



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월24일

(11) 등록번호 10-1546729

(24) 등록일자 2015년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) *G02F 1/13* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0154241
 (22) 출원일자 2013년12월11일
 심사청구일자 2013년12월11일
 (65) 공개번호 10-2015-0068240
 (43) 공개일자 2015년06월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120101245 A*
 KR1020130098553 A*
 JP2013181121 A
 KR100369883 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
배병수
 대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)
최광문
 대전 유성구 대학로 291, 신소재공학과 2310호 (구성동, 한국과학기술원)
고지훈
 대전 유성구 대학로 291, 신소재공학과 2310호 (구성동, 한국과학기술원)
 (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **에폭시 실록산 수지 조성물을 이용한 하드코팅막 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본원은 에폭시기를 포함하는 실록산 수지 조성물을 이용한 하드코팅막 및 상기 하드코팅막의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 에폭시기를 포함하는 실록산 수지 조성물을 양이온 중합과 수분 열처리라는 특수한 중합 방식을 이용하여 기존의 코팅 조성물로는 얻을 수 없는 우수한 유연성을 갖는 동시에 높은 표면 경도를 갖는 하드코팅막을 제공한다.

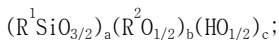
특허청구의 범위

청구항 1

에폭시기를 포함하는 실록산 수지 [성분 A] 및 양이온 중합 개시제 [성분 C] 를 함유하는 조성물을 제조하고; 상기 조성물 중 상기 성분 C 를 개시(initiation)시켜 상기 조성물을 중합한 후, 열처리하는 것을 포함하며,

상기 열처리는 50℃ 이상의 온도 및 50% 이상의 상대습도 조건에서의 수분 열처리에 의해 수행되는 것이고, 상기 성분 A 가 하기 화학식 1로서 표시되는 평균 단위 화학식을 포함하는 것인, 하드코팅 경화물의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 은, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{2-20} 알케닐기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{2-20} 알킬닐기, 및 치환될 수 있는 C_{6-20} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것이며, 여기서, 상기 R^1 중의 평균 60% 이상은 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기를 포함하고,

상기 R^1 에 치환될 수 있는 치환기는, 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알킬기, C_{3-8} 시클로알킬기, 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠, 알릴기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 비닐기, 나이트로기, 술폰기, 히드록시기, 시클로부텐기, 알키드기, 우레탄기, 옥세탄기, 페닐기, 에폭시기 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하고,

R^2 는 선형 또는 분지형의 C_{1-7} 알킬기를 포함하고,

a는 양수이고,

b는 0 또는 양수이고,

c는 0 또는 양수이며,

(b + c)/a는 0 내지 0.4 범위의 수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이, 지환식 에폭시기, 글리시딜기 또는 옥세탄기를 포함하는 반응성 모노머 [성분 B]를 추가 포함하는 것인, 하드코팅 경화물의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 조성물은 상기 성분 A 와 상기 성분 C 를 혼합하기 전에, 상기 성분 A 와 상기 성분 B 를 혼합하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수득되는 것인, 하드코팅 경화물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 에폭시기는 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기인, 하드코팅 경화물의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

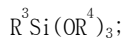
상기 성분 A는 1 종의 올리고실록산 또는 상이한 2 종의 올리고실록산을 포함하는 것인, 하드코팅 경화물의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 성분 A는 하기 화학식 2로서 표기되는 1 종 이상의 알콕시 실란을 가수분해 및 축합반응시켜 수득되는 것인, 하드코팅 경화물의 제조 방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^3 은, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{2-20} 알케닐기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{2-20} 알키닐기, 및 치환될 수 있는 C_{6-20} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하고,

상기 R^3 에 치환될 수 있는 치환기는, 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알킬기, C_{3-8} 시클로알킬기, 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠, 알릴기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 비닐기, 나이트로기, 술폰기, 히드록시기, 시클로부텐기, 알키드기, 우레탄기, 옥세탄기, 페닐기, 에폭시기 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하고,

R^4 는 선형 또는 분지형의 C_{1-7} 알킬기를 포함하고,

상기 화학식 2로서 표기되는 알콕시 실란을 가수분해 및 축합반응시켜 상기 성분 A를 제조할 시, 총 알콕시 실란의 R^3 중 평균 60% 이상은 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기를 포함함.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 산화방지제 (antioxidant), 자외선흡수제, 레벨링제 (leveling agent), HALS (Hindered Amine Light Stabilizer), 코팅조제 (flow control agent) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가 포함하는 것인, 하드코팅 경화물의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 성분 C의 개시는 광조사 또는 열처리에 의해 수행되는 것인, 하드코팅 경화물의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항, 및 제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조되는 하드코팅 경화물.

청구항 13

제 12 항에 따른 하드코팅 경화물을 포함하는 하드코팅막.

청구항 14

제 13 항에 따른 하드코팅막을 포함하는 디스플레이 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 예폭시기를 포함하는 실록산 수지 조성물을 이용한 하드코팅막 및 상기 하드코팅막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플렉시블 디스플레이는 휘거나 접거나 종이처럼 말수 있는 디스플레이 장치로 일반적으로 사용되고 있는 유리 기판이 아닌 플라스틱 기판이 사용되어 가벼우면서도 깨지지 않고 다양한 형태로 제작과 사용이 가능하기 때문에 현재 차세대 디스플레이 기술로 많은 각광을 받고 있다. 따라서 플렉시블 디스플레이가 상용화된다면 기존의 유리 기판 기반의 디스플레이로는 적용이 불가능했던 새로운 분야의 창출이 가능해질 것으로 예상된다.

[0003] 이러한 플렉시블 디스플레이가 상용화되기 위해서는 기존에 사용되어왔던 유리 기판과 같이 디스플레이의 내부를 보호할 수 있는 강도와 높은 수준의 표면 경도를 갖는 플라스틱 기판이 요구된다. 하지만, 플라스틱 기판은 소재가 갖는 재료의 한계로 인해 유리에 비해 낮은 표면 경도로 내마모성이 떨어진다는 단점을 갖는다. 이러한 단점을 개선하기 위해 플라스틱 기판의 표면 경도를 높이기 위한 하드코팅 기술이 플렉시블 디스플레이의 상용화를 위한 중요한 이슈가 되고 있다.

[0004] 대한민국 공개특허 제10-2004-0037081호는 활성 에너지선의 조사에 의해 경화되는 경화성 조성물을 주체로 하는 하드코팅 층을 기재 필름의 적어도 한 면에 적층하여 이루어지는 하드코팅 필름 및 하드코팅 필름을 적층한 기재 및 이들을 형성한 화상표시장치에 관한 것을 제안하고 있다. 하지만, 상기 하드코팅 필름은 연필경도가 4H ~ 5H 수준으로 9H 이상의 고경도에는 전혀 미치지 못하고 있으며, 하드코팅 필름의 유연성에 관해서는 거의 다루고 있지 않다. 또한, 활성 에너지선의 조사에 의해 경화되는 조성물을 경화할 시, 가교 밀도를 높이기 위한 후속 처리에 관해서도 전혀 다루고 있지 않다.

[0005] 따라서 9H 이상의 높은 표면 경도 및 구부리거나 접을 시 깨지지 않는 유연성을 갖는 하드코팅막 및 이의 제조

방법은 플렉시블 디스플레이의 상용화를 위한 핵심적인 기술이 될 것으로 예상된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은 에폭시기를 포함하는 실록산 수지를 함유하는 조성물을 이용하여 높은 유연성과 표면 경도를 갖는 하드 코팅막 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 그러나 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제 들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 에폭시기를 포함하는 실록산 수지 [성분 A] 및 양이온 중합 개시제 [성분 C] 를 함유하는 조성물을 제조하고; 상기 조성물 중 상기 성분 C 를 개시(initiation)시켜 상기 조성물을 중합한 후, 열처리하는 것을 포함하는, 하드코팅 경화물의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조되는 하드코팅 경화물을 제공한다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 상기 하드코팅 경화물을 포함하는 하드코팅막을 제공한다.

[0011] 본원의 제 4 측면은, 상기 하드코팅막을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원에 따른 하드코팅막은, 에폭시기를 포함하는 실록산 수지를 함유하는 조성물을 이용하고 온도 및 습도 조건을 조절하여 형성됨으로써, 형성된 코팅막을 내측으로 하여 구부리거나 접어도 깨지지 않는 우수한 유연성과 높은 표면 경도를 제공할 수 있다.

[0013] 특히, 본원은 에폭시기를 포함하는 실록산 수지를 함유하는 조성물에 양이온 중합 및 수분 열처리라는 특수한 중합방식을 적용하여 기존의 코팅 조성물로는 얻을 수 없는 우수한 유연성을 갖는 동시에 높은 표면 경도를 갖는 하드코팅막을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬기"는, 각각, 선형 또는 분지형의, C₁₋₇ 알킬기 또는 C₁₋₂₀ 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알케닐기"는, 상기 정의된 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기에 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합이 포함된 형태의 1 개의 탄화수소기를 의미하는 것으로서, 선형 또는 분지형의, C₂₋₂₀ 알케닐기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알키닐기"는, 상기 정의된 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기에 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합이 포함된 형태의 1 개의 탄화수소기를 의미하는 것으로서, 선형 또는 분지형의, C₂₋₂₀ 알키닐기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴기"는, 아렌 (arene)의 하나 이상의 고리에 존재하는 수소 원자의 제거에 의해 형성되는 1 개의 작용기를 의미하며, C₆₋₂₀ 아릴기를 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 페닐, 바이페닐, 터페닐 (terphenyl), 나프틸 (naphthyl), 안트릴 (anthryl), 페난트릴 (phenanthryl), 피레닐 (pyrenyl), 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 아렌은 방향족 고리를 가지는 탄화수소기로서, 단일환 또는 복수환 탄화수소기를 포함하며, 상기 복수환 탄소수소기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하고 부가적인 고리로서 방향족 고리 또는 비방향족 고리를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 용어 "시클로알킬기"는 포화 탄화수소 고리를 가지는 1 개의 작용기의 형태로서, C₃₋₈ 시클로알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알콕시기"는 상기 정의된 알킬기와 산소 원자가 결합된 형태로서, C₁₋₂₀ 알콕시기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 트리데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시, 옥타데실옥시, 노나데실옥시, 에이코사닐옥시, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 제 1 측면은, 에폭시기를 포함하는 실록산 수지 [성분 A] 및 양이온 중합 개시제 [성분 C] 를 함유하는 조성물을 제조하고; 상기 조성물 중 상기 성분 C 를 개시(initiation)시켜 상기 조성물을 중합한 후, 열처리하는 것을 포함하는, 하드코팅 경화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 조성물이, 지환식 에폭시기, 글리시딜기 또는 옥세탄기를 포함하는 반응성 모노머 [성분 B]를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 조성물은 상기 성분 A 와 상기 성분 C 를 혼합하기 전에, 상기 성분 A 와 상기 성분 B 를 혼합하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 성분 A, B 및 C로 구성되는 상기 조성물을 제조하는 경우, 먼저, 상기 성분 A 와 상기 성분 B 를 이용하여 성분 A 및 B 의 혼합 조성물을 수득하고, 이어서 상기 성분 A 및 B 의 혼합 조성물과 상기 성분 C 를 혼합하여 상기 조성물을 수득할 수 있다. 예를 들어, 성분 A 및 C로 구성되는 상기 조성물을 제조하는 경우에는, 상기 성분 A 와 상기 성분 C 를 혼합하여 상기 조성물을 수득할 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 성분 A 가 하기 화학식 1로서 표시되는 평균 단위 화학식을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
- [0033] **[화학식 1]**

- [0034] $(R^1SiO_{3/2})_a(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$;
- [0035] 상기 화학식 1에서,
- [0036] R^1 은, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{2-20} 알케닐기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_{2-20} 알키닐기, 및 치환될 수 있는 C_{6-20} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것이며, 여기서, 상기 R^1 중의 평균 60% 이상은 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기를 포함하고,
- [0037] 상기 R^1 에 치환될 수 있는 치환기는, 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알킬기, C_{3-8} 시클로알킬기, 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠, 알릴기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 비닐기, 나이트로기, 술폰기, 히드록시기, 시클로부텐기, 알키드기, 우레탄기, 옥세탄기, 페닐기, 에폭시기 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하고,
- [0038] R^2 는 선형 또는 분지형의 C_{1-7} 알킬기를 포함하고,
- [0039] a는 양수이고,
- [0040] b는 0 또는 양수이고,
- [0041] c는 0 또는 양수이며,
- [0042] $(b + c)/a$ 는 0 내지 0.4 범위의 수임.
- [0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 에폭시기는 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 R^1 중의 평균 60% 미만이 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기를 포함하면, 코팅막 형성 시 경화 밀도가 저하되어 하드코팅막의 충분한 표면 경도를 얻을 수 없다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 성분 A 는 상기 화학식 1에서 $(R^1SiO_{3/2})$ 단위를 1 이상 내지 10 이하 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 성분 A가 1 이상 내지 10 이하의 $(R^1SiO_{3/2})$ 단위를 포함하여 이루어진 경우, 상기 성분 A는, $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R^{1e}SiO_{3/2})_{aV}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R^{1e}SiO_{3/2})_{aV}(R^{1f}SiO_{3/2})_{aVI}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R^{1e}SiO_{3/2})_{aV}(R^{1f}SiO_{3/2})_{aVI}(R^{1g}SiO_{3/2})_{aVII}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R^{1e}SiO_{3/2})_{aV}(R^{1f}SiO_{3/2})_{aVI}(R^{1g}SiO_{3/2})_{aVII}(R^{1h}SiO_{3/2})_{aVIII}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R^{1e}SiO_{3/2})_{aV}(R^{1f}SiO_{3/2})_{aVI}(R^{1g}SiO_{3/2})_{aVII}(R^{1h}SiO_{3/2})_{aVIII}(R^{1i}SiO_{3/2})_{aIX}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있고, 또는 $(R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R^{1e}SiO_{3/2})_{aV}(R^{1f}SiO_{3/2})_{aVI}(R^{1g}SiO_{3/2})_{aVII}(R^{1h}SiO_{3/2})_{aVIII}(R^{1i}SiO_{3/2})_{aIX}(R^{1j}SiO_{3/2})_{aX}(R^2O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c$ 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 성분 A에서, R^2 , b 및 c 는 각각 상기 화학식 1에서 정의된 바와 동일하고; R^{1a} , R^{1b} , R^{1c} , R^{1d} , R^{1e} , R^{1f} , R^{1g} , R^{1h} , R^{1i} , 및 R^{1j} 는 각각 상기 화학식 1의 R^1 에서 정의된 바와 동일하고; a I, a II, a III, a IV, a V, a VI, a VII, a VIII, a IX 및 a X은 각각 양수이고 각각의 성분 A에서 그들의 합은 a 이며; 상기 각각의 성분 A에서 a I, a

II 등의 합 (즉, a)을 이용하여 (b + c)를 나눈 값은 0 내지 0.4 범위의 수이다.

[0046] 상기 성분 A가, 예를 들어, 상이한 4 단위의 (R^{1a}SiO_{3/2})를 포함하는 경우, 상기 성분 A는 화학식 (R^{1a}SiO_{3/2})_{aI}(R^{1b}SiO_{3/2})_{aII}(R^{1c}SiO_{3/2})_{aIII}(R^{1d}SiO_{3/2})_{aIV}(R²O_{1/2})_b(HO_{1/2})_c 로서 표현될 수 있고, 여기서 상기 aI : aII : aIII : aIV의 비율의 R^{1a}, R^{1b}, R^{1c} 및 R^{1d}로 이루어진 총 R¹ 중의 평균 60% 이상은 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기를 포함하고; aI, aII, aIII 및 aIV의 합이 a가 되며; (b + c)/(aI + aII + aIII + aIV)는 0 내지 0.4 범위의 수가 된다.

[0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 성분 A는 1 종의 올리고실록산일 수 있고, 또는 상이한 2 종 이상 내지 10 종 이하의 올리고실록산을 포함하여 이루어진 배합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 성분 A는, 1 종의 올리고실록산; 또는 2 종의 올리고실록산, 3 종의 올리고실록산, 4 종의 올리고실록산, 5 종의 올리고실록산, 6 종의 올리고실록산, 7 종의 올리고실록산, 8 종의 올리고실록산, 9 종의 올리고실록산, 또는 10 종의 올리고실록산을 포함하여 이루어진 배합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 성분 A는 하기 화학식 2로서 표기되는 1 종 이상의 알콕시 실란을 가수분해 및 축합반응시켜 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0049] [화학식 2]

[0050] R³Si(OR⁴)₃;

[0051] 상기 화학식 2에서, R³은, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C₁₋₂₀ 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C₂₋₂₀ 알케닐기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C₂₋₂₀ 알키닐기, 및 치환될 수 있는 C₆₋₂₀ 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하며; 상기 R³에 치환될 수 있는 치환기는, 선형 또는 분지형의 C₁₋₂₀ 알킬기, C₃₋₈ 시클로알킬기, 선형 또는 분지형의 C₁₋₂₀ 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠, 알릴기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 비닐기, 나이트로기, 술폰기, 히드록시기, 시클로부텐기, 알키드기, 우레탄기, 옥세탄기, 페닐기, 에폭시기 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하고; R⁴는 선형 또는 분지형의 C₁₋₇ 알킬기를 포함하고; 상기 화학식 2로서 표기되는 알콕시 실란을 가수분해 및 축합반응시켜 상기 성분 A를 제조할 시, 총 알콕시 실란의 R³중 평균 60% 이상은 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기를 포함함.

[0052] 비제한적 예로서, 상기 성분 B는 상기 성분 A의 점도를 낮추어 가공성을 용이하게 함과 동시에 코팅 접착력 등의 코팅막 특성을 향상시키기 위한 반응성 모노머로서, 1 종의 반응성 모노머일 수 있고, 또는 특성이 상이한 2 종 이상의 반응성 모노머를 포함하여 이루어진 배합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 상기 성분 B의 첨가량은 특별히 제한되지 않으나, 상기 성분 A의 약 100 질량부에 대해 약 40 질량부 이하로 첨가해야 형성되는 하드코팅 경화물의 표면 경도 저하를 줄일 수 있다. 예를 들어, 상기 성분 B의 첨가량은, 상기 성분 A의 약 100 질량부에 대해 약 40 질량부 이하, 약 30 질량부 이하, 약 20 질량부 이하, 약 10 질량부 이하, 또는 약 5 질량부 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 비제한적 예로서, 상기 성분 B의 지환식 에폭시기를 포함하는 반응성 모노머는, 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, 및 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 성분 B의 글리시딜기를 포함하는 반응성 모노머는, 옥틸렌 옥사이드, p-부틸 페놀 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 스티렌 옥사이드, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 부타디엔 디옥사이드, 디비닐벤젠 디옥사이드, 디글리시딜 에테르, 부탄디올 디글리시딜 에테르, 리모넨 디옥사이드, 비닐사이클로헥센 디옥사이드, 디에틸렌 글라이콜 디글리시딜 에테르 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 성분 B의 옥세탄기를 포함하는 반응성 모노머는, 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, 자일리렌 비스 옥세탄, 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸옥세탄, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸 메타크릴레이트, 및 4-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]부탄-1-올 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 상기 성분 C 는 상기 성분 A 및 B 에 포함되는 지환식 에폭시기, 글리시딜기 또는 옥세탄기의 중합을 위한 양이온 중합 개시제이다. 상기 성분 C 의 첨가량은 특별히 제한되지 않으며, 상기 성분 A 및 상기 성분 B 의 혼합물 약 100 질량부에 대하여 약 0.1 질량부 내지 약 10 질량부로 첨가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 성분 C 의 첨가량은, 상기 성분 A 및 상기 성분 B 의 혼합물 약 100 질량부에 대해, 약 0.1 질량부 내지 약 10 질량부, 약 0.1 질량부 내지 약 5 질량부, 약 0.1 질량부 내지 약 1 질량부, 약 0.1 질량부 내지 약 0.5 질량부, 약 0.5 질량부 내지 약 10 질량부, 약 1 질량부 내지 약 10 질량부, 또는 약 5 질량부 내지 약 10 질량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 조성물은 산화방지제 (antioxidant), 자외선흡수제, 레벨링제 (leveling agent), HALS (Hindered Amine Light Stabilizer), 코팅조제 (flow control agent) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 비제한적 예로서, 상기 조성물은 중합 및 경화하여 하드코팅 경화물을 형성할 수 있으며, 이때 알맞게 점도를 조절함과 동시에, 형성되는 경화물의 두께를 조절하기 위하여 상기 조성물에 유기 용매를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 예를 들어, 상기 유기 용매는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브, 에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로부탄, 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산이소프로필, 초산부틸, 초산이소부틸, 초산펜틸, 초산이소펜틸, 부타놀, 2-부타놀, 이소부틸알코올, 이소프로필알코올, 디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 디클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 오르소-디클로로벤젠, n-헥산, 시클로헥사놀, 메틸시클로헥사놀, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 성분 C 의 개시는 광조사 또는 열처리에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 비제한적 예로서, 상기 성분 C 를 개시(initiation)시키기 위하여, 광조사를 이용하는 경우 조사되는 빛의 파장 영역과 광량을 조절할 필요가 있으며, 열처리를 이용하는 경우 특성에 알맞은 온도 영역과 열량을 조절할 필요가 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 비제한적 예로서, 상기 양이온 중합 개시제는, 광조사 또는 열처리에 의해 개시되어 브린스테드-로우리의 산·염기 정의 또는 루이스의 산·염기 정의에 따른 산을 발생시킬 수 있는 물질로서 당업계에 공지된 것들을 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 3-메틸-2-부틸닐테트라메틸렌설포늄 헥사플로로안티모네이트 염, 이터븀(III) 트리플로로메틸설포네이트 염, 사마륨(III) 트리플로로메틸설포네이트 염, 에르븀(III) 트리플로로메틸설포네이트 염, 트리아릴설포늄 헥사플로로안티모네이트 염, 트리아릴설포늄 헥사플로로포스페이트 염, 란타넘(III) 트리플로로메틸설포네이트 염, 테트라부틸포스포니움 메틸설포네이트 염, 에틸트리페닐포스포니움 브로마이드 염, 디페닐이오도니움 헥사플로로안티모네이트 염, 디페닐이오도니움 헥사플로로포스페이트 염, 디토릴이오도니움 헥사플로로포스페이트 염, 9-(4-히드록시에톡시페닐)시안스레니움 헥사플로로포스페이트 염, 및 1-(3-메틸부트-2-에닐)테트라히드로-1H-싸이오페니움 헥사플로로안티모네이트 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 비제한적 예로서, 상기 성분 C 를 개시하기 위한 광조사 또는 열처리 조건으로는 상기 성분 C 의 특성에 알맞은 파장 영역 및 광량, 또는 온도 영역 및 열량을 조절할 필요가 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 수분 열처리에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이때, 상기 열처리는 상기 성분 C 를 개시하여 상기 조성물을 중합한 후 수행되는 것이며, 상기 조성물에 포함되어 있는 성분 C 를 광조사 또는 열처리를 통해 개시한 후 수분 열처리함으로써 하드코팅 경화물을 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0064] 상기 수분 열처리라는 특수한 중합방식을 적용하면 상기 성분 C 에 의한 상기 조성물에 포함되어 있는 지환식 에폭시기, 글리시딜기 또는 옥세탄기의 중합 및 경화 과정을 촉진시켜 공정 시간을 획기적으로 줄일 수 있을뿐

만 아니라 가고 밀도를 높여, 높은 표면 경도와 함께 우수한 유연성을 갖는 하드코팅 경화물을 형성할 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 성분 C를 개시하여 상기 조성물을 중합한 후 수행되는 것인, 상기 열처리는 약 50℃ 이상의 온도 및 약 50% 이상의 상대습도 (절대습도 41 g/m³ 이상) 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 온도는 약 50℃ 이상, 약 60℃ 이상, 약 70℃ 이상, 약 80℃ 이상, 약 90℃ 이상 또는 약 100℃ 이상일 수 있으며, 상기 상대습도는 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 온도 및 상대습도 조건은 코팅막이 적용된 기재의 특성을 저해하지 않는 공정조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 의해 제조되는, 하드코팅 경화물을 제공한다.

[0067] 본원의 상기 제 1 측면의 하드코팅 경화물의 제조 방법에 따르면 에폭시기를 포함하는 실록산 수지를 함유하는 조성물을 이용하여, 높은 표면 경도와 우수한 유연성을 갖는 하드코팅 경화물을 수득할 수 있다.

[0068] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 하드코팅 경화물을 포함하는, 하드코팅막을 제공한다.

[0069] 비제한적 예로서, 상기 하드코팅 경화물을 포함하는 하드코팅막은, 기재 필름에 상기 조성물을 코팅하고, 코팅막을 중합 및 경화한 후 형성된 것일 수 있으며, 이때 코팅 방법에 알맞게 점도를 조절함과 동시에, 형성되는 코팅막의 두께를 조절하고 코팅성을 용이하게 하기 위하여 상기 조성물에 유기 용매를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 유기 용매는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브, 에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로부탄, 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산이소프로필, 초산부틸, 초산이소부틸, 초산펜틸, 초산이소펜틸, 부타놀, 2-부타놀, 이소부틸알코올, 이소프로필알코올, 디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 디클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 오르소-디클로로벤젠, n-헥산, 시클로헥사놀, 메틸시클로헥사놀, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 비제한적 예로서, 상기 코팅막은 기재 필름 상에 형성될 수 있으며, 예를 들면, 상기 기재는 폴리에스테르계, 폴리에틸렌 테레프탈레이트계, 폴리에틸렌계, 폴리비닐 클로라이드계, 폴리비닐리덴 클로라이드계, 폴리프로필렌계, 폴리스티렌계, 폴리아미드, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌계, 폴리카보네이트계, 폴리우레탄계, 폴리이미드계, 페놀릭계, 폴리메틸 메타크릴레이트계, 및 폴리에테르이미드계로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 수지를 기재 필름의 주성분으로서 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0072] 본원에 따른 하드코팅막은 높은 표면 경도와 함께 우수한 유연성을 갖는다.

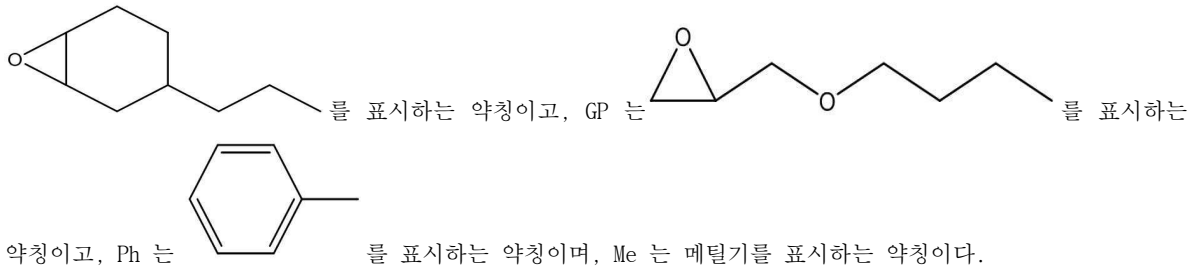
[0073] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 하드코팅막을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.

[0074] 상기 에폭시기를 포함하는 실록산 수지 조성물을 이용하여 제조된, 본원에 따른 하드코팅막은 높은 표면 경도와 함께 우수한 유연성을 가지므로, 휘거나 말거나 종이처럼 접을 수 있는 플렉시블 디스플레이 장치에 용이하게 적용될 수 있다.

[0075] 상기 본원의 제 2 측면 내지 제 3 측면은 각각 상기 방법에 의해 제조되는 하드코팅 경화물, 및 상기 하드코팅 경화물을 포함하는 하드코팅막 및 디스플레이 장치에 관한 것으로서, 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 상기 상세한 설명은 본원의 제 2 측면 내지 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었다고 동일하게 적용될 수 있다.

[0076] 이하, 실시예를 이용하여 본원을 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0077] 하기 실시예에 기재되는 성분 A의 화학식은 평균 단위 화학식으로서 기재하였으며, CE 는



[0078] **[실시예]**

[0079] **제조예 1**

[0080] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTS, Gelest社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 23.63 g : 2.70 g (0.1 mol : 0.15 mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.05 mL의 암모니아를 촉매로서 첨가하고 60°C에서 6 시간 동안 교반하여 (GPSiO_{3/2})₁(MeO_{1/2})_{0.06}를 제조하였다.

[0081] **제조예 2**

[0082] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, Gelest社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64 g : 2.70 g (0.1 mol : 0.15 mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.05 mL의 암모니아를 촉매로서 첨가하고 60°C에서 6 시간 동안 교반하여 (CESiO_{3/2})₁(MeO_{1/2})_{0.10}를 제조하였다.

[0083] **제조예 3**

[0084] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTS, Gelest社), 트리메톡시페닐실란 (TMPS, Gelest社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 14.18 g : 7.93 g : 2.70 g (0.06 mol : 0.04 mol : 0.15 mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.05 mL의 암모니아를 촉매로서 첨가하고 60°C에서 6 시간 동안 교반하여 (GPSiO_{3/2})_{0.6}(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeO_{1/2})_{0.10}를 제조하였다.

[0085] **제조예 4**

[0086] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, Gelest社), 트리메톡시페닐실란 (TMPS, Gelest社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 14.78 g : 7.93 g : 2.70 g (0.06 mol : 0.04 mol : 0.15 mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.05 mL의 암모니아를 촉매로서 첨가하고 60°C에서 6 시간 동안 교반하여 (CESiO_{3/2})_{0.6}(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeO_{1/2})_{0.13}를 제조하였다.

[0087] 상기 제조예 1 내지 4를 통해 제조된 각각의 성분 A의 평균 단위 화학식은, ²⁹Si-NMR (Nuclear Magnetic Resonance), ¹H-NMR, FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석을 통해 확인된 것이다. 예를 들면, ²⁹Si-NMR을 통해 T⁰, T¹, T², 및 T³ 종의 비율을 분석하여 상기 화학식 1에서 a와 (b + c)의 비율 [a : (b + c) = (T⁰ + T¹ + T² + T³) : (3*T⁰ + 2*T¹ + T²)]을 구한다. 아울러 ¹H-NMR 및 FT-IR 분석을 통해서 T⁰, T¹, T² 종의 실라놀(silanol)기와 알콕시기의 함유량을 분석하여 화학식 1에서 b 와 c의 비율 [b : c = 알콕시기 : 실라놀기]을 구한다. 상기한 바와 같이, "Tⁿ 종 (n = 0, 1, 2, 및 3)" 이란, 실록산 수지에서 실록산 결합을 표기하는 일반적인 방식으로서, T는 대상이 되는 실리콘 원자를 기준으로 하여 Si-O 결합이 세 개가 있다는 것이고 n은 대상이 되는 실리콘 원자를 기준으로 하여 Si-O-Si 결합의 수를 나타낸다. 예를 들어, T⁰종이란 대상이

되는 실리콘 원자를 기준으로 해서 Si-O 결합이 세 개가 있지만, Si-O-Si 결합은 0 개라는 것을 의미한다.

[0088]

실시예 1

[0089]

성분 A: $(\text{GPSiO}_{3/2})_1(\text{MeO}_{1/2})_{0.06}$;

[0090]

성분 B: 디글리시딜 에테르; 및,

[0091]

성분 C: 트리아틸설폴리온 헥사플로로안티모네이트 염.

[0092]

상기 제조예 1에서 수득된 성분 A 와 상기 성분 B 를 100:0, 100:10, 100:30의 질량비로서 각각 독립적으로 혼합하고, 각각의 혼합물 100 질량부에 대하여 2 질량부의 상기 성분 C 를 혼합하여 세 종류의 조성물을 제조하였다.

[0093]

상기 조성물들을 산소 플라즈마에 의해 표면처리된 80 μm 두께의 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 필름 위에 50 μm 의 두께로서 코팅하는 방식을 이용하여 상기 세 종류의 조성물 마다 각각 4 개의 동일한 샘플을 제작하였다. 총 12 개의 상기 샘플을 수은 UV (Ultra Violet) 램프 (20 mW/cm^2)에 5 분간 노출하여 상기 성분 C 를 개시하였고, 각각의 종류별로 4 개의 동일한 샘플을 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 85%의 상대습도 (절대습도 20 g/m^3), 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 20%의 상대습도 (절대습도 17 g/m^3), 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 41 g/m^3), 85 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 175 g/m^3)라는 4 개의 조건 하에서 60 분 동안 수분 열처리를 각각 다르게 실시하여 하드코팅막을 형성하였다.

[0094]

실시예 2

[0095]

성분 A: $(\text{CESiO}_{3/2})_1(\text{MeO}_{1/2})_{0.10}$;

[0096]

성분 B: (3,4-에폭시시클로헥실)메틸 3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트; 및,

[0097]

성분 C: 트리아틸설폴리온 헥사플로로안티모네이트 염.

[0098]

상기 제조예 2에서 수득된 성분 A 와 상기 성분 B 를 100:0, 100:10, 100:30의 질량비로서 각각 독립적으로 혼합하고, 각각의 혼합물 100 질량부에 대하여 2 질량부의 상기 성분 C 를 혼합하여 세 종류의 조성물을 제조하였다.

[0099]

상기 조성물들을 산소 플라즈마에 의해 표면처리된 80 μm 두께의 PET 필름 위에 50 μm 의 두께로 코팅하는 방식을 이용하여 상기 세 종류의 조성물 마다 각각 4 개의 동일한 샘플을 제작하였다. 총 12 개의 상기 샘플을 수은 UV 램프 (20 mW/cm^2)에 90 초간 노출하여 상기 성분 C 를 개시하였고, 각각의 종류별로 4 개의 동일한 샘플을 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 85%의 상대습도 (절대습도 20 g/m^3), 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 20%의 상대습도 (절대습도 17 g/m^3), 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 41 g/m^3), 85 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 175 g/m^3)라는 4 개의 조건에서 60 분 동안 수분 열처리를 각각 다르게 실시하여 하드코팅막을 형성하였다.

[0100]

실시예 3

[0101]

성분 A: $(\text{CESiO}_{3/2})_1(\text{MeO}_{1/2})_{0.10}$;

[0102]

성분 B: 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸옥세탄; 및,

[0103]

성분 C: 트리아틸설폴리온 헥사플로로안티모네이트 염.

[0104]

상기 제조예 2에서 수득된 성분 A 와 상기 성분 B 를 100:0, 100:10, 100:30의 질량비로서 각각 독립적으로 혼합하고, 각각의 혼합물 100 질량부에 대하여 2 질량부의 상기 성분 C 를 혼합하여 세 종류의 조성물을 제조하였다.

[0105]

상기 조성물들을 산소 플라즈마에 의해 표면처리된 80 μm 두께의 PET 필름 위에 50 μm 의 두께로 코팅하는 방식

을 이용하여 상기 세 종류의 조성물 마다 각각 4 개의 동일한 샘플을 제작하였다. 총 12 개의 상기 샘플을 수은 UV 램프 (20 mW/cm²)에 90 초간 노출하여 상기 성분 C를 개시하였고, 각각의 종류별로 4 개의 동일한 샘플을 25℃의 온도 및 85%의 상대습도 (절대습도 20 g/m³), 50℃의 온도 및 20%의 상대습도 (절대습도 17 g/m³), 50℃의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 41 g/m³), 85℃의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 175 g/m³)라는 4 개의 조건에서 60 분 동안 수분 열처리를 각각 다르게 실시하여 하드코팅막을 형성하였다.

실시예 4

성분 A: (CESiO_{3/2})₁(MeO_{1/2})_{0.10};

성분 B: 3-에틸-3[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸]옥세탄; 및,

성분 C: 1-(3-메틸부트-2-에닐)테트라히드로-1H-싸이오페니움 헥사플로로안티모네이트 염.

상기 제조예 2에서 취득된 성분 A 와 상기 성분 B 를 100:0, 100:10, 100:30의 질량비로서 각각 독립적으로 혼합하고, 각각의 혼합물 100 질량부에 대하여 2 질량부의 상기 성분 C 를 혼합하여 세 종류의 조성물을 제조하였다.

상기 조성물들을 산소 플라즈마에 의해 표면처리된 80 μm 두께의 PI (폴리이미드) 필름 위에 50 μm 의 두께로 코팅하는 방식을 이용하여 상기 세 종류의 조성물 마다 각각 4 개의 동일한 샘플을 제작하였다. 총 12 개의 상기 샘플을 100℃의 온도에서 30 분간 노출하여 [성분 C]를 개시하였고, 각각의 종류별로 4 개의 동일한 샘플을 25℃의 온도에서 85%의 상대습도(절대습도 20 g/m³), 50℃의 온도에서 20%의 상대습도(절대습도 17 g/m³), 50℃의 온도에서 50%의 상대습도(절대습도 41 g/m³), 85℃의 온도에서 50%의 상대습도(절대습도 175 g/m³)라는 4 개의 조건에서 60 분 동안 수분 열처리를 각각 다르게 실시하여 하드코팅막을 형성하였다.

실시예 5

성분 A: (GPSiO_{3/2})_{0.6}(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeO_{1/2})_{0.10};

성분 C: 트리아릴설포니움 헥사플로로안티모네이트 염.

상기 제조예 3에서 취득된 성분 A 의 100 질량부에 대하여 2 질량부의 상기 성분 C 를 혼합하여 한 종류의 조성물을 제조하였다.

상기 조성물을 산소 플라즈마에 의해 표면처리된 80 μm 두께의 PET필름 위에 50 μm 의 두께로 코팅하는 방식을 이용하여 4 개의 동일한 샘플을 제작하였다. 총 4 개의 상기 동일한 샘플을 수은 UV 램프 (20 mW/cm²)에 90 초간 노출하여 상기 성분 C 를 개시하였고, 4 개의 동일한 샘플을 25℃의 온도 및 85%의 상대습도 (절대습도 20 g/m³), 50℃의 온도 및 20%의 상대습도 (절대습도 17 g/m³), 50℃의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 41 g/m³), 85℃의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 175 g/m³)라는 4 개의 조건에서 60 분 동안 수분 열처리를 각각 다르게 실시하여 하드코팅막을 형성하였다.

실시예 6

성분 A: (CESiO_{3/2})_{0.6}(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeO_{1/2})_{0.13};

성분 C: 트리아릴설포니움 헥사플로로안티모네이트 염.

상기 제조예 4에서 취득된 성분 A 의 100 질량부에 대하여 2 질량부의 상기 성분 C 를 혼합하여 한 종류의 조성물을 제조하였다.

상기 조성물을 산소 플라즈마에 의해 표면처리된 80 μm 두께의 PET필름 위에 50 μm 의 두께로 코팅하는 방식을 이용하여 4 개의 동일한 샘플을 제작하였다. 총 4 개의 상기 동일한 샘플을 수은 UV 램프 (20 mW/cm²)에 90 초

간 노출하여 상기 성분 C 를 개시하였고, 총 4 개의 상기 동일한 샘플을 25℃의 온도 및 85%의 상대습도 (절대 습도 20 g/m³), 50℃의 온도 및 20%의 상대습도 (절대습도 17 g/m³), 50℃의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 41 g/m³), 85℃의 온도 및 50%의 상대습도 (절대습도 175 g/m³)라는 4 개의 조건에서 60 분 동안 수분 열처리를 각각 다르게 실시하여 하드코팅막을 형성하였다.

[0122] 본 실시예에 따라 형성된 하드코팅막의 표면 경도와 유연성을 평가하고자 하기 측정법을 이용하였다:

[0123] **측정법 1: 연필경도 시험**

[0124] 본 실시예에 따라 형성된 하드코팅막의 표면 경도를 측정하기 위하여, JIS K5600에 따른 연필경도계를 사용하였고 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[0125] **측정법 2: 만드렐 굴곡 시험 (Mandrel Bend Test)**

[0126] 본 실시예에 따라 형성된 하드코팅막의 유연성을 평가하기 위하여, ASTM D522-93a에 따른 만드렐 굴곡 시험을 사용하였고 3.2 mm (0.125 inch) 규격으로 코팅 면을 내측으로 굴곡시켜 코팅 면의 크랙 발생 여부를 확인하였으며, 그 결과를 하기 표1에 ○ (크랙 발생 무), X (크랙 발생 유)로서 나타냈다.

표 1

실시예	성분 B*	수분 열처리의 조건: 온도/상대습도							
		25℃/85%		50℃/20%		50℃/50%		85℃/50%	
		연필경도 (H)	굴곡시험	연필경도 (H)	굴곡시험	연필경도 (H)	굴곡시험	연필경도 (H)	굴곡시험
1	0	3	○	4	○	7	○	8	○
	10	3	○	4	○	6	○	7	○
	30	2	○	3	○	6	○	6	○
2	0	4	○	5	○	9	○	9	○
	10	4	○	5	○	8	○	9	○
	30	3	○	4	○	7	○	8	○
3	0	4	○	5	○	9	○	9	○
	10	4	○	5	○	8	○	9	○
	30	3	○	4	○	8	○	8	○
3	0	4	○	5	○	9	○	9	○
	10	4	○	5	○	8	○	9	○
	30	3	○	4	○	8	○	8	○
4	0	4	○	5	○	9	○	9	○
	10	4	○	5	○	8	○	9	○
	30	3	○	3	○	7	○	8	○
5	0	2	○	3	○	6	○	6	○
6	0	2	○	4	○	7	○	8	○

성분 B* : 성분 A 의 100 질량부에 대한 성분 B 의 질량부

[0127]

[0128]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 실시예에 따른 상기 하드코팅막은 50℃ 이상의 온도에서 50%의 상대습도 이상 (절대습도 40 g/m³ 이상)의 조건으로 수분 열처리할 시, 최소 6H 이상, 최대 9H의 높은 표면 경도로부터 우수한 내스크래치성을 나타냄을 알 수 있었고, 또한 만드렐 굴곡 시험을 통해 3.2 mm (0.125 inch) 규격을 사용하여 코팅 면을 내측으로 굴곡시켜도 코팅 면에 크랙이 발생하지 않는 유연한 특성을 제공하는 것을 확인할 수 있었다.

[0129]

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된

것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0130]

본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.