



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월20일
(11) 등록번호 10-2315118
(24) 등록일자 2021년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2014-0158197
(22) 출원일자 2014년11월13일
심사청구일자 2019년11월13일
(65) 공개번호 10-2016-0057221
(43) 공개일자 2016년05월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140004568 A*
KR1020100018462 A*
KR1020090028815 A
JP2014191173 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이아이이테크놀로지주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
김혜진
대전광역시 유성구 엑스포로 325, 2534호(원촌동,
SK에너지기술원기숙사)
안종남
대전광역시 유성구 배울2로 61, 1004동 1503호(관
평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스, 특허법인지체

전체 청구항 수 : 총 7 항

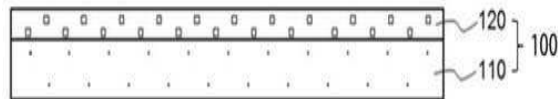
심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 하드코팅층 형성용 조성물

(57) 요약

본 발명은 하드코팅층 형성용 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중량평균분자량이 800 내지 30,000인 에폭시 실록산 수지, 특정 구조의 화합물을 함유하는 가교제 및 광개시제를 포함함으로써, 적정 범위의 점도를 유지하여 현저히 개선된 경화반응성 및 도포성을 구현할 수 있으며, 우수한 경도를 갖고, 유연성이 뛰어나 쉘이 최소화된 하드코팅층을 형성할 수 있는 하드코팅층 형성용 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김원엽

대전광역시 서구 둔산로 155, 104동 408호(둔산동,
크로바아파트)

박영준

서울특별시 성동구 독서당로 175, 103동 109호(옥
수동, 극동그린아파트)

윤호철

대전광역시 유성구 엑스포로 325, 2305호(원촌동,
(주)SK대덕기술원 기숙사)

명세서

청구범위

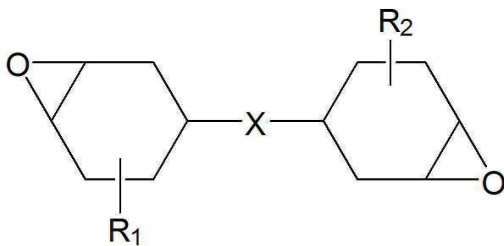
청구항 1

중량평균분자량이 800 내지 30,000이고, 다분산지수(PDI)가 2.0 내지 4.0인 에폭시 실록산 수지;

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 가교제 및 광개시제를 포함하고,

상기 가교제는 상기 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 5 내지 150중량부로 포함되는, 하드코팅층 형성용 조성물:

[화학식 1]



(식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이이고,

X는 단일 결합; 카르보닐기; 카르보네이트기; 에테르기; 에스테르기; 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 또는 알록실렌기; 또는 이들의 연결기;일 수 있음).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 에폭시 실록산 수지는 중량평균분자량이 1,000 내지 20,000인, 하드코팅층 형성용 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 에폭시 실록산 수지는 중량평균분자량이 5,000 내지 15,000인, 하드코팅층 형성용 조성물.

청구항 4

삭제

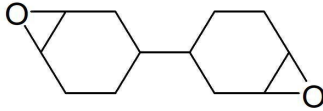
청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 에폭시 실록산 수지는 에폭시기 당량이 3.0 내지 6.3mmol/g인, 하드코팅층 형성용 조성물.

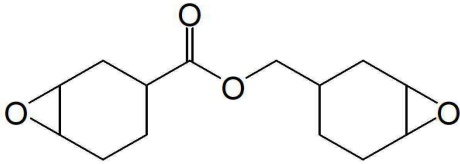
청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 가교제는 하기 화학식 2 내지 화학식 5, 화학식 7, 화학식 9 및 화학식 10으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 하드코팅층 형성용 조성물:

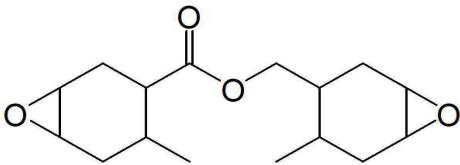
[화학식 2]



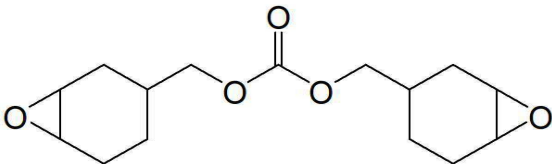
[화학식 3]



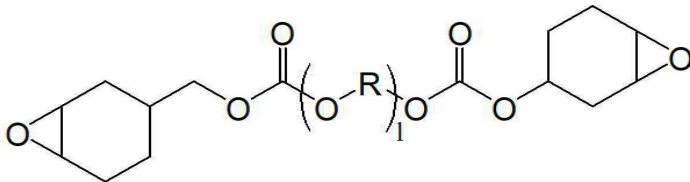
[화학식 4]



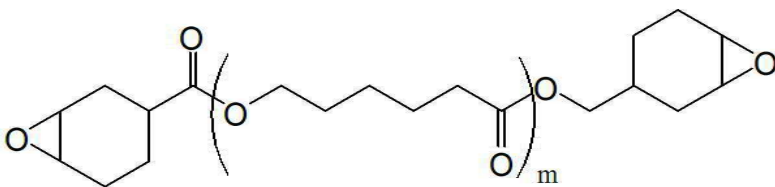
[화학식 5]



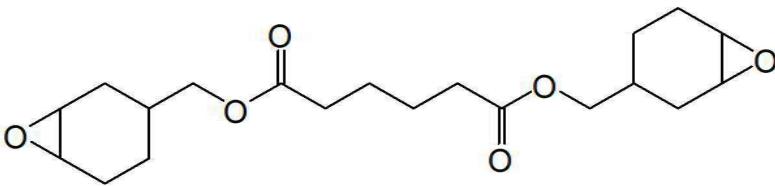
[화학식 7]



[화학식 9]



[화학식 10]



(식 중에서, R은 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고,

l 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 30의 정수임).

청구항 7

삭제

청구항 8

적어도 일면에 청구항 1 내지 3, 5 및 6 중 어느 한 항의 하드코팅층 형성용 조성물로 형성된 하드코팅층을 구비한 기재를 포함하는, 하드코팅 필름.

청구항 9

청구항 8의 하드코팅 필름을 구비한 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하드코팅층 형성용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 액정 표시 장치(liquid crystal display) 또는 유기 발광 표시 장치(organic light emitting diode display) 등의 평판 표시 장치를 이용한 박형 표시 장치가 큰 주목을 받고 있다. 특히 이들 박형 표시 장치는 터치 스크린 패널(touch screen panel) 형태로 구현되어, 스마트폰(smart phone), 태블릿(tablet) PC 뿐만 아니라, 각종 웨어러블 기기(wearable device)에 이르기까지 휴대성을 특징으로 하는 각종 스마트 기기(smart device)에 널리 사용되고 있다.

[0003] 이러한 휴대 가능한 터치 스크린 패널 기반 표시 장치들은 스크래치 또는 외부 충격으로부터 디스플레이 패널을 보호하고자 디스플레이 패널 위에 디스플레이 보호용 윈도우 커버를 구비하고 있으며, 대부분의 경우 디스플레이용 강화 유리를 윈도우 커버로 사용하고 있다. 디스플레이용 강화 유리는 일반적인 유리 보다 얇지만, 높은 강도와 함께 굽힘에 강하게 제작되어 있는 특징이 있다.

[0004] 하지만 강화 유리는 무게가 무거워 휴대 기기의 경량화에 적합하지 못한 단점을 가지고 있을 뿐 아니라, 외부 충격에 취약하여 쉽게 깨지지 않는 성질(unbreakable)을 구현하기 어려우며, 일정 수준 이상 구부러지지 않아 구부러거나(bendable) 접을 수 있는(foldable) 기능을 가지는 휘는(flexible) 디스플레이 소재로서 적합하지 않다.

[0005] 최근에는 유연성 및 내충격성을 확보하는 동시에 강화 유리에 상응하는 강도 또는 내스크래치성을 가지는 광학용 플라스틱 커버에 대한 검토가 다양하게 진행되고 있다. 일반적으로 강화 유리에 비해 유연성을 가지는 광학용 투명 플라스틱 커버 소재로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아크릴레이트(PAR), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 폴리아라미드(PA) 등이 있다. 하지만, 이들 고분자 플라스틱 기관의 경우, 디스플레이 보호용 윈도우 커버로 사용되는 강화 유리에 비해 경도 및 내스크래치성 측면에서 부족한 물성을 나타낼 뿐 아니라, 내충격성도 충분하지 못하다. 때문에 이들 플라스틱 기관에 복합 수지 조성물을 코팅함으로써 요구되는 물성들을 보완하고자 하는 다양한 시도가 진행되고 있다.

[0006] 일반적인 하드 코팅의 경우, (메타)아크릴레이트((metha)acrylate) 또는 에폭시(epoxy) 등의 광경화형 관능기가 포함된 수지와 경화제 또는 경화 촉매 및 기타 첨가제로 이루어진 조성물을 이용하며, 특히 고관능기의 복합 수지의 경우, 이를 광학용 플라스틱 기재 필름 위에 코팅하여 경도 및 내스크래치성이 향상된 디스플레이 보호용 윈도우로의 사용이 가능하다.

[0007] 하지만, 일반적인 (메타)아크릴레이트 또는 에폭시 고관능기 광경화형 복합 수지의 경우, 강화 유리에 상응하는 고경도를 구현하기 어려울 뿐만 아니라, 경화 시 수축에 의한 컬(curl) 현상이 크게 발생하고, 유연성 또한 충분하지 않아 플렉서블 디스플레이에 적용하기 위한 보호용 윈도우 기판으로는 적합하지 못한 단점이 있다.

[0008] 한국공개특허 제2013-74167호에는 플라스틱 기판이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2013-74167호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 적정 범위의 점도를 유지하여 현저히 개선된 경화 반응성 및 도포성을 가지는 하드코팅조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 발명은 현저히 개선된 경도를 갖는 하드코팅층을 형성할 수 있는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

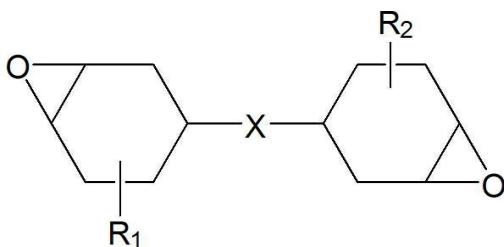
[0012] 본 발명은 우수한 유연성을 갖는 하드코팅층을 형성할 수 있는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명은 상기 하드코팅층을 구비한 하드코팅 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 1. 중량평균분자량이 800 내지 30,000인 에폭시 실록산 수지, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 가교제 및 광개시제를 포함하는, 하드코팅층 형성용 조성물:

[0015] [화학식 1]

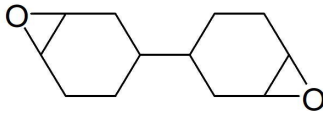


[0016] (식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이이고,
 [0017] X는 단일 결합; 카르보닐기; 카르보네이트기; 에테르기; 티오에테르기; 에스테르기; 아마이드기; 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 알킬리렌기, 또는 알콕실렌기; 탄소수 1 내지 6의 사이클로알킬렌기 또는 사이클로알킬리렌기; 또는 이들의 연결기;일 수 있음).

[0018] 2. 위 1에 있어서, 상기 에폭시 실록산 수지는 중량평균분자량이 1,000 내지 20,000인, 하드코팅층 형성용 조성물.
 [0019] 3. 위 1에 있어서, 상기 에폭시 실록산 수지는 중량평균분자량이 5,000 내지 15,000인, 하드코팅층 형성용 조성물.
 [0020] 4. 위 1에 있어서 상기 에폭시 실록산 수지는 다분산지수(PDI)가 2.0 내지 4.0인, 하드코팅층 형성용 조성물.
 [0021] 5. 위 1에 있어서, 상기 에폭시 실록산 수지는 에폭시기 당량이 3.0 내지 6.3mmol/g인, 하드코팅층 형성용 조성물.
 [0022]

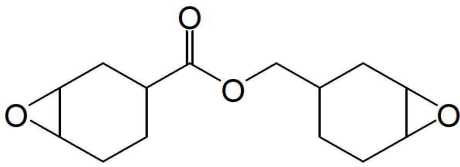
[0023] 6. 위 1에 있어서, 상기 가교제는 하기 화학식 2 내지 화학식 10으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 하드코팅층 형성용 조성물:

[0024] [화학식 2]



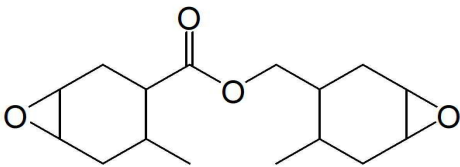
[0025]

[0026] [화학식 3]



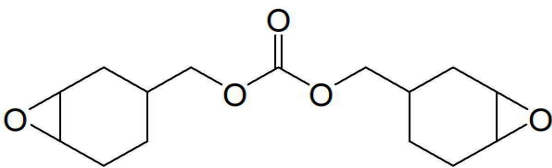
[0027]

[0028] [화학식 4]



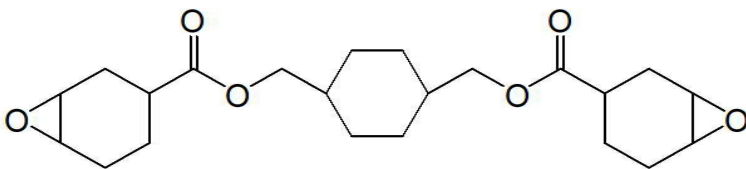
[0029]

[0030] [화학식 5]



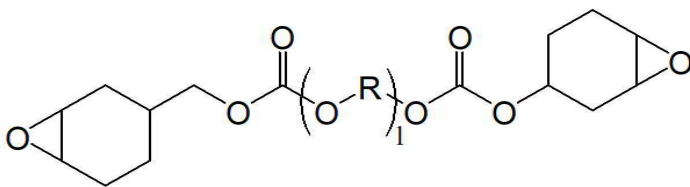
[0031]

[0032] [화학식 6]



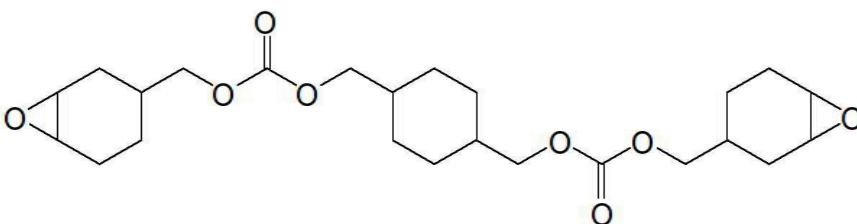
[0033]

[0034] [화학식 7]



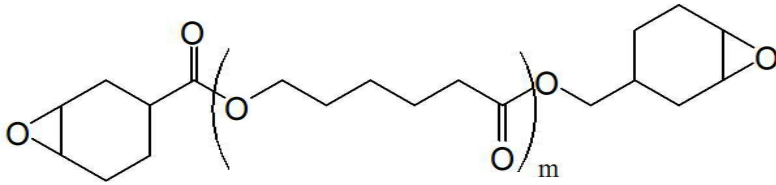
[0035]

[0036] [화학식 8]



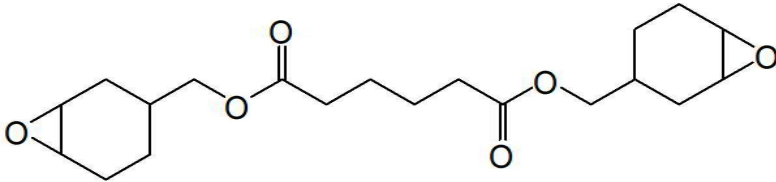
[0037]

[0038] [화학식 9]



[0039]

[0040] [화학식 10]



[0041]

[0042] (식 중에서, R은 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고,

[0043] 1 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 30의 정수임).

[0044] 7. 위 1에 있어서, 상기 가교제는 상기 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 5 내지 150중량부로 포함되는, 하드코팅층 형성용 조성물.

[0045] 8. 적어도 일면에 위 1 내지 7 중 어느 한 항의 하드코팅층 형성용 조성물로 형성된 하드코팅층을 구비한 기재를 포함하는, 하드코팅 필름.

[0046] 9. 위 8의 하드코팅 필름을 구비한 화상 표시 장치.

발명의 효과

[0047] 본 발명의 조성물은 적정 범위의 점도를 유지하여 현저히 개선된 경화 반응성 및 도포성을 구현할 수 있다.

[0048] 본 발명의 조성물은 현저히 개선된 경도를 갖는 하드코팅층을 형성할 수 있다.

[0049] 본 발명의 조성물은 유연성이 우수하여 길이 최소화 된 하드코팅층을 형성할 수 있다. 이에 따라 본 발명의 하드코팅층을 구비한 하드코팅 필름은 별도의 킬 억제층을 구비하지 않고도 우수한 유연성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 본 발명의 하드코팅층 형성용 조성물로 형성된 하드코팅층을 구비한 하드코팅 필름의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 본 발명은 하드코팅층 형성용 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중량평균분자량이 800 내지 30,000인 에폭시 실록산 수지, 특정 구조의 화합물을 함유하는 가교제 및 광개시제를 포함함으로써, 적정 범위의 점도를 유지하여 현저히 개선된 경화반응성 및 도포성을 구현할 수 있으며, 우수한 경도를 갖고, 유연성이 뛰어나 길이 최소화된 하드코팅층을 형성할 수 있는 하드코팅층 형성용 조성물에 관한 것이다.

[0052] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<하드코팅층 형성용 조성물>

[0054] 본 발명의 하드코팅층 형성용 조성물은 에폭시 실록산 수지, 광개시제 및 특정 구조의 에폭시 화합물이 함유된 열경화제를 포함한다.

[0055] 본 발명에 따른 하드 코팅층 형성용 조성물은 특정 중량평균분자량을 갖는 에폭시 실록산 수지와 함께 특정 구조의 에폭시 화합물을 가교제로 사용함으로써, 조성물의 점도를 적정 범위로 유지하여 경화 반응성 및 도포성을 현저히 향상시킨다. 또한, 본 발명의 조성물로 제조된 하드코팅층의 경도를 현저히 향상시킬 수 있으며, 이와 동시에 유연성도 현저히 개선시켜 휨변형을 억제할 수 있다.

[0056] <에폭시 실록산 수지>

[0057] 본 명세서에서 에폭시 실록산 수지는 에폭시기를 갖는 실록산 수지를 의미하는 것으로서, 상기 에폭시기는 고리형 에폭시기, 지방족 에폭시기, 방향족 에폭시기 또는 이들의 혼합일 수 있으며, 바람직하게는 실세스퀴옥산 수지일 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 에폭시 실록산 수지는 중량평균분자량이 500 내지 30,000이고, 고경도 및 공정성을 동시에 확보한다는 측면에서 바람직하게는 1,000 내지 20,000일 수 있으며, 보다 바람직하게는 5,000 내지 15,000일 수 있다.

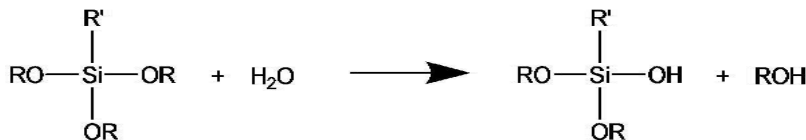
[0059] 본 발명에 따른 에폭시 실록산 수지의 다분산지수(PDI)는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 2.0 내지 4.0일 수 있으며, 상기 수지의 다분산지수가 상기 범위인 경우, 하드코팅층의 경도와 연성 특성이 모두 우수한 것으로 판단된다. 한편, 상기 수지의 다분산지수가 2.0 미만이면 하드 코팅층의 경도와 연성의 두 물성을 동시에 만족하기 힘들고, 4.0 초과이면 연성에 관한 물성이 과대 발현하게 된다.

[0060] 본 발명에 따른 에폭시 실록산 수지의 에폭시기 당량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 3.0 내지 6.3 mmol/g일 수 있다. 에폭시기 당량이 상기 범위 내인 경우 중합시에 치밀한 가교를 이루어 경도를 현저히 개선할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 에폭시 실록산 수지는 물의 존재 하에 에폭시기를 갖는 알콕시 실란 단독으로 또는 에폭시기를 갖는 알콕시 실란과 이중의 알콕시 실란 간의 가수 분해 및 축합 반응을 통해 제조될 수 있다.

[0062] 하기 반응식 1 내지 반응식 3은 물과 촉매의 존재 하에 알콕시 실란의 가수분해와 축합 반응을 개략적으로 나타낸 것이다.

[0063] [반응식 1]



[0064]

[0065] [반응식 2]



[0066]

[0067] [반응식 3]



[0068]

[0069] 상기 반응식 1 내지 3에서, R은 직쇄 또는 분지쇄인 탄소수 1 내지 7의 알킬기이고, R'은 에폭시기를 포함하는 직쇄 또는 분지쇄인 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, C6 내지 20의 아릴기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로겐기, 아미노기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 비닐기, 나이트로기, 술폰기 및 알키드기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다.

[0070] 상기의 반응식 1은 출발 물질인 알콕시 실란의 알콕시기가 물에 의해 가수분해되어 수산화기를 형성하는 것을 나타낸 것이다. 이를 통해 형성된 수산화기는 반응식 2 또는 반응식 3에서 볼 수 있듯이 다른 실란의 수산화기 또는 알콕시기 간의 축합반응을 통하여 실록산 결합을 형성한다. 따라서 상기 반응 속도를 조절함으로써 최종적으로 형성되는 실록산 화합물의 중량평균분자량을 조절할 수 있으며, 반응 온도, 촉매의 양, 종류, 용매 등이

주요 요인이 될 수 있다.

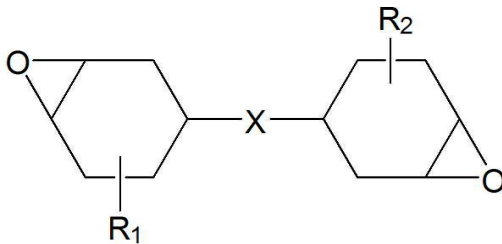
- [0071] 상기의 반응식을 이용하여 중량평균분자량 500 내지 30,000의 에폭시 실록산 수지를 제조하기 위해 촉매를 사용하게 된다. 사용가능한 촉매로는 예를 들어 염산, 아세트산, 불화수소, 질산, 황산 클로로술폰산, 요오드산, 필로인산 등의 산 촉매; 암모니아, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨, 이미다졸, n-부틸아민, 디-n-부틸아민, 트리-n-부틸아민, 과염소산암모늄, 테트라메틸- 암모늄하드록사이드 등의 염기 촉매; 및 Amberite IRA-400, IRA-67 등의 이온교환수지가 있으며, 또한 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되어 사용될 수 있다.
- [0072] 촉매의 양은 특별히 제한되지 않으나, 산 촉매 및 염기 촉매의 경우 알콕시 실란 약 100 중량부에 대하여 약 0.0001 내지 약 0.01 중량부를 첨가할 수 있으며, 이온교환수지의 경우 알콕시 실란 약 100 중량부에 대해 약 1 내지 약 10 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0073] 상기의 가수분해 및 축합반응은 상온에서 약 12 시간 내지 약 7 일 정도 교반에 의해 진행될 수 있으나, 반응을 촉진하기 위해서는 약 60℃ 내지 약 100℃에서 약 2 시간 내지 약 72 시간 동안 교반할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0074] 상기 반응식 1 내지 반응식 3에서 볼 수 있듯이, 반응이 일어나면 부산물인 알코올 및 물이 생성되는데 이를 제거함으로써 역반응을 줄이고 정반응을 유도할 수 있으며 이를 통해 반응속도를 조절할 수 있다. 또한 반응이 종료되었을 시 실록산 수지 내에 잔존하는 알코올 및 물은 감압 하에서 약 10 분 내지 약 60 분 동안 약 60℃ 내지 약 100℃의 조건을 가함으로써 제거될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 구현예에 따른 에폭시 실록산 수지의 제조에 사용되는 에폭시기를 갖는 알콕시 실란은 하기 화학식 11로 예시될 수 있다:
- [0076] [화학식 11]
- [0077] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$
- [0078] (식 중, R¹은 탄소수 3 내지 6의 에폭시시클로알킬기 또는 옥시라닐기로 치환된 직쇄 또는 분지쇄인 탄소수 1 내지 6의 알킬기로서 산소로 중단될 수 있고,
- [0079] R²는 직쇄 또는 분지쇄인 탄소수 1 내지 7의 알킬기이며,
- [0080] n은 1 내지 3의 정수임).
- [0081] 상기 화학식 11로 표시되는 알콕시 실란은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0082] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에폭시 실록산 수지는 에폭시기를 가지는 알콕시 실란 단독으로 제조될 수도 있지만 또한, 에폭시기를 가지는 알콕시 실란과 이종의 알콕시 실란 간의 가수분해와 축합반응을 통해서도 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0083] 이종의 알콕시 실란은 하기 화학식 12로 표시되는 알콕시 실란으로부터 1 종 이상 선택하여 사용할 수 있다:
- [0084] [화학식 12]
- [0085] $R^3_mSi(OR^4)_{4-m}$;
- [0086] (식 중, R³는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, C6 내지 20의 아릴기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠기, 아미노기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 비닐기, 나이트로기, 술폰기 및 알키드기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있고,
- [0087] R⁴는 직쇄 또는 분지쇄인 탄소수 1 내지 7의 알킬기이고, m은 0 내지 3의 정수임).
- [0088] 상기 화학식 12로 표시되는 알콕시 실란은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 테트라메톡시실란, 테트라에톡시

실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 다이메틸다이메톡시실란, 다이메틸다이 에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 다이페닐다이메톡시실란, 다이페닐다이 에톡시실란, 트리 페닐메톡시실란, 트리페닐에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비 닐트리에톡시실란, 비닐트리프로폭시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3- 아미노프로필트리에톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리프로폭시실란, 3-아크릴 옥시프로필메틸비스(트리메톡시)실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리프로폭시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리 에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리프로폭시실란, N-(아미노에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-(2- 아미노에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 클 로로프로필트리메톡시실란, 클로로프로필트리에톡시실란, 헵타데카플루오르데실트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0089] <가교제>

[0090] 본 발명에 따른 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하며, 가교 결합을 촉진함과 동시에 조성물이 적정 점도를 유지할 수 있도록 하는 성분이다.

[0091] [화학식 1]



[0092]

[0093] 식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, X는 단일 결합; 카르보닐기; 카르보네이트기; 에테르기; 티오에테르기; 에스테르기; 아미드기; 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 알킬리렌기, 또는 알콕실렌기; 탄소수 1 내지 6의 사이클로알킬렌기 또는 사이클로알킬리렌 기; 또는 이들의 연결기;이다.

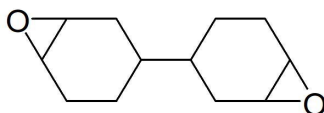
[0094] 본 명세서에서 “단일 결합”이란 다른 작용기 없이 직접 연결된 구조를 의미하며, 예를 들면 상기 화학식 1에 있어서, 두개의 고리형 에폭시 구조가 직접 연결된 것을 의미하며, 또한, 본 발명에서 “연결기”란, 전술한 치 환기들이 2개 이상 연결된 것을 의미한다.

[0095] 또한, 상기 화학식 1에 있어서, R₁ 및 R₂의 치환 위치는 특별히 한정되지 않으나, 에폭시기가 연결된 탄소를 기 준으로 3번 위치에 치환되는 것이 보다 바람직하다.

[0096] 전술한 화합물들은 분자 내에 고리형 에폭시 구조를 포함하는데, 상기 화학식 1과 같이 에폭시 구조가 선형으로 이루어짐으로써, 조성물의 점도를 적정 범위로 낮출 수 있다. 이러한 점도 저하는 조성물의 도포성을 향상시킬 뿐 아니라, 에폭시기의 반응성을 더욱 향상시켜, 경화 반응을 촉진시킬 수 있는 것으로 판단된다. 또한 이들은 본 발명의 에폭시 실록산 수지와 반응을 통해 고경도를 구현할 수 있는 것으로 판단된다.

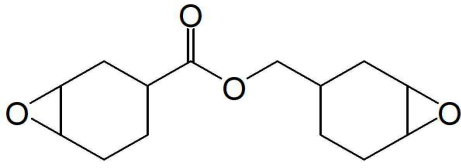
[0097] 본 발명에서 사용되는 화합물의 구체적인 예를 들면, 하기 화학식 2 내지 10으로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들은 단독으로 또는 2 종이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[0098] [화학식 2]



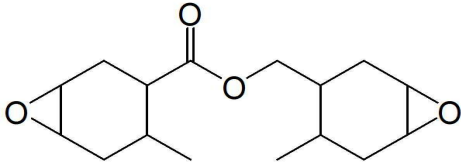
[0099]

[0100] [화학식 3]



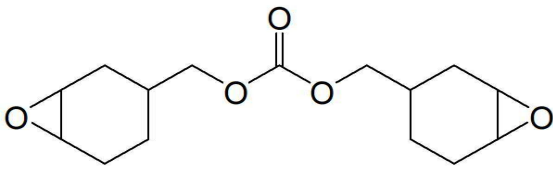
[0101]

[0102] [화학식 4]



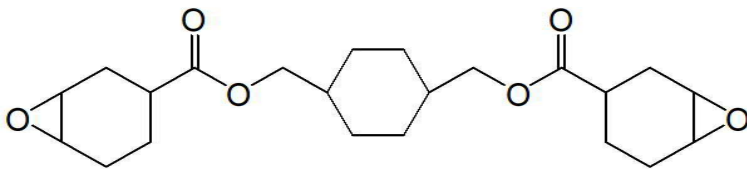
[0103]

[0104] [화학식 5]



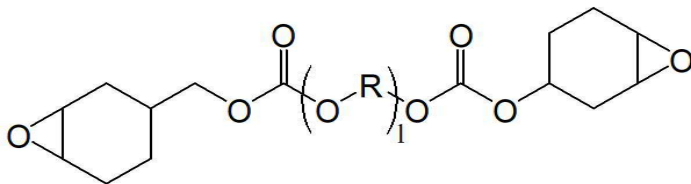
[0105]

[0106] [화학식 6]



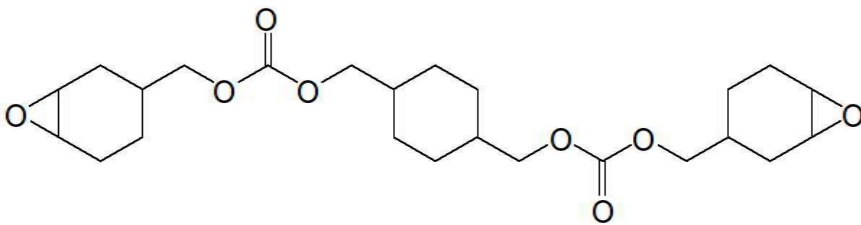
[0107]

[0108] [화학식 7]



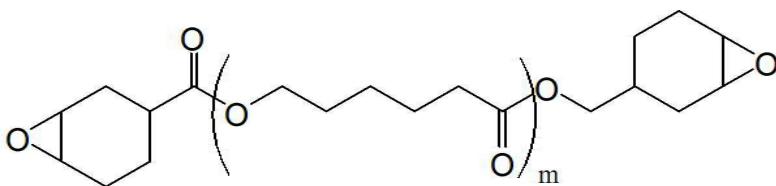
[0109]

[0110] [화학식 8]



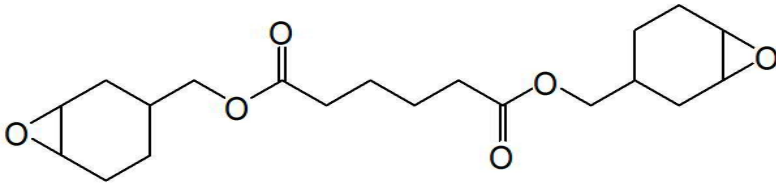
[0111]

[0112] [화학식 9]



[0113]

[0114] [화학식 10]



[0115]

[0116] 식 중에서, R은 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, l 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 30의 정수이다.

[0117] 본 발명에 따른 가교제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 5 내지 150중량부로 포함될 수 있다. 가교제의 함량이 상기 범위 내인 경우 조성물의 점도를 적정범위로 유지하여, 도포성 및 경화 반응성을 현저히 개선시킬 수 있는 것으로 판단된다.

[0118] <열 경화제>

[0119] 필요에 따라, 본 발명의 하드코팅층 형성용 조성물은 열경화제를 더 포함할 수 있다.

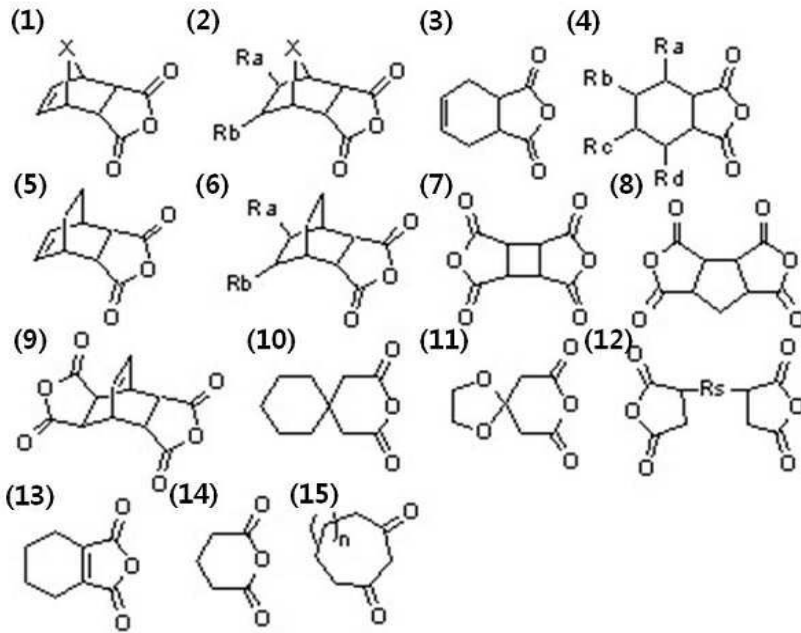
[0120] 본 발명의 열경화제는 아민계, 이미다졸계, 산무수물계, 아마이드계 열경화제 등을 포함하는 것일 수 있으며, 변색 방지 및 고경도 구현의 측면에서 보다 바람직하게는 산무수물계 열경화제를 더 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0121] 아민계 열경화제의 구체적인 예로는 피페리딘, N,N-디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 벤질디메틸아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸아미노프로필아민, N-아미노에틸피페라진, 디(1-메틸-2-아미노시클로헥실)메탄, 멘센디아민, 이소포론디아민, 디아미노디시클로헥실메탄, 1,3-디아미노메틸시클로헥산, 자일렌디아민, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄 및 디아미노디페닐술폰 등을 들 수 있다.

[0122] 이미다졸계 열경화제의 구체적인 예로는 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 에틸이미다졸, 아이소프로필이미다졸, 2,4-다이메틸이미다졸, 페닐이미다졸, 운데실이미다졸, 헵타데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸리튬트리멜리테이트 및 에폭시이미다졸 어덕트(Adduct) 등을 들 수 있다.

[0123] 산무수물계 열경화제의 구체적인 예로는 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수벤조페논테트라카르보산, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트, 글리세롤트리스트리멜리테이트, 무수말레산, 테트라하이드로무수프탈산, 메틸테트라하이드로무수프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로무수프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라하이드로무수프탈산, 메틸부테닐테트라하이드로무수프탈산, 도데세닐무수숙신산, 헥사하이드로무수프탈산, 메틸헥사하이드로무수프탈산, 무수숙신산, 메틸시클로헥센디카르보산 무수물, 클로렌드산 무수물무수 나드산, 무수글루타르산, 메틸나드산 무수물, 다이클로로석신산 무수물, 벤조페논 테트라카복실산 무수물 등을 들 수 있다.

[0124] 산무수물계 열경화제 중, 특히, 하기 식 (1) 내지 (15)로 표시되는 열경화제가 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.



[0125]

[0126] (식 중, n은 0 내지 5의 정수이고, X는 산소 원자 또는 메틸렌기이며, Ra, Rb, Rc 및 Rd는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, Rs는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기임).

[0127] 아미이드계 열경화제의 구체적인 예로는 설파닐아미드, 다이시안다이아미드, 폴리아미드 등을 들 수 있다.

[0128] 열경화제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 5 내지 30중량부로 포함될 수 있다. 열경화제의 함량이 상기 범위 내인 경우 조성물의 경화 효율을 더욱 개선하여 우수한 경도를 갖는 하드코팅층을 형성할 수 있다.

[0129] <광개시제>

[0130] 광개시제로는 상기 에폭시 실록산 수지 및 에폭시계 모노머의 중합을 개시할 수 있는 광양이온 개시제가 사용될 수 있다.

[0131] 광양이온 개시제로는 예를 들면 오니움염 및/또는 유기금속 염 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어 다이아릴요오드니움 염, 트리아릴설포니움 염, 아릴디아조니움 염, 철-아렌 복합체 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0132] 광개시제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 1 내지 15중량부로 포함될 수 있다. 광개시제의 함량이 상기 범위 내인 경우 조성물의 경화 효율을 우수하게 유지하고, 경화 후 잔존 성분으로 인한 물성 저하를 방지할 수 있다.

[0133] <용제>

[0134] 본 발명의 하드코팅층 형성용 조성물은 용제를 더 포함할 수 있다.

[0135] 본 발명에 따른 용제는 특별히 한정되지 않고 당 분야에 공지된 용제를 사용할 수 있으며, 예를 들면 알코올계(메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸셀루소브, 에틸셀루소브 등), 케톤계(메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 시클로헥사논 등), 헥산계(헥산, 헵탄, 옥탄 등), 벤젠계(벤젠, 톨루엔, 자일렌 등) 등이 사용될 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0136] 본 발명에 따른 용제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 10 내지 80중량부로 포함될 수 있다. 함량이 10중량부 미만이면 점도가 높아 작업성이 떨어지고, 80중량부 초과이면 후막 코팅 작업시 코팅막의 두께 조절이 어려워지고, 또한 코팅 작업 후 용매의 건조시간이 길어져 공정 속

도 향상이 어려워지므로, 경제성이 떨어질 수 있다.

[0137] <첨가제>

[0138] 필요에 따라, 본 발명의 하드코팅층 형성용 조성물은 경도 개선을 위해 무기 충전제를 더 포함할 수 있다.

[0139] 무기 충전제는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 실리카, 알루미늄, 산화티탄 등의 금속 산화물; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼륨 등의 수산화물; 금, 은, 동, 니켈, 이들의 합금 등의 금속 입자; 카본, 탄소 나노튜브, 풀러렌 등의 도전성 입자; 유리; 세라믹; 등을 들 수 있고, 바람직하게는 실리카일 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0140] 무기 충전제의 입경은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 평균 입경이 1 내지 100nm일 수 있다. 평균 입경이 1nm 미만이면 경도 개선 효과가 미미하고, 100nm 초과이면 하드 코팅층의 이물로 작용될 수 있다. 바람직하게는 평균 입경이 10 내지 30nm일 수 있다.

[0141] 본 발명에 따른 무기 충전제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 0.1 내지 5중량부로 포함될 수 있다. 함량이 0.1중량부 미만이면 경도 개선 효과가 미미하고, 5중량부 초과이면 점도 상승으로 코팅성이 저하될 수 있다.

[0142] 필요에 따라, 본 발명의 하드코팅층 형성용 조성물은 권취 효율, 내블로킹성, 내마모성, 내스크래치성의 개선을 위해 활제를 더 포함할 수 있다.

[0143] 본 발명에 따른 활제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 폴리에틸렌 왁스, 파라핀 왁스, 합성 왁스 또는 몬탄 왁스 등의 왁스류; 실리콘계 수지, 불소계 수지 등의 합성 수지류; 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0144] 본 발명에 따른 활제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 0.1 내지 5중량부로 포함될 수 있다. 함량이 상기 범위 내인 경우 우수한 내블로킹성, 내마찰성 및 내스크래치성을 부여하면서, 그 투명성도 탁월하게 유지할 수 있다.

[0145] 이 외에도 필요에 따라서 항산화제, UV 흡수제, 광안정제, 열적고분자화 금지제, 레블링제, 계면활성제, 윤활제, 방오제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0146] <하드코팅 필름>

[0147] 또한, 본 발명은 도 1에 도시된 바와 같이, 적어도 일면에 상기 하드코팅층 형성용 조성물로 형성된 하드코팅층(120)을 구비한 기재(110)를 포함하는 하드코팅 필름(100)을 제공한다.

[0148] 본 발명에 따른 기재(110)는 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 수분 차폐성, 등방성 등이 우수한 것이 바람직하며, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지; 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 수지; 폴리카보네이트계 수지; 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸(메타)아크릴레이트 등의 아크릴계 수지; 폴리스티렌 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 등의 스티렌계 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 시클로계 또는 노보넨 구조를 갖는 폴리올레핀계 수지, 에틸렌프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리이미드계 수지; 폴리아라미드계 수지; 폴리에테르술폰계 수지; 술폰계 수지 등으로 제조된 기재일 수 있다. 이들 수지는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0149] 기재(110)의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 10 내지 250 μ m일 수 있다.

[0150] 하드코팅층(120)은 상기 하드코팅층 형성용 조성물을 도포하고 경화시켜 형성되는 것으로서, 도포는 다이코터, 에어 나이프, 리버스 롤, 스프레이, 블레이드, 캐스팅, 그라비아, 스핀코팅 등의 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0151] 경화의 경우, 그 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 광경화나 열경화를 단독으로, 또는 광경화 이후 열경화, 열경화 이후 광경화하는 등의 방법으로 행해질 수 있다.

[0152] 하드코팅층(120)의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 10 내지 100 μ m일 수 있다. 두께가 상기 범위 내

인 경우 컬링 현상이 거의 발생하지 않으며 우수한 경도를 갖는 하드코팅층(120)을 얻을 수 있다.

[0153] 본 발명에 따른 하드코팅층(120)은 상기 하드코팅층 형성용 조성물로 형성되어 현저히 개선된 경도를 갖는다. 그 경도는 개별 조성의 함량, 종류 등에 따라 달라질 수 있으나, 연필 경도가 5H 이상, 전술한 각각의 조성을 바람직한 함량으로 조합하여 사용하는 경우의 최대 9H 이상일 수 있다.

[0154] 또한, 유연성이 현저히 개선되어 휨변형이 매우 적다.

[0155] 본 발명의 하드코팅 필름(100)은 표면 경도가 매우 높고, 이와 동시에 우수한 유연성도 갖는 하드코팅층(120)을 구비하여, 강화 유리에 비해 가볍고 내충격성이 우수하므로, 디스플레이 패널 최외면의 윈도우 기관으로 바람직하게 사용될 수 있다.

[0156] <화상 표시 장치>

[0157] 또한, 본 발명은 상기 하드코팅 필름(100)을 구비한 화상 표시 장치를 제공한다.

[0158] 상기 하드코팅 필름(100)은 화상 표시 장치의 최외면 윈도우 기관으로 사용될 수 있고, 화상 표시 장치는 통상의 액정 표시 장치, 전계 발광 표시 장치, 플라즈마 표시 장치, 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치일 수 있다.

[0159] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[0160] **제조예 1**

[0161] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 250 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.1 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 100 mL를 첨가하여 60℃에서 36 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45 μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0162] **제조예 2**

[0163] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 250 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.1 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 50 mL를 첨가하여 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45μm 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0164] **제조예 3**

[0165] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.1 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매로 첨가하여 80℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0166] **제조예 4**

[0167] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.1 mL의 테트

라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 100 mL를 첨가하여 60℃에서 36시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45 μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0168] **제조예 5**

[0169] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 1.0 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매를 첨가하여 70℃에서 36 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0170] **제조예 6**

[0171] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.2 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 50 mL를 첨가하여 60℃에서 36 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45 μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0172] **제조예 7**

[0173] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, TCI社)과 다이페닐실란디올(DPSD, TCI社), 물(H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.164g: 2.7g (0.1 mol: 0.01 mol:0.15mol) 의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.2 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 50 mL를 첨가하여 60℃에서 36 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0174] **제조예 8**

[0175] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, TCI社)과 다이페닐실란디올(DPSD, TCI社), 물(H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 3.246g: 2.7g (0.1 mol: 0.015 mol:0.15mol) 의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.2 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 50 mL를 첨가하여 60℃에서 36 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0176] **제조예 9**

[0177] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, TCI社): 다이페닐실란디올(DPSD, TCI社), 물(H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 10.82g: 2.7g(0.1 mol: 0.05 mol:0.15mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.2 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 50 mL를 첨가하여 60℃에서 36 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0178] 제조예 10

[0179] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.05 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 50 mL를 첨가하여 70℃에서 36 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45 μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0180] 제조예 11

[0181] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (ECTMS, TCI社)과 물 (H₂O, Sigma-Aldrich社)을 24.64g: 2.70g (0.1mol: 0.15mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.5 mL의 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 촉매와 MEK 50 mL를 첨가하여 70℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.45 μm 테프론 필터 (Teflon filter)를 사용해 여과하여 고리형 에폭시 실세스퀴옥산 수지를 얻었다. 상기 고리형 에폭시 실록산 수지의 분자량은 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

표 1

[0182]

구분	Mn	Mw	PDI (Mw/Mn)
제조예 1	650	1980	3.05
제조예 2	2300	5500	2.39
제조예 3	3645	11745	3.22
제조예 4	972	2430	2.50
제조예 5	4210	8700	2.07
제조예 6	1740	6800	3.91
제조예 7	1771	5500	3.11
제조예 8	3560	8560	2.40
제조예 9	2590	10500	4.05
제조예 10	2804	5206	1.86
제조예 11	1210	5320	4.40

[0183] 실시예 및 비교예

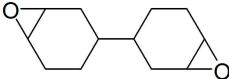
[0184] 하기 표 2에 기재된 조성 및 함량을 갖는 하드코팅층 형성용 조성물을 제조하였다.

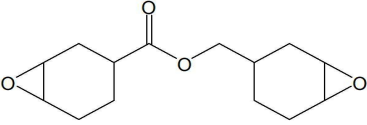
표 2

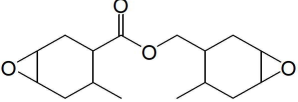
[0185]

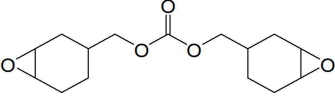
구분	SSQ 수지		가교제		광개시제		용매	
	성분	중량부	성분	중량부	성분	중량부	성분	중량부
실시예 1	제조예 1	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 2	제조예 2	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 3	제조예 3	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 4	제조예 4	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 5	제조예 5	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 6	제조예 6	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 7	제조예 7	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 8	제조예 8	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 9	제조예 2	50	A-1	77	B	5	D	35
실시예 10	제조예 2	50	A-1	1	B	5	D	35
실시예 11	제조예 2	50	A-2	5	B	5	D	35
실시예 12	제조예 2	50	A-3	5	B	5	D	35
실시예 13	제조예 2	50	A-4	5	B	5	D	35
실시예 14	제조예 9	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 15	제조예 10	50	A-1	5	B	5	D	35
실시예 16	제조예 11	50	A-1	5	B	5	D	35
비교예 1	제조예 1	50	-	-	B	5	D	35

비교예 2	제조예 2	50	-	-	B	5	D	35
비교예 3	제조예 3	50	E	5	B	5	D	35

A-1: 

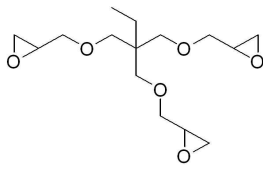
A-2: 

A-3: 

A-4: 

B: (4-메틸페닐)[4-(2-메틸프로필)페닐]아이오도늄 헥사플루오로포스페이트

D: 메틸에틸케톤

E: 

[0186] 실험예

[0187] 상기 실시예 및 비교예의 하드코팅층 형성용 조성물을 마이어바를 이용하여 125um PET필름(SKC사)에 도포 후 70℃에서 3분간 경화 시키고 고압수은램프를 이용하여 1J/cm²으로 UV조사한 후 150℃에서 10분간 경화 시켜 두께 50um의 하드코팅층을 얻었다.

[0188] (1) 연필 경도의 측정

[0189] JIS K5600에 따른 연필경도계를 사용하여 하드코팅층의 경도를 측정하였다.

[0190] (2) 점도 평가

[0191] 상기 실시예 및 비교예로부터 제조된 샘플을 Brookfield Viscometer사의 RVDV-2T CP Viscometer를 이용하여 25℃에서 0.5ml loading 하여 조성물의 점도를 측정하였다.

표 3

[0192]

구분	연필 경도	점도
실시예 1	9H	52.4
실시예 2	9H	59.6
실시예 3	9H	68.2
실시예 4	9H	57.8
실시예 5	9H	64.9
실시예 6	9H	62.4
실시예 7	8H	59.6
실시예 8	8H	63.1
실시예 9	6H	18.0
실시예 10	6H	48.4
실시예 11	8H	83.9
실시예 12	8H	82.6
실시예 13	8H	80.7

실시예 14	7H	67.2
실시예 15	6H	59.9
실시예 16	6H	57.8
비교예 1	4H	435.5
비교예 2	4H	532.7
비교예 3	3H	172.7

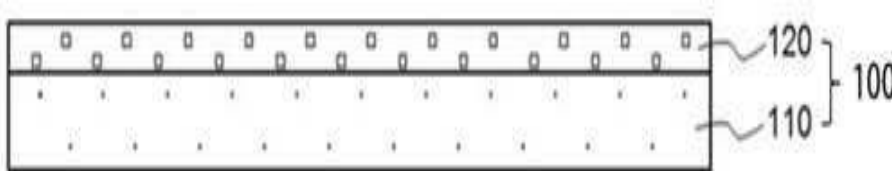
[0193] 표 3의 내용을 참고하면, 본 발명에 따른 하드코팅용 조성물은 우수한 경도 및 낮은 점도 특성을 나타낸다. 그러나 비교예의 조성물로 제조된 하드코팅층은 경도 특성이 떨어지거나 점도가 증가함을 확인하였다. 따라서 본 발명의 하드코팅층 조성물은 경도와 점도 측면에서 비교예들보다 전체적으로 우수한 것을 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0194] 100: 하드코팅 필름 110: 기재
 120: 하드코팅층

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

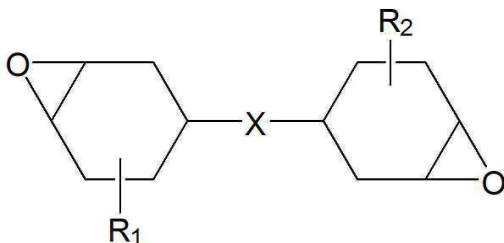
【변경전】

중량평균분자량이 800 내지 30,000이고, 다분산지수(DPI)가 2.0 내지 4.0인 에폭시 실록산 수지;

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 가교제 및 광개시제를 포함하고,

상기 가교제는 상기 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 5 내지 150중량부로 포함되는, 하드코팅층 형성용 조성물:

[화학식 1]



(식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이이고,

X는 단일 결합; 카르보닐기; 카르보네이트기; 에테르기; 에스테르기; 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 또는 알콕실렌기; 또는 이들의 연결기;일 수 있음).

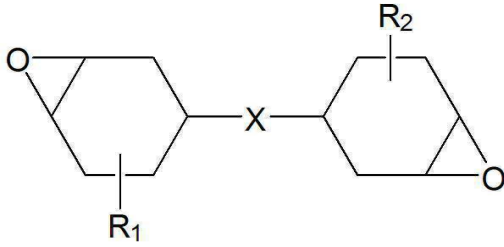
【변경후】

중량평균분자량이 800 내지 30,000이고, 다분산지수(PDI)가 2.0 내지 4.0인 에폭시 실록산 수지;

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 가교제 및 광개시제를 포함하고,

상기 가교제는 상기 에폭시 실록산 수지 100중량부에 대하여 5 내지 150중량부로 포함되는, 하드코팅층 형성용 조성물:

[화학식 1]



(식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이이고,

X는 단일 결합; 카르보닐기; 카르보네이트기; 에테르기; 에스테르기; 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 또는 알콕실렌기; 또는 이들의 연결기;일 수 있음).