경(R) 값을 확인하였다.

[0227] 3) 휨 특성: 하드 코팅 필름을 바닥 위에 올려두었을 때, 하드 코팅 필름의 네 꼭지점이 바닥으로부터 떨어져 있는 거리를 측정하고, 그 평균값을 구한 후 하기 기준에 따라 휨 특성을 평가하였다.

[0228] 5mm 미만 : ○

[0229] 5mm 이상 10mm 미만 : △

[0230] 10mm 이상 : X

표 3

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	비교예1	비교예2
연필경도	9H	9H	8H	8H	8H	9H	7H	9H	9H
내굴곡성	4R	2.5R	4R	2.5R	2.5R	2.5R	2.5R	2.5R	NG
휨 특성	○	○	○	○	○	○	○	X	X

[0231] 실험결과, 지지 기재층의 상, 하 양면에 하드 코팅층을 형성하고, 하부 코팅층 내 탄성 중합체를 최적 함량으로 포함한 실시예 1 내지 7의 하드 코팅 필름은, 상기 비교예 1 및 2와 비교하여, 동등 수준의 우수한 경도 특성을 나타내면서도, 현저히 개선된 내굴곡성 및 휨 특성을 나타내었다.

[0233] 한편, 지지 기재층의 상부에만 코팅층을 형성하고, 코팅층내 탄성 중합체를 포함하지 않는 비교예 1의 하드 코팅 필름은, 상부 코팅층의 표면 경도 특성은 우수하지만, 휨 특성이 크게 저하되었다.

[0234] 또, 일반적으로 코팅층 내 탄성 중합체를 포함하고, 또 그 함량이 증가할수록 코팅층의 표면 경도는 낮아지고, 유연성 및 휨 특성은 개선된다. 그러나, 지지 기재층의 상부 및 하부에 각각 코팅층을 포함하지만, 하부 코팅층 내에 포함된 탄성 중합체가 에폭시폴리실록산과의 최적 혼합 중량비 조건을 벗어나 과량으로 포함된 비교예 2의 하드 코팅 필름의 경우, 오히려 내굴곡성과 휨 특성이 크게 저하되었다.

[0235] 이 같은 결과로부터, 하부 코팅층내 탄성 중합체를 에폭시폴리실록산 대비 최적 함량비로 포함할 때, 경도 특성과 유연성 및 휨 특성 개선의 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0237] 또, 지지 기재층의 상부 및 하부에 동일 조성의 코팅층을 형성한 경우, 코팅층 내 탄성 중합체의 포함 여부에 따른 유연성 및 휨 특성 개선 효과를 평가하기 위하여, 실시예 8 및 비교예 3에서 제조한 코팅 필름에 대해 내굴곡성과 외굴곡성, 그리고 휨 특성을 각각 평가하였다.

[0238] 내굴곡성은 상기에서와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0239] 외굴곡성: 접혀진 부분의 내측 곡률 반경(R)을 다양하게 변화시키며 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 하드 코팅 필름을 코팅층 형성 면이 바깥쪽으로 향하게, 즉 지지 기재의 일면에만 코팅층이 형성된 경우에는 코팅층이 형성되지 않은 면측이 안쪽으로 접히도록, 그리고 지지 기재의 양면에 코팅층이 각각 형성된 경우에는 하부 코팅층이 안쪽으로 접히도록, 접었다 폈다를 20만회 반복 수행하였다. 크랙 발생 유무에 대한 확인과 함께, 접혀진 부분의 내측 곡률 반경(R)을 측정하고, 크랙이 발생되지 않은 가장 작은 곡률 반경(R) 값을 확인하였다.

[0240] 추가로, 상기 실시예 8 및 비교예 3에서 제조한 하드 코팅 필름에서의 상부 코팅층의 표면경도 및 휨 특성도 상기에서와 동일한 방법으로 측정하고 평가하였다.

[0241] 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	실시예8	비교예3
연필경도	5H	9H
내굴곡성	2.5R	N.G.
외굴곡성	2.5R	N.G.
휨 특성	○	○

[0243] 실험결과, 지지 기재층의 상부 및 하부 코팅층에 탄성 중합체를 포함하는 실시예 8은, 비교예 3에 비해서는 상대적으로 저하된 경도 특성을 나타내었으나, 통상의 하드 코팅 필름과는 동등 수준의 경도 특성을 나타내었고, 또 내굴곡성 및 외굴곡성 면에서는 비교예 3에 비해 현저히 개선된 효과를 나타내었다.