

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2018년 2월 15일 (15.02.2018) WIPO | PCT

WO 2018/030701 A1

(51) 국제특허분류:

G02B 1/14 (2014.01)

C08L 75/04 (2006.01)

G02B 6/32 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

C09D 133/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/008324

(22) 국제출원일:

2017년 8월 2일 (02.08.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0102618 2016년 8월 11일 (11.08.2016) KR

10-2016-0124314 2016년 9월 27일 (27.09.2016) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김도영 (KIM, Do Young); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김영훈 (KIM, Young Hoon); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김태지 (KIM, Tae Ji); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 신동명 (SHIN, Dong Myeong); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 황오현 (HWANG, Oh Hyeon); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주 (AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP); 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

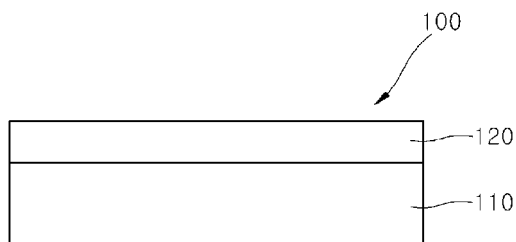
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: OPTICAL DISPLAY DEVICE PROTECTING FILM, OPTICAL MEMBER COMPRISING SAME, AND OPTICAL DISPLAY DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 광학표시장치의 보호 필름, 이를 포함하는 광학 부재 및 이를 포함하는 광학표시장치



(57) Abstract: Provided are an optical display device protecting film and an optical display device comprising the same, the optical display device protecting film comprising: a first substrate layer; and a hard coating layer formed on the first substrate layer, wherein the substrate layer is made of a thermoplastic polyurethane film, and the first substrate layer has a thickness of 100 $\mu$ m to 200 $\mu$ m and has a Shore hardness of 95A to 98A.

(57) 요약서: 제1기재층 및 상기 제1기재층 상에 형성된 하드코팅층을 포함하고, 상기 기재층은 열가소성 폴리우레탄 필름이고, 상기 제1기재층은 두께가 100 $\mu$ m 이상 200 $\mu$ m 이하이고 Shore 경도가 95A 내지 98A인, 광학표시장치용 보호 필름 및 이를 포함하는 광학표시장치가 제공된다.

WO 2018/030701 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 광학표시장치의 보호 필름, 이를 포함하는 광학 부재 및 이를 포함하는 광학표시장치

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 광학표시장치의 보호 필름, 이를 포함하는 광학 부재 및 이를 포함하는 광학표시장치에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 현재 폴더블 광학표시장치의 개발이 가시화되면서, 외부 환경으로부터 폴더블 광학표시장치의 보호 필름이 개발되고 있다. 예를 들면, 광학표시장치의 보호 필름은 광학표시장치의 외곽에 배치되어 디스플레이 영상을 볼 수 있게 하는 윈도우 필름 또는 윈도우 필름 상에 형성되어 윈도우 필름을 보호하기 위한 윈도우 필름용 보호 필름을 포함할 수 있다. 특히, 종전 윈도우 필름용 보호 필름은 외부 환경으로부터의 보호와 리워크 특성이 우선시 되었으나, 폴딩 특성을 구현하지 못하여 폴더블 광학표시장치에 적용이 힘들었다.
- [4] 외부 환경에의 보호 특성은 일반적으로 경화 밀도 향상이나 경화도 향상 및 Rigid한 구조를 가진 resin들과 유기/무기 입자들을 조합하여, 단단하게 만드는 것으로 구현이 가능하다. 반면에 폴딩 특성의 경우, 경화 밀도의 감소 및 Flexibility가 좋은 resin과의 가교를 통해 말랑한 도막을 만드는 것으로 구현이 가능하다.
- [5] 본 발명의 배경기술은 한국공개특허 제2010-0055160호에 기술되어 있다.

[6]

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 폴딩성, 굴곡성, 내스크래치성, 내충격성이 우수한 광학표시장치의 보호 필름을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 박형 두께의 코팅층에도 내스크래치성, 내충격성이 우수한 광학표시장치의 보호 필름을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 내광 특성이 우수한 광학표시장치의 보호 필름을 제공하는 것이다.

[10]

##### 과제 해결 수단

- [11] 이러한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 광학표시장치의 보호 필름은 제1기재층 및 상기 제1기재층 상에 형성된 하드코팅층을 포함하고, 상기 제1기재층은 열가소성 폴리우레탄으로 형성되고, 상기 제1기재층은 두께가

100 $\mu$ m 이상 200 $\mu$ m 이하이고 Shore 경도가 95A 내지 98A가 될 수 있다.

- [12] 본 발명의 광학표시장치의 보호 필름은 제1기재층 및 상기 제1기재층 상에 형성된 하드코팅층을 포함하고, 상기 하드코팅층은 서로 다른 신율을 갖는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자, 개시제, 실리콘계 첨가제 및 불소계 첨가제를 포함하는 하드코팅층용 조성물로 형성되고, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 약 10중량부 내지 약 50중량부, 상기 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 약 40중량부 내지 약 80중량부를 포함할 수 있다.

- [13] 본 발명의 광학 부재는 본 발명의 광학표시장치의 보호 필름을 포함할 수 있다.

- [14] 본 발명의 광학표시장치는 본 발명의 광학표시장치의 보호 필름을 포함할 수 있다.

[15]

### 발명의 효과

- [16] 본 발명은 폴딩성, 굴곡성, 내스크래치성, 내충격성이 우수한 광학표시장치의 보호 필름을 제공하였다.

- [17] 본 발명은 박형 두께의 하드코팅층에도 내스크래치성, 내충격성이 우수하고, 폴딩 특성이 우수하며, 내광 특성이 우수한 광학표시장치의 보호 필름을 제공하였다.

- [18] 본 발명은 내광 특성이 우수한 광학표시장치의 보호 필름을 제공하였다.

[19]

### 도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광학표시장치의 보호 필름의 단면도이다.

- [21] 도 2는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 광학표시장치의 보호 필름의 단면도이다.

- [22] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 광학표시장치의 보호 필름의 단면도이다.

- [23] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광학표시장치의 단면도이다.

- [24] 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학표시장치의 단면도이다.

[25]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 첨부한 도면을 참고하여 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과

관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성 요소에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.

- [27] 본 명세서에서 "상부"와 "하부"는 도면을 기준으로 정의한 것으로서, 시 관점에 따라 "상부"가 "하부"로 "하부"가 "상부"로 변경될 수 있고, "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 구조를 개재한 경우도 포함할 수 있다. 반면, "직접 위(directly on)", "바로 위" 또는 "직접적으로 형성"으로 지칭되는 것은 중간에 다른 구조를 개재하지 않은 것을 의미한다.
- [28] 본 명세서에서 "(메트)아크릴"은 아크릴 및/또는 메타아크릴을 의미한다.
- [29] 본 명세서에서 "Shore 경도"는 JIS K7311에 따라 shore 경도 측정기로 측정된 값을 의미한다.
- [30] 본 명세서에서 "신율"은 JIS K7311에 따라 Instron 기기 방법으로 측정된 것() 을 의미한다.
- [31] 본 명세서에서 유기 나노입자의 평균입경은 Malvern社의 Zetasizer nano-ZS 장비로 수계 또는 유기계 용매에서 측정하여 Z-average 값으로 표현되는 유기 나노입자의 입경 및 SEM/TEM 관찰시 확인되는 입경이다.
- [32] 본 명세서에서 보호 필름의 "압입 탄성율", "압입 경도"는, 보호 필름(제1기재층 두께:150 $\mu$ m, 하드코팅층 두께:5 $\mu$ m)에 있어서, 25°C 및 55% 상대습도에서, 상기 하드코팅층 중 일 부분(단위 면적:1mm<sup>2</sup>)에, 나노 인덴테이션(Nano indentation) 장비를 사용하여 나노 인덴터(nano indenter)(Vicker 압자)로 10mN의 힘으로 5초 동안 가하고, 2초 동안 크립(creep), 그리고 5초 동안 relaxation하여 측정하여 계산한 것이다. 나노 인덴테이션 장비는 TI750 Ubi(hysitron사)를 이용할 수 있지만, 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [33] 본 명세서에서 "면내 위상차(Re)"는 파장 550nm에서의 면내 위상차 값이며, 하기 식 3으로 표시되는 값이다:
- [34] <식 3>
- [35] 
$$Re = (n_x - n_y) \times d$$
- [36] (상기 식 3에서,  $n_x$ ,  $n_y$ 는 각각 파장 550nm에서 기재층의 지상축 방향의 굴절률, 진상축 방향의 굴절률이고,  $d$ 는 기재층의 두께(단위:nm)).
- [37] 본 명세서에서 "광학표시장치의 보호 필름"은 광학표시장치의 외곽에 배치되어 영상을 볼 수 있게 하는 윈도우 필름 및/또는 상기 윈도우 필름 상에 형성되어 윈도우 필름을 보호하기 위한 윈도우 필름용 보호 필름을 포함할 수 있다.
- [38] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 광학표시장치의 보호 필름(이하, "보호 필름"이라고 함)을 도 1을 참조하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 보호 필름의 단면도이다.
- [39] 도 1을 참조하면, 보호 필름(100)은 제1기재층(110), 하드코팅층(120)을 포함할 수 있다.
- [40] 제1기재층(110)은 하드코팅층(120)을 지지하고, 하드코팅층(120)을 보호할 수

있다.

- [41] 제1기재층(110)은 두께가  $100\mu\text{m}$  이상  $200\mu\text{m}$  이하이고 Shore 경도가 95A 내지 98A이며, 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU)으로 형성될 수 있다. 상기 두께와 Shore 정도 범위를 가진 제1기재층은 하드코팅층(120)과 함께 보호 필름의 곡률반경을 낮추어 굴곡성을 높임으로써 폴더블 광학표시장치에 사용 가능하게 할 수 있고, 하드코팅층(120)이 박형의 두께 예를 들면  $3\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  미만, 구체적으로  $3\mu\text{m}$  이상  $15\mu\text{m}$  이하를 갖더라도 내충격성과 내스크래치성을 높여 OLED 패널 등의 손상을 막을 수 있고, 보호 필름을 박형화시킬 수 있다.
- [42] 또한, 제1기재층(110)은 하기에서 상술되는 점착층이 점착되더라도 보호 필름의 내충격성과 내스크래치성을 유지시킬 수 있다. 일반적으로 점착층이 제1기재층 하부에 적층될 경우 점착층이 없는 경우 대비 내충격성, 내스크래치성이 저하될 수 있다. 또한, 제1기재층(110)은 폴딩시 점착층으로부터 기재층이 박리되지 않게 하고 폴딩성을 좋게 할 수 있다.
- [43] 제1기재층(110)은 코팅층 또는 필름 형태로서, 열가소성 폴리우레탄 단독으로 형성될 수도 있고 또는 열가소성 폴리우레탄에 황변을 막는 첨가제 예를 들면 안정화제를 더 포함시켜 형성될 수도 있다.
- [44] 열가소성 폴리우레탄은 상기 두께 범위에서 Shore 정도를 충족시킬 수 있는 소재라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 열가소성 폴리우레탄은 2관능 이상의 다관능성 폴리올과 2관능 이상의 다관능성 이소시아네이트로부터 유도될 수 있고 추가로 사슬 연장제가 더 포함될 수도 있다. 상기 폴리올은 방향족계 폴리올, 지방족계 폴리올, 지환족계 폴리올 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 지방족계 폴리올, 지환족계 폴리올 중 하나 이상으로 형성된 폴리우레탄일 수 있다. 이러한 경우 보호 필름의 황변 발생이 적을 수 있다. 상기 폴리올은 폴리에스테르 디올, 폴리카보네이트 디올, 폴리올레핀 디올, 폴리에테르 디올, 폴리티오에테르 디올, 폴리실록산 디올, 폴리아세탈디올, 폴리에스테르아미드 디올 중 하나 이상을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 다관능성 이소시아네이트는 임의의 지방족, 지환족 또는 방향족 이소시아네이트를 포함할 수 있다. 사슬 연장제는 디올 예를 들면 지방족 디올, 아미노 알코올, 디아민, 히드라진, 히드라지드 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄의 상기 Shore 정도는 열가소성 폴리우레탄 중 다관능성 이소시아네이트 및/또는 사슬 연장제의 블록 수준의 양을 변화시키거나 중합 시간을 제어함으로써 얻을 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 제조시, 우레탄의 결합의 형성을 촉진하는 촉매로서 주석 화합물 예를 들면 카르복실산의 주석염, 아민 예를 들면 디메틸시클로헥실아민 또는 트리에틸렌디아민 등을 더 포함할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 제조시 다른 통상적인 성분 예를 들면 계면활성제, 난연제, 충전제, 안료 등이 더 포함될 수도 있다.

- [45] 제1기재층(110)은 황색 지수(YI)가 약 2.0 이하, 예를 들면 약 0.1 이상 약 1.5 이하가 될 수 있고, 색차 변화  $\Delta E$ 가 약 3.0 이하, 예를 들면 약 0.1 이상 약 2.0 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름으로 사용될 수 있고, 내광 안정성 효과가 있을 수 있다. 상기 색차 변화  $\Delta E$ 는 하기 식 1로 정의될 수 있다:
- [46] <식 1>
- [47] 
$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$
- [48] (상기 식 1에서,  $\Delta L^*$ 은  $(L^*)_2 - (L^*)_1$ 이고,  $\Delta a^*$ 는  $(a^*)_2 - (a^*)_1$ 이고,  $\Delta b^*$ 는  $(b^*)_2 - (b^*)_1$ 이고,  $(L^*)_2$ 은 내광 측정 후 제1기재층의  $L^*$ 값 (명도 관련 value)이고,  $(L^*)_1$ 은 내광 측정 전 제1기재층의  $L^*$ 이고,  $(a^*)_2$ 은 내광 측정 후 제1기재층의  $a^*$ 이고,  $(a^*)_1$ 은 내광 측정 전 제1기재층의  $a^*$ 이고,  $(b^*)_2$ 은 내광 측정 후 제1기재층의  $b^*$ 이고,  $(b^*)_1$ 은 내광 측정 전 제1기재층의  $b^*$ 이다). 이때 상기 내광 측정은 제1기재층을 UV-B 광원에서 72시간 방치 조건에서 처리하는 것을 의미한다.  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 은 색차계 Konica minolta CM-3600A으로 측정할 수 있다.
- [49] 제1기재층(110)은 굴절률이 약 1.40 내지 약 1.65, 구체적으로 약 1.45 내지 약 1.60이 될 수 있다. 상기 범위에서, 하드코팅층 대비 굴절률이 적절하여 보호 필름의 광학적 특성이 좋을 수 있다. 또한, 윈도우 필름용 보호필름으로 사용되어 윈도우 필름 상부에 적층시 화면 시인성을 좋게 할 수 있다.
- [50] 제1기재층(110)은 파장 550nm에서 광 투과율이 약 85% 내지 약 100%, 구체적으로 약 90% 내지 약 99%가 될 수 있다. 상기 범위에서, 광학표시장치에 사용될 수 있다.
- [51] 제1기재층(110)은 광학적으로 등방성 필름 또는 위상차 필름이 될 수 있다.
- [52] 일 구체예에서, 제1기재층은 등방성 필름으로서,  $R_e$ 가 약 5nm 이하, 예를 들면 약 0nm 내지 약 1nm인 필름이 될 수 있다. 등방성 필름은 윈도우 필름 또는 윈도우 필름 하에 위치되는 각종 위상차 필름의 위상차 기능을 방해하지 않고 자체 기능을 나타내도록 할 수 있다.
- [53] 다른 구체예에서, 제1기재층은 위상차 필름으로서,  $R_e$ 가 약 5nm 초과, 구체적으로 약 50nm 내지 약 15,000nm가 될 수 있다. 위상차 필름은 하드코팅층을 지지하면서도 광학보상기능을 가져 광학표시장치에 추가적인 기능을 제공할 수 있다. 예를 들면, 제1기재층은  $R_e$ 가 약 100nm 내지 약 160nm, 예를 들면  $\lambda/4$  위상차 필름(QWP 필름)이 될 수 있다. 이 경우 편광 선글래스 효과를 나타낼 수 있다. 예를 들면, 제1기재층은  $R_e$ 가 약 200nm 내지 약 300nm, 예를 들면  $\lambda/2$  위상차 필름(HWP 필름)이 될 수 있다. 이 경우  $\lambda/4$  위상차 필름과 함께 적층되어 디스플레이 형상을 좋게 할 수 있다. 예를 들면, 제1기재층은  $R_e$ 가 약 8,000nm 이상, 약 15,000nm 이상, 약 30,000nm 이하인 초고위상차 필름이 될 수 있다. 이 경우 무지개 무라나 얼룩 발생을 억제할 수 있다.
- [54] 제1기재층(110)은 열가소성 폴리우레탄 단독 또는 열가소성 폴리우레탄과 첨가제를 포함하는 제1기재층용 조성물을 용융 압출 또는 용매 캐스팅 방법으로 필름화하여 제조될 수 있다. 제조된 필름은 통상의 방법으로 연신시켜 위상차를

찾도록 할 수 있다.

- [55] 하드코팅층(120)은 제1기재층(110) 상에 형성된다. 하드코팅층(120)은 광학표시장치 중 각종 광학 소자를 보호하거나 윈도우 필름용 보호 필름으로 사용되어 윈도우 필름 및 광학표시장치에서 윈도우 필름 하부에 장착되는 각종 소자들을 보호할 수 있다.
- [56] 하드코팅층(120)은 두께가 약  $3\mu\text{m}$  이상 약  $20\mu\text{m}$  미만 구체적으로  $3\mu\text{m}$  이상  $15\mu\text{m}$  이하이고, 제1기재층(110)에 직접적으로 형성되어, 박형의 보호 필름으로도 내충격성과 내스크래치성을 높일 수 있다. 상기 "직접적으로 형성"은 제1기재층(110)과 하드코팅층(120) 사이에 임의의 다른 점/접착층, 광학층이 형성되지 않음을 의미한다.
- [57] 하드코팅층(120)은 굴절률이 약 1.40 내지 약 1.75, 구체적으로 약 1.45 내지 약 1.65가 될 수 있다. 상기 범위에서, 제1기재층 대비 굴절률이 적절하여 보호 필름의 광학적 특성이 좋을 수 있고, 윈도우 필름 상부에 적층시 화면 시인성을 좋게 할 수 있다. 하드코팅층(120)은 제1기재층 대비 굴절률 차이(제1기재층의 굴절률 - 하드코팅층의 굴절률)가 약 0.3 이하, 예를 들면 약 0.01 내지 약 0.2이 될 수 있다. 상기 범위에서, 광학표시장치에 사용될 수 있다.
- [58] 하드코팅층(120)은 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자, 개시제, 실리콘계 첨가제 및 불소계 첨가제를 포함하는 하드코팅층용 조성물로 형성될 수 있다. 고형분 기준으로, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 10중량부 내지 약 50중량부, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 40중량부 내지 약 80중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 내충격성과 내스크래치성이 우수하고 제1기재층과 함께 곡률반경을 낮추어 폴딩성을 높게 할 수 있다. 바람직하게는, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 20중량부 내지 약 50중량부, 약 25중량부 내지 약 50중량부, 약 25중량부 내지 약 45중량부, 약 30중량부 내지 약 45중량부, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 40중량부 내지 약 65중량부, 약 40중량부 내지 약 60중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 박형 두께의 하드코팅층에도 상술한 내충격성, 내스크래치성, 폴딩성을 좋게 할 수 있다.
- [59] 본 명세서에서 "고형분 기준"은 하드코팅층용 조성물 중 용제를 제외한 나머지 전체를 의미한다.
- [60] 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 개시제에 의해 경화되어 하드코팅층의 매트릭스를 형성하고 지르코니아 입자와 함께 내충격성, 내스크래치성을 높이고 굴곡성도 좋게 할 수 있다. 하드코팅층용 조성물은 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 대비 중량평균분자량은 낮지만 관능기수가 크고 신율이 낮은 제1 우레탄

(메트)아크릴레이트 올리고머를 함께 포함함으로써 제1기재층(110) 상에 형성된 하드코팅층(120)을 포함하는 보호 필름의 내충격성, 내스크래치성과 굴곡성을 좋게 할 수 있다. 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 소프트한 성분인데 비해 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 하드한 성분이다. 구체적으로, 보호 필름(100)은 곡률반경이 약 3mm 이하 예를 들면 약 0mm 이상 약 3mm 이하가 될 수 있다. 특히, 보호 필름(100)은 하드코팅층(120) 방향으로 폴딩시 곡률반경이 약 3mm 이하 예를 들면 약 0mm 이상 약 3mm 이하가 될 수 있다. 보호 필름(100)은 제1기재층(110) 방향으로 폴딩시 곡률반경이 약 5mm 이하, 약 3mm 이하 예를 들면 약 0mm 이상 약 5mm 이하, 약 0mm 이상 약 3mm 이하가 될 수 있다.

- [61] 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 7관능 내지 10관능의 (메트)아크릴레이트계로서 중량평균분자량이 약 1000g/mol 이상 약 4000g/mol 미만, 예를 들어 약 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900g/mol, 신율이 약 1% 이상 약 15% 미만 예를 들어 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14%이 될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 내충격성, 내스크래치성, 굴곡성을 좋게 할 수 있다. 바람직하게는, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 9 관능 내지 10관능의 (메트)아크릴레이트계로서 중량평균분자량이 약 1500g/mol 이상 약 2500g/mol 이하, 신율이 약 5% 이상 약 10% 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 박형 두께의 하드코팅층에도 상술한 내충격성, 내스크래치성, 폴딩성을 좋게 할 수 있고, 내마모성이 더 있도록 할 수 있다.
- [62] 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 4 관능 내지 6관능의 (메트)아크릴레이트계로서 중량평균분자량이 약 4000g/mol 이상 약 8000g/mol 이하, 예를 들어 약 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4700, 4800, 4900, 5000, 5100, 5200, 5300, 5400, 5500, 5600, 5700, 5800, 5900, 6000, 6100, 6200, 6300, 6400, 6500, 6900, 7000, 7100, 7200, 7300, 7400, 7500, 7600, 7700, 7800, 7900g/mol, 신율이 약 15% 이상 약 25% 이하, 예를 들어 약 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25%가 될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 내충격성, 내스크래치성, 굴곡성을 좋게 할 수 있다. 바람직하게는, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 5 관능 내지 6관능의 (메트)아크릴레이트계로서 중량평균분자량이 약 4000g/mol 내지 약 6000g/mol, 신율이 약 15% 이상 약 20% 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 박형 두께의 하드코팅층에도 상술한 내충격성, 내스크래치성, 폴딩성을 좋게 할 수 있고, 스트래칭 효과가 더 있도록 할 수 있다.
- [63] 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 대비 소정의 함량으로 포함될 수 있다. 그러한 경우 지르코니아 입자와 함께 포함시 내충격성, 내스크래치성을 높이고 굴곡성도 좋게 할 수 있다. 구체적으로, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 제1우레탄

(메트)아크릴레이트 올리고머의 약 80% 내지 약 300%, 예를 들어 약 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 박형 두께의 하드코팅층에도 상술한 내충격성, 내스크래치성, 폴딩성을 좋게 할 수 있고, 스트래칭 효과가 더 있도록 할 수 있다.

- [64] 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 각각 다관능의 폴리올, 다관능의 이소시아네이트 화합물 및 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물의 중합에 의해 제조될 수 있다. 다관능의 폴리올은 상술한 다관능의 폴리올을 포함할 수 있고, 다관능의 이소시아네이트 화합물은 상술한 다관능의 이소시아네이트 화합물을 포함할 수 있다. 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물은 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 클로로히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시헥실(메트)아크릴레이트 등을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

- [65] (메트)아크릴레이트 모노머는 2관능 내지 6관능의 (메트)아크릴레이트 모노머로서, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 함께 경화되어 경도를 높일 수 있다. (메트)아크릴레이트 모노머는 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아디페이트 디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 디(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜타닐 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 디(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴록시 에틸 이소시아누레이트, 알릴화 시클로헥실 디(메트)아크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올(메트)아크릴레이트, 디메틸롤 디시클로펜타닐 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 헥사히드로프탈산 디(메트)아크릴레이트, 트리스클로데칸 디메탄올(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸프로판 디(메트)아크릴레이트, 아다만탄 디(메트)아크릴레이트 또는 9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌 등과 같은 2관능 (메트)아크릴레이트; 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리쓰리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 변성트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 또는 트리스(메트)아크릴록시에틸이소시아누레이트 등의 3관능 (메트)아크릴레이트; 디글리세린 테트라(메트)아크릴레이트 또는

펜타에리쓰리톨테트라(메트)아크릴레이트 등의 4관능 (메트)아크릴레이트; 디펜타에리쓰리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등의 5관능 (메트)아크릴레이트; 및 디펜타에리쓰리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리쓰리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등의 6관능형 아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 모노머는 3관능 내지 4관능으로서, 가교 밀도 조절로 인한 내충격성과 내스크래치성 개선의 효과가 더 있을 수 있다.

- [66] 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중 (메트)아크릴레이트 모노머는 약 1중량부 내지 약 30중량부, 예를 들어 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30중량부, 구체적으로 약 5중량부 내지 약 20중량부, 약 5중량부 내지 약 15중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 박형 두께의 하드코팅층에도 상술한 내충격성, 내스크래치성, 폴딩성을 좋게 할 수 있다.
- [67] 지르코니아 입자는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 함께 하드코팅층의 내스크래치성을 높일 수 있다. 지르코니아 입자 대신에 실리카 입자를 포함하는 경우 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 조합시 내스크래치성이 떨어졌다. 지르코니아 입자는 평균 입경(D50)이 약 200nm 이하, 예를 들어 약 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200nm, 구체적으로 약 100nm 이하, 구체적으로 약 5nm 이상 약 100nm 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 하드코팅층의 헤이즈를 높이지 않고, 내스크래치성을 좋게 할 수 있다.
- [68] 지르코니아 입자는 표면 처리되지 않을 수도 있지만, (메트)아크릴레이트 화합물로 표면 처리됨으로써 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머와의 분산성이 좋아서 보호 필름의 헤이즈를 낮출 수 있다.
- [69] 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중 지르코니아 입자는 약 0.01중량부 내지 약 10중량부, 예를 들어 약 0.01, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10중량부, 예를 들면 약 1중량부 내지 약 4중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 박형 두께의 하드코팅층에도 상술한 내충격성, 내스크래치성, 폴딩성을 좋게 할 수 있다.
- [70] 개시제는 라디칼형 광개시제를 포함할 수 있다. 개시제는 아세토페논계 화합물, 벤질케탈 타입 화합물이나 이들의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 아세토페논계 화합물로, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2'-디에톡시 아세토페논, 2,2'-디부톡시 아세토페논, 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논, p-t-부틸 트리클로로 아세토페논,

p-t-부틸 디클로로 아세토페논, 4-클로로 아세토페논, 2,2'-디클로로-4-페녹시 아세토페논, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모폴리노 프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸 아미노-1-(4-모폴리노 페닐)-부탄-1-온, 또는 이들의 혼합물이 될 수 있다.

- [71] 개시제는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부에 대해 약 0.01중량부 내지 약 10중량부, 구체적으로 약 1중량부 내지 약 5중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 경화 반응이 완전히 진행될 수 있고, 잔량의 개시제가 남아 투과율이 저하되는 것을 막을 수 있고, 또한 기포 발생을 낮출 수 있고 우수한 반응성을 가질 수 있다.
- [72] 실리콘계 첨가제는 하드코팅층의 표면 특성을 좋게 하는 것으로 당업자에게 알려진 통상의 실리콘계 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 실리콘계 첨가제는 폴리에테르 변성 아크릴계 폴리디메틸실록산 등을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [73] 실리콘계 첨가제는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부에 대해 약 0.01중량부 내지 약 5중량부, 구체적으로 약 0.1중량부 내지 약 2중량부, 약 0.1중량부 내지 약 1중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 다른 성분에 영향을 주지 않고, 하드코팅층의 표면 특성이 좋을 수 있다.
- [74] 불소계 첨가제는 하드코팅층의 표면 특성을 좋게 하는 것으로 당업자에게 알려진 통상의 불소계 첨가제를 포함할 수 있다.
- [75] 불소계 첨가제는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부에 대해 약 0.01중량부 내지 약 5중량부, 구체적으로 약 0.1중량부 내지 약 2중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 다른 성분에 영향을 주지 않고, 하드코팅층의 표면 특성이 좋을 수 있다.
- [76] 하드코팅층용 조성물은 용매를 더 포함함으로써 하드코팅층용 조성물의 코팅성을 용이하게 할 수 있다. 용매는 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 하드코팅층용 조성물은 하드코팅층에 추가적인 기능을 부여하기 위해 당업자에게 알려진 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 첨가제는 산화방지제, 안정화제, 계면활성제, 안료, 대전방지제, 레벨링제 등을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.
- [77] 보호 필름(100)은 두께가 약  $400\mu\text{m}$  이하, 구체적으로 약  $150\mu\text{m}$  내지 약  $400\mu\text{m}$ 가 될 수 있다. 상기 범위에서, 광학표시장치에 사용될 수 있다. 보호 필름(100)은 가시광 영역 예를 들면 파장 380nm 내지 780nm에서 전광선 투과율이 약 90% 이상, 약 90% 내지 약 99%, 헤이즈가 약 1% 이하, 약 0% 내지 약 1%, 황색 지수(YI)가 약 1 이하, 약 0 내지 약 1이 될 수 있다. 상기 범위에서,

광학표시장치에 사용될 수 있다.

- [78] 도 1에서 도시되지 않았지만, 하드코팅층 상에는 기능성층이 더 형성되어 보호 필름에 추가적인 기능을 제공할 수 있다. 예를 들면 기능성층은 반사방지(anti-reflection), 저반사(low reflection), 눈부심 방지(anti-glare), 내지문성(anti-finger), 방오(anti-contamination), 확산, 굴절 기능 중 하나 이상의 기능을 제공할 수 있다.
- [79] 기능성층은 하드코팅층(120) 상에 기능층 형성용 조성물을 도포하여 형성하거나 접착층 또는 점착층을 통해 하드코팅층(120) 상에 적층될 수 있다. 다른 구체예에서, 기능성층은 하드코팅층(120)의 일면이 기능성층이 되도록 형성될 수도 있다.
- [80] 이하, 본 발명의 다른 실시예에 따른 보호 필름을 설명한다.
- [81] 본 실시예에 따른 보호 필름은 제1기재층 및 상기 제1기재층 상에 형성된 하드코팅층을 포함하는 보호 필름이고, 상기 제1기재층은 열가소성 폴리우레탄으로 형성되고, 상기 하드코팅층은 두께가  $3\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  미만이고, 상기 보호 필름은 상기 하드코팅층에 대해 나노인덴터로 측정한 압입 탄성율(indentation modulus)이 약  $0.3\text{GPa}$  이상 약  $1.5\text{GPa}$  미만이 될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 폴딩성과 내스크래치성이 우수하다. 압입 경도(indentation hardness)가 약  $0.1\text{GPa}$  이상 약  $0.3\text{GPa}$  미만이 될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 폴딩성과 내스크래치성이 우수하여 보호 필름으로서 사용될 수 있다. 보호 필름은 광학표시장치에서 최외곽에 위치하므로 내스크래치성이 우수해야 한다. 바람직하게는, 보호 필름은 나노인덴터로 측정한 압입 탄성율이 약  $0.4\text{GPa}$  이상 약  $1.0\text{GPa}$  미만, 더 바람직하게는 약  $0.4\text{GPa}$  이상 약  $0.9\text{GPa}$  이하, 압입 경도가 약  $0.15\text{GPa}$  이상 약  $0.3\text{GPa}$  미만, 더 바람직하게는 약  $0.15\text{GPa}$  이상 약  $0.29\text{GPa}$  이하가 될 수 있다.
- [82] 제1기재층은 상기에서 상술한 바와 같다.
- [83] 하드코팅층은 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자, 개시제, 실리콘계 첨가제 및 불소계 첨가제를 포함하는 하드코팅층용 조성물로 형성될 수 있다. 그리고, 상기 하드코팅층용 조성물은, 고형분 기준으로, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 총합 중 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머가 약 25중량% 이상 약 45중량% 이하 예를 들어 약 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 상기 압입 탄성율과 압입 경도를 만족하여 내충격성과 내스크래치성이 더 향상되고, 내스크래치성과 폴딩성을 동시에 높일 수 있다. 바람직하게는, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 총합 중 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 26중량% 이상 약 44중량% 이하로 포함될 수 있다.

- [84] 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합은 약 30중량부 이상 약 50중량부 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 내스크래치성과 폴딩성이 우수할 수 있다. 바람직하게는 약 35중량부 이상 약 50중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [85] 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자, 개시제, 실리콘계 첨가제 및 불소계 첨가제에 대한 상세 내용은 상기에서 상술한 바와 같다.
- [86] 일 구체예에서, 하드코팅층용 조성물은 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 10중량부 내지 약 50중량부, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 40중량부 내지 약 80중량부, (메트)아크릴레이트 모노머는 약 1중량부 내지 약 30중량부, 지르코니아 입자는 약 0.01중량부 내지 약 10중량부로 포함되고, 개시제는 상기 총합 100중량부에 대해 약 0.01중량부 내지 약 10중량부, 실리콘계 첨가제는 약 0.01중량부 내지 약 5중량부, 불소계 첨가제는 약 0.01중량부 내지 약 5중량부로 포함될 수 있다.
- [87] 이하, 도 2를 참조하여 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 보호 필름을 설명한다. 도 2는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 보호 필름의 단면도이다.
- [88] 도 2를 참조하면, 보호 필름(200)은 제1기재층(110)과 하드코팅층(120) 사이에, 제1기재층(110)으로부터 연결층(111), 제2기재층(112)이 순차적으로 더 적층된 것을 제외하고는 본 발명의 일 실시예에 따른 보호 필름(100)과 실질적으로 동일하다. 제1기재층(110), 연결층(111), 제2기재층(112)가 순차적으로 적층됨으로써 내충격성 개선 효과가 더 클 수 있다.
- [89] 제1기재층(110), 연결층(111), 제2기재층(112)은 순차적으로 형성되고, 서로 직접적으로 형성되어 있다. 제2기재층(112)은 제1기재층(110)과 동일하거나 또는 서로 다른 열가소성 폴리우레탄으로 형성된 코팅층 또는 필름일 수 있고, 두께가 동일하거나 서로 다를 수 있다. 연결층(111)은 제1기재층(110)과 제2기재층(112)을 서로 점착시키는 점/점착층이 될 수 있다. 그러나, 제1기재층(110)과 제2기재층(112) 중 어느 하나가 자가 점착성이 있을 경우 연결층(111)은 생략될 수 있다.
- [90] 이하, 도 3을 참조하여 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 보호 필름을 설명한다. 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 보호 필름의 단면도이다.
- [91] 도 3을 참조하면, 보호 필름(300)은 제1기재층(110)의 하부면에 점착층(130)이 더 형성된 점을 제외하고는 본 발명의 일 실시예에 따른 보호 필름(100)과 실질적으로 동일하다. 점착층(130)이 더 형성됨으로써 보호 필름(300)을 윈도우 필름 또는 윈도우 필름 하부에 배치되는 각종 광학 소자 예를 들면 편광판 등에

접착시킬 수 있고 폴딩성을 좋게 할 수 있다.

- [92] 점착층(130)은 수산기를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체를 위한 단량체 혼합물; 개시제; 및 유기 나노입자를 포함하는 점착층용 조성물로 형성될 수 있다.
- [93] 단량체 혼합물은 수산기 함유 (메트)아크릴레이트, 및 알킬기 함유 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 옥사이드를 갖는 단량체, 프로필렌 옥사이드를 갖는 단량체, 아민기를 갖는 단량체, 알콕시기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체, 설폰산기를 갖는 단량체, 페닐기를 갖는 단량체, 실란기를 갖는 단량체, 카르복시산기를 갖는 단량체, 및 아미드기 함유 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 수산기 함유 (메트)아크릴레이트는 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올 모노 (메트)아크릴레이트, 1-클로로-2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 모노(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜 모노(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 디(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시사이클로펜틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 사이클로헥산디메탄올 모노(메트)아크릴레이트 중 1종 이상일 수 있다. 알킬기 함유 (메트)아크릴레이트는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형의 알킬 (메트)아크릴산 에스테르를 포함할 수 있다. 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, iso-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트 및 이소보닐 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 단량체 혼합물은 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 약 5중량% 내지 약 40중량%, 구체적으로 약 10중량% 내지 약 30중량%, 및 알킬기 함유 (메트)아크릴레이트 약 60중량% 내지 약 95중량%, 구체적으로 약 70중량% 내지 약 90중량%를 포함할 수 있다.
- [94] 유기 나노입자는 고온에서의 점착층의 모듈러스를 더 높여 점착층이 고온에서 박리 및/또는 들뜸 및/또는 기포 발생이 없게 하여 고온에서의 신뢰성을 더 높일 수 있다. 유기 나노입자는 유리전이온도가 높아 점착층의 고온에서의 모듈러스를 높일 수 있다.

- [95] 유기 나노입자는 평균 입경이 약 10nm 내지 약 400nm, 구체적으로 약 10nm 내지 약 300nm, 더욱 구체적으로 약 30nm 내지 약 280nm, 더욱 구체적으로 약 50nm 내지 약 280nm가 될 수 있다. 상기 범위에서, 점착층의 폴딩에 영향을 주지 않으며, 가시광 영역에서 전광선 투과율이 90% 이상으로 점착층의 투명도가 좋을 수 있다. 유기 나노입자는 코어-셸 형을 비롯하여 비드(bead)형 등의 단순 나노입자 등도 포함될 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 코어-셸 형일 경우에, 상기 코어와 셸은 하기 식 2를 만족할 수 있다: 즉, 코어와 셸 모두 유기 물질인 나노입자일 수 있다. 상기와 같은 입자 형태를 가질 경우, 점착층의 폴딩성이 좋고, 탄성과 유연성의 발란스 물성에 효과가 있을 수 있다.
- [96] <식 2>
- [97]  $T_g(c) < T_g(s)$
- [98] (상기 식 2에서  $T_g(c)$ 는 코어의 유리전이온도(단위:°C)이고,  $T_g(s)$ 는 셸의 유리전이온도(단위:°C)이다).
- [99] 코어의 유리전이온도는 약 -150°C 내지 약 10°C, 구체적으로 약 -150°C 내지 약 -5°C, 더욱 구체적으로 약 -150°C 내지 약 -20°C가 될 수 있다. 상기 범위에서 점착층의 저온 및/또는 상온 점탄성 효과가 있을 수 있다. 코어는 상기의 유리전이온도를 갖는 폴리알킬(메트)아크릴레이트, 폴리실록산 또는 폴리부타디엔 중 1 종 이상 포함할 수 있다. 폴리알킬(메트)아크릴레이트는 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리프로필아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리이소프로필아크릴레이트, 폴리헥실아크릴레이트, 폴리헥실메타크릴레이트, 폴리에틸헥실아크릴레이트 및 폴리에틸헥실메타크릴레이트, 폴리실록산 중 하나 이상을 포함할 수 있고, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [100] 셸의 유리전이온도는 약 15°C 내지 약 150°C, 구체적으로 약 35°C 내지 약 150°C, 더욱 구체적으로 약 50°C 내지 약 140°C가 될 수 있다. 상기의 범위에서 (메트)아크릴계 공중합체 중 유기 나노입자의 분산성이 우수할 수 있다. 셸은 상기 유리전이온도를 갖는 폴리알킬메타아크릴레이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리프로필메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리이소프로필메타크릴레이트, 폴리이소부틸메타크릴레이트 및 폴리사이클로헥실메타크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있고, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [101] 코어는 유기 나노입자 중 약 30 중량% 내지 약 99중량%, 구체적으로 약 40중량% 내지 약 95중량%, 더욱 구체적으로 약 50중량% 내지 약 90중량%로 포함될 수 있다. 상기의 범위에서, 넓은 온도 범위에서 점착층의 폴딩성이 좋을 수 있다. 셸은 유기 나노입자 중 약 1 중량% 내지 약 70 중량%, 구체적으로 약 5 중량% 내지 약 60 중량%, 더욱 구체적으로 약 10 중량% 내지 약 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기의 범위에서, 넓은 온도 범위에서 점착층의 폴딩성이 좋을 수 있다.

- [102] 유기 나노입자는 상기 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 및 알킬기 함유 (메트)아크릴레이트 총합 100중량부에 대해 약 0.1중량부 내지 약 20중량부, 구체적으로 약 0.5중량부 내지 약 10중량부, 구체적으로 약 0.5중량부 내지 약 8중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 고온에서의 점착층의 모듈러스를 높게 하고, 점착층의 상온 및 고온에서의 폴딩성을 좋게 하고, 점착층의 저온 및/또는 상온 점탄성이 우수하게 할 수 있다.
- [103] 개시제는 상기에서 상술한 바와 같다.
- [104] 점착제 조성물은 가교제, 실란커플링제를 더 포함할 수 있고, 이들에 대한 상세 내용은 당업자에게 알려진 바와 같다.
- [105] 본 발명의 광학 부재는 본 발명의 보호 필름을 포함할 수 있다.
- [106] 일 구체예에서, 광학 부재는 윈도우 필름 및 윈도우 필름 상에 형성된 보호 필름을 포함하고, 보호 필름은 본 발명의 실시예들에 따른 보호 필름을 포함할 수 있다. 윈도우 필름은 특별히 제한되지 않지만, 폴딩성을 위해 기재층과 실리콘 수지로 형성된 윈도우 코팅층을 포함할 수 있다.
- [107] 이하, 도 4를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 광학표시장치를 설명한다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광학표시장치의 단면도이다.
- [108] 도 4를 참조하면, 플렉시블 광학표시장치(400)는 디스플레이부(410), 편광판(420), 터치스크린패널(430), 윈도우 필름(440), 보호필름(450)을 포함하고, 보호필름(450)은 본 발명의 실시예에 따른 보호 필름을 포함할 수 있다.
- [109] 디스플레이부(410)는 플렉시블 광학표시장치(400)를 구동시키기 위한 것으로, 기관 및 기관 상에 형성된 OLED, LED, QLED(quantum dot light emitting diode) 또는 LCD 소자를 포함하는 광학 소자를 포함할 수 있다. 도 4에서 도시되지 않았지만, 디스플레이부(410)는 하부기관, 박막 트랜지스터, 유기발광다이오드, 평탄화층, 보호막, 절연막을 포함할 수 있다.
- [110] 편광판(420)은 내광의 편광을 구현하거나 또는 외광의 반사를 방지하여 디스플레이를 구현하거나 디스플레이의 명암비를 높일 수 있다. 편광판은 편광자 단독으로 구성될 수 있다. 또는 편광판은 편광자 및 편광자의 일면 또는 양면에 형성된 보호필름을 포함할 수 있다. 또는 편광판은 편광자 및 편광자의 일면 또는 양면에 형성된 보호코팅층을 포함할 수 있다. 편광자, 보호필름, 보호코팅층은 당업자에게 알려진 통상의 것을 사용할 수 있다.
- [111] 터치스크린패널(430)은 인체나 스타일러스(stylus)와 같은 도전체가 터치할 때 발생하는 커패시턴스의 변화를 감지하여 전기적 신호를 발생시키는 것으로, 이러한 신호에 의해 디스플레이부(410)가 구동될 수 있다. 터치스크린패널(430)은 플렉시블하고 도전성이 있는 도전체를 패턴화하여 형성되는 것으로, 제1센서 전극 및 제1센서 전극 사이에 형성되어 제1센서 전극과 교차하는 제2센서 전극을 포함할 수 있다. 터치스크린패널(430)을 위한 도전체는 금속나노와이어, 전도성 고분자, 탄소나노튜브 등을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

- [112] 윈도우 필름(440)은 플렉시블 광학표시장치(400)의 외곽에 형성되어 광학표시장치를 보호할 수 있다. 윈도우 필름(440)은 윈도우 코팅층 단독 또는 기재층에 윈도우 코팅층이 형성된 필름일 수 있다. 기재층은 폴리이미드 필름 등의 광학적으로 투명한 수지로 형성된 필름일 수 있다. 윈도우 코팅층은 실리콘 수지, 가교제, 및 개시제를 포함하는 윈도우 코팅층용 조성물로 형성될 수 있다.
- [113] 도 4에서 도시되지 않았지만, 편광판(420)과 터치스크린패널(430) 사이 및/또는 터치스크린패널(430)과 윈도우 필름(440) 사이에는 점착층이 더 형성됨으로써 편광판, 터치스크린패널, 윈도우 필름 간의 결합을 강하게 할 수 있다.
- [114] 이하, 도 5를 참조하여 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학표시장치를 설명한다. 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학표시장치의 단면도이다.
- [115] 도 5를 참조하면, 플렉시블 광학표시장치(500)는 디스플레이부(410), 편광판(420), 터치스크린패널(430), 윈도우 필름(440)', 보호필름(450)'을 포함하고, 윈도우 필름(440)'은 본 발명의 실시예에 따른 보호 필름을 포함할 수 있다.
- [116] 보호필름(450)'은 통상적으로 사용되는 윈도우 필름용 보호필름을 포함할 수 있다. 그러나, 보호필름(450)'으로 본 발명의 일 실시예에 따른 보호 필름을 포함하는 경우도 본 발명의 범위에 포함될 수 있다.
- [117] 이상, 플렉시블한 광학표시장치를 나타내었으나, 본 발명의 광학표시장치는 비-플렉시블한 광학표시장치도 포함할 수 있다.

[118]

### 발명의 실시를 위한 형태

- [119] 이하, 본 발명의 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되지는 않는다.
- [120] 하기 실시예 1 내지 11과 비교예 1 내지 12에서 사용된 보호 필름용 조성물의 각 성분은 다음과 같다.
- [121] (A)제1우레탄 (메트)아크릴레이트 수지: UA11064(제조사:Entis사, 10관능 (메트)아크릴레이트계, 중량평균분자량:2,000g/mol, 신율:6%, 고형분:100%)
- [122] (B)제2우레탄 (메트)아크릴레이트 수지: CHTF-9696AN(제조사:캠톤, 6관능 (메트)아크릴레이트계, 중량평균분자량:4,500g/mol, 신율:16%, 고형분 83%)
- [123] (C)(메트)아크릴레이트 모노머: SR499(제조사:Sartomer사, 3관능 (메트)아크릴레이트계, 고형분 100%)
- [124] (D)지르코니아 입자: SZK330A(제조사:Ranco사, 평균입경(D50):20nm 내지 50nm, 고형분 30%)
- [125] (E)실리콘계 첨가제: BYK-3500(제조사:BYK사, 고형분 10%)
- [126] (F)불소계 첨가제: RS-78(제조사:DIC사, 고형분 10%)
- [127] (G)개시제: Irgacure 184(제조사:BASF사, 고형분 25%)

- [128] (H)용제: 메틸에틸케톤(제조사:삼전순약)
- [129] (I)실리카 입자: SSI330U(제조사:Ranco, 평균입경(D50):20nm 내지 50nm)
- [130] \*제1우레탄 (메트)아크릴레이트 수지와 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 수지에서 신율은 Instron 측정 방법으로 평가하였다.
- [131] 실시예 1
- [132] 고형분 기준으로, 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 수지 30중량부, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 수지 60중량부, (메트)아크릴레이트 모노머 7중량부, 지르코니아 입자 3중량부, 실리콘계 첨가제 0.1중량부, 불소계 첨가제 0.4중량부, 개시제 2.5중량부가 되도록 상기 성분들을 혼합하고, 용제로 메틸에틸케톤 50중량부에 혼합하여 하드코팅층용 조성물을 제조하였다.
- [133] 기재층으로 열가소성 폴리우레탄(TPU) 필름(두께:150 $\mu$ m, Shore 경도:98A, 상기 식 1의  $\Delta E$ :1.0, 제조사:Sheedom社)의 일면에 상기 제조한 하드코팅층용 조성물을 코팅하고 80°C에서 2분 동안 건조시키고, 질소 퍼징 조건에서 광원(metal halide 램프) 하에 300mJ/cm<sup>2</sup>의 광량을 조사하여 두께 5 $\mu$ m의 하드코팅층을 형성하였다.
- [134] 상기 열가소성 폴리우레탄 필름의 다른 일면에 점착층(두께:30 $\mu$ m)을 점착시켜 보호 필름을 제조하였다. 상기 점착층은 아크릴계 점착제로 형성하였다.
- [135]
- [136] 실시예 2 내지 실시예 7
- [137] 실시예 1에서 열가소성 폴리우레탄 필름, 하드코팅층의 두께를 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 보호 필름을 제조하였다.
- [138]
- [139] 실시예 8
- [140] 실시예 1에서 하드코팅층용 조성물의 조성을 하기 표 2와 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 보호 필름을 제조하였다.
- [141]
- [142] 비교예 1 내지 비교예 3
- [143] 실시예 1에서 열가소성 폴리우레탄 필름, 하드코팅층의 두께를 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 보호 필름을 제조하였다.
- [144]
- [145] 비교예 4
- [146] 실시예 1에서 열가소성 폴리우레탄 필름 대신에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(도레이사, 두께:100 $\mu$ m)을 사용한 것을 제외하는 동일한 방법으로 보호 필름을 제조하였다.
- [147]
- [148] 비교예 5
- [149] 실시예 1에서 열가소성 폴리우레탄 필름 대신에 폴리카보네이트(PC) 필름(아이컴포넌트사, 두께:300 $\mu$ m)을 사용한 것을 제외하는 동일한 방법으로

보호 필름을 제조하였다.

[150]

[151] 비교예 6 내지 비교예 12

[152] 실시예 1에서 하드코팅층용 조성물의 조성을 하기 표 2와 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 보호 필름을 제조하였다.

[153]

[154] 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 12의 보호 필름에 대해 하기 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1과 표 3에 나타내었다.

[155] (1)헤이즈: NDH-9600(Nippon denshoku사)에 실시예와 비교예의 보호 필름을 넣고 하드코팅층이 광원을 향하도록 하여 헤이즈를 측정하였다.

[156] (2)전광선 투과율과 황색 지수(YI): CM-3600A(Konica Minolta사)에 실시예와 비교예의 보호 필름을 넣고 하드코팅층이 광원을 향하도록 하여 전광선 투과율과 황색 지수를 각각 측정하였다.

[157] (3)내스크래치성: 실시예와 비교예의 보호 필름의 점착층 하부면에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께:75 $\mu$ m)을 적층시켜 시편을 제조하였다. 제조한 시편을 표면 물성 측정기(Heidon사)에 고정시키고, 스틸울(steel wool) #0000을 장착하고 1.5kg의 추를 올린 후 하드코팅층 표면에서 50mm 스케일로 왕복 10회 후 스크래치가 생긴 개수를 평가하였다. 개수가 낮을수록 내스크래치성이 높음을 의미한다. 내스크래치성 평가시 개수 2개 이하로는 내스크래치성이 높아서 사용 가능하다.

[158] (4)Pen Drop 내충격성: 실시예와 비교예의 보호 필름의 점착층 하부면에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께:125 $\mu$ m)을 적층시켜 시편을 제조하였다. 제조한 시편 중 하드코팅층 위에서 볼펜(제조사:Bic사)을 소정의 높이에서 자유 낙하시켜 하드코팅층 표면에 크랙이 생기는 최초의 높이를 평가하였다. 크랙은 광학현미경으로 확인하였다. 높이가 높을수록 Pen Drop 내충격성이 우수함을 의미한다. 높이 5cm 이상은 내충격성이 좋아서 사용 가능하다.

[159] (5)폴딩성: 실시예와 비교예의 보호 필름의 점착층 하부면에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께:75 $\mu$ m)을 적층시켜 시편(길이 x 폭: 10cm x 5cm)을 제조하였다. 상온(25°C)에서 상기 제조한 시편에 대해 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 쪽으로 길이 방향의 1/2이 되도록 접었을 때 접히는 부분에서 크랙이 발생하는 최초의 곡률반경을 평가하였다. 곡률반경이 낮을수록 폴딩성이 우수함을 의미한다. 크랙은 광학현미경으로 확인하였다. 폴딩 평가시 곡률 반경 5mm 이하는 허용 가능하다.

[160] [표1]

| 구분        | 기재<br>층 |                        |             | 하드<br>코팅<br>층          | 광<br>특성    |                       |      | 물리<br>적<br>특성         |                                 |                             |
|-----------|---------|------------------------|-------------|------------------------|------------|-----------------------|------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|
|           | 재질      | 두께(<br>$\mu\text{m}$ ) | shore<br>경도 | 두께(<br>$\mu\text{m}$ ) | 헤이<br>즈(%) | 전광<br>선<br>투과<br>율(%) | YI   | 내스<br>크래<br>치성(<br>개) | Pen<br>drop<br>내충<br>격성(c<br>m) | Foldin<br>g 굴곡<br>성(m<br>m) |
| 실시<br>예 1 | TPU     | 150                    | 98A         | 5                      | 0.78       | 91.27                 | 0.81 | 1                     | 7                               | 1                           |
| 실시<br>예 2 | TPU     | 150                    | 95A         | 3                      | 0.75       | 91.19                 | 0.67 | 1                     | 7                               | 1                           |
| 실시<br>예 3 | TPU     | 150                    | 95A         | 5                      | 0.75       | 91.66                 | 0.68 | 1                     | 7                               | 1                           |
| 실시<br>예 4 | TPU     | 150                    | 95A         | 10                     | 0.73       | 91.79                 | 0.73 | 2                     | 8                               | 1                           |
| 실시<br>예 5 | TPU     | 150                    | 95A         | 15                     | 0.74       | 91.09                 | 0.84 | 2                     | 9                               | 1                           |
| 실시<br>예 6 | TPU     | 200                    | 95A         | 5                      | 0.81       | 91.76                 | 0.78 | 1                     | 7                               | 2                           |
| 실시<br>예 7 | TPU     | 200                    | 95A         | 10                     | 0.62       | 91.83                 | 0.73 | 1                     | 8                               | 2                           |
| 비교<br>예 1 | TPU     | 50                     | 95A         | 5                      | 0.76       | 91.76                 | 0.84 | 12                    | 3                               | 1                           |
| 비교<br>예 2 | TPU     | 300                    | 95A         | 5                      | 0.85       | 91.68                 | 0.91 | 10                    | 6                               | 5                           |
| 비교<br>예 3 | TPU     | 150                    | 85A         | 5                      | 0.76       | 91.68                 | 0.76 | 8                     | 3                               | 1                           |
| 비교<br>예 4 | PET     | 100                    | -           | 5                      | 0.67       | 91.08                 | 0.70 | 3                     | 2                               | 5                           |
| 비교<br>예 5 | PC      | 300                    | -           | 5                      | 0.52       | 91.75                 | 0.68 | 3                     | 2                               | 5                           |

[161]

[162] [표2]

|           | (A) | (B) | (C) | (D) | (E) | (F) | (G) | (I) |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 실시예<br>1  | 30  | 60  | 7   | 3   | 0.1 | 0.4 | 2.5 | -   |
| 실시예<br>8  | 45  | 40  | 12  | 3   | 0.1 | 0.4 | 2.5 | -   |
| 비교예<br>6  | 60  | 20  | 17  | 3   | 0.1 | 0.4 | 2.5 | -   |
| 비교예<br>7  | 33  | 60  | 7   | 0   | 0.1 | 0.4 | 2.5 | -   |
| 비교예<br>8  | 30  | 60  | 7   | 3   | 0   | 0   | 2.5 | -   |
| 비교예<br>9  | 30  | 60  | 7   | 3   | 0.4 | 0   | 2.5 | -   |
| 비교예<br>10 | 30  | 60  | 7   | 3   | 0   | 0.4 | 2.5 | -   |
| 비교예<br>11 | 7   | 60  | 30  | 3   | 0.1 | 0.4 | 2.5 | -   |
| 비교예<br>12 | 30  | 60  | 7   | 0   | 0.1 | 0.4 | 2.5 | 3   |

[163]

[164] [표3]

| 구분     | 광 특성   |               |      | 물리적<br>특성     |                          |                        |
|--------|--------|---------------|------|---------------|--------------------------|------------------------|
|        | 헤이즈(%) | 전광선<br>투과율(%) | YI   | 내스크래<br>치성(개) | Pen drop<br>내충격성(<br>cm) | Folding<br>굴곡성(m<br>m) |
| 실시예 1  | 0.76   | 91.93         | 0.74 | 2             | 7                        | 1                      |
| 실시예 8  | 0.78   | 91.90         | 0.76 | 1             | 5                        | 3                      |
| 비교예 6  | 0.70   | 91.91         | 0.74 | 0             | 3                        | 5                      |
| 비교예 7  | 0.71   | 91.91         | 0.74 | 7             | 8                        | 2                      |
| 비교예 8  | 0.71   | 91.89         | 0.73 | 10            | 5                        | 2                      |
| 비교예 9  | 0.69   | 91.93         | 0.74 | 5             | 6                        | 2                      |
| 비교예 10 | 0.72   | 91.99         | 0.72 | 5             | 6                        | 2                      |
| 비교예 11 | 0.77   | 91.92         | 0.77 | 7             | 7                        | 2                      |
| 비교예 12 | 0.76   | 91.93         | 0.74 | 5             | 7                        | 1                      |

[165] 상기 표 1 내지 표 3과 같이, 본 발명의 실시예에 따른 보호 필름은 폴딩성, 굴곡성, 내스크래치성, 내충격성이 우수하였다. 본 발명은 박형 두께의 하드코팅층에도 내스크래치성, 내충격성이 우수하고, 폴딩 특성이 우수하였다.

[166]

[167] 실시예 9 내지 실시예 11

[168] 실시예 1에서 하드코팅층용 조성물의 조성을 하기 표 4와 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 보호 필름을 제조하였다.

[169]

[170] 실시예 9 내지 실시예 11의 보호 필름에 대해 하기 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[171] (6)압입 탄성율과 압입 정도: 실시예 9 내지 11의 보호 필름(제1기재층 두께:150 $\mu$ m, 하드코팅층 두께:5 $\mu$ m)에 있어서, 25°C 및 55% 상대습도에서, 하드코팅층 중 일 부분(단위면적:1mm<sup>2</sup>)에, 나노 인덴테이션(Nano indentation) 장비(TI750 Ubi, hysitron사)를 사용하여 나노 인덴터(nano indenter)(Vicker 압자)로 10mN의 힘으로 5초 동안 가하고, 2초 동안 크립(creep), 그리고 5초동안 relaxation하여 측정하여 계산하였다.

[172] 헤이즈, 전광선 투과율, 황색지수, 폴딩성, 내스크래치성은 상기 표 1, 표 3에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

[173] [표4]

|        | (A)  | (B)  | (C) | (D) | (E) | (F)  | (G) |
|--------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|
| 실시예 9  | 37.6 | 50.0 | 9.4 | 3.0 | 0.1 | 0.05 | 3   |
| 실시예 10 | 29.6 | 60.0 | 7.4 | 3.0 | 0.1 | 0.05 | 3   |
| 실시예 11 | 25.6 | 65.0 | 6.4 | 3.0 | 0.1 | 0.05 | 3   |

[174]

[175] [표5]

|        | (A)의<br>함량<br>비율 <sup>1</sup> | 압입<br>탄성율(<br>GPa) | 압입<br>경도(G<br>Pa) | 헤이즈(<br>%) | 전광선<br>투과율(<br>%) | 황색<br>지수 | 폴딩성(<br>mm) | 내스크<br>래치성(<br>개) |
|--------|-------------------------------|--------------------|-------------------|------------|-------------------|----------|-------------|-------------------|
| 실시예 9  | 43%                           | 0.703              | 0.224             | 0.97       | 91.89             | 0.72     | 2           | 0                 |
| 실시예 10 | 33%                           | 0.564              | 0.187             | 0.98       | 91.90             | 0.76     | 1           | 1                 |
| 실시예 11 | 28%                           | 0.449              | 0.152             | 0.96       | 91.93             | 0.74     | 1           | 1                 |

[176]

[177] \*1: (A) 와 (B)의 총합 중 (A)의 중량%를 나타냄.

[178] 상기 표 5와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 보호 필름은 내스크래치성과 폴딩성이 우수하였다. 그리고, 헤이즈와 전광선 투과율 등의 광학적 특성도 좋았다.

[179]

[180] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

[181]

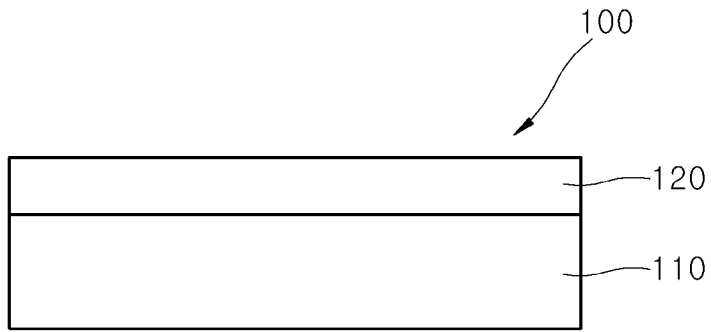
## 청구범위

- [청구항 1] 제1기재층 및 상기 제1기재층 상에 형성된 하드코팅층을 포함하고, 상기 제1기재층은 열가소성 폴리우레탄으로 형성되고, 상기 제1기재층은 두께가  $100\mu\text{m}$  이상  $200\mu\text{m}$  이하이고 Shore 경도가 95A 내지 98A인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 2] 제1기재층 및 상기 제1기재층 상에 형성된 하드코팅층을 포함하고, 상기 하드코팅층은 서로 다른 신율을 갖는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자, 개시제, 실리콘계 첨가제 및 불소계 첨가제를 포함하는 하드코팅층용 조성물로 형성되고, 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 약 10중량부 내지 약 50중량부, 상기 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 약 40중량부 내지 약 80중량부를 포함하는 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄은 지방족계 또는 지환족계인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1기재층은 하기 식 1의  $\Delta E$ 가 약 3.0 이하인 것인, 광학표시장치용 보호 필름:
- <식 1>
- $$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$
- (상기 식 1에서,  $\Delta L^*$ 은  $(L^*)_2 - (L^*)_1$ 이고,  $\Delta a^*$ 는  $(a^*)_2 - (a^*)_1$ 이고,  $\Delta b^*$ 는  $(b^*)_2 - (b^*)_1$ 이고,  $(L^*)_2$ 은 내광 측정 후 제1기재층의  $L^*$ 값 (명도 관련 value)이고,  $(L^*)_1$ 은 내광 측정 전 제1기재층의  $L^*$ 이고,  $(a^*)_2$ 은 내광 측정 후 제1기재층의  $a^*$ 이고,  $(a^*)_1$ 은 내광 측정 전 제1기재층의  $a^*$ 이고,  $(b^*)_2$ 은 내광 측정 후 제1기재층의  $b^*$ 이고,  $(b^*)_1$ 은 내광 측정 전 제1기재층의  $b^*$ 이다). 이때 상기 내광 측정은 제1기재층을 UV-B 광원 72시간 방치 조건에서 처리하는 것이다.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 하드코팅층은 서로 다른 신율을 갖는 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자, 개시제, 실리콘계 첨가제 및 불소계 첨가제를 포함하는 하드코팅층용 조성물로 형성되는 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 6] 제2항에 있어서, 상기 제1기재층은 기재층은 열가소성 폴리우레탄으로 형성되고, 상기 제1기재층은 두께가 약  $100\mu\text{m}$  이상 약  $200\mu\text{m}$  이하이고

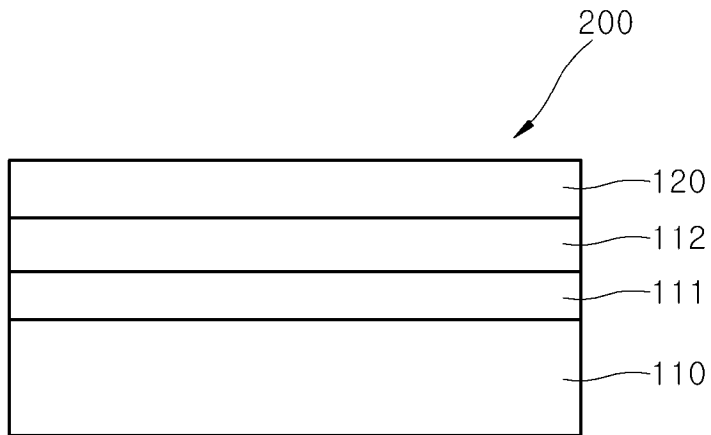
- Shore 경도가 약 95A 내지 약 98A인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 7] 제2항에 있어서, 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 중량평균분자량이 약 1000g/mol 이상 약 4000g/mol 미만, 신율이 약 1% 이상 약 15% 미만인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 8] 제2항에 있어서, 상기 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 중량평균분자량이 약 4000g/mol 이상 약 8000g/mol 이하, 신율이 약 15% 이상 약 25% 이하인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 9] 제2항에 있어서, 상기 지르코니아 입자는 평균입경(D50)이 약 100nm 이하인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 10] 제2항에 있어서, 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부 중 상기 (메트)아크릴레이트 모노머는 약 1중량부 내지 약 30중량부, 상기 지르코니아 입자는 약 0.01중량부 내지 약 10중량부로 포함되는 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 11] 제2항에 있어서, 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자의 총합 100중량부에 대해, 상기 실리콘계 첨가제는 약 0.01중량부 내지 약 5중량부로 포함되고, 상기 불소계 첨가제는 약 0.01중량부 내지 약 5중량부로 포함되는 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 12] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 하드코팅층은 상기 제1기재층에 직접적으로 형성되고, 상기 하드코팅층은 두께가 약 3 $\mu$ m 이상 약 20 $\mu$ m 미만인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 보호 필름은 상기 하드코팅층에 대해 나노인덴터로 측정된 압입 탄성율(indentation modulus)이 약 0.3GPa 이상 약 1.5GPa 미만, 압입 경도(indentation hardness)가 약 0.1GPa 이상 약 0.3GPa 미만인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 하드코팅층은 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트 모노머, 지르코니아 입자, 개시제, 실리콘계 첨가제 및 불소계 첨가제를 포함하는 하드코팅층용 조성물로 형성되고, 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 상기 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 총합 중 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 25중량% 이상 약 45중량% 이하로 포함되는, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 15] 제2항에 있어서, 상기 보호 필름은 상기 하드코팅층에 대해 나노인덴터로 측정된 압입 탄성율(indentation modulus)이 약 0.3GPa 이상 약 1.5GPa 미만, 압입 경도(indentation hardness)가 약 0.1GPa 이상 약 0.3GPa 미만인,

- 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 상기 제2우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 총합 중 상기 제1우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 약 25중량% 이상 약 45중량% 이하로 포함되는, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 17] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1기재층 하부면에 점착층이 더 형성된 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 18] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 하드코팅층 상부면에 기능성층이 더 형성된 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 기능성층은 반사방지(anti-reflection), 저반사(low reflection), 눈부심 방지(anti-glare), 내지문성(anti-finger), 방오(anti-contamination), 확산, 굴절 기능 중 하나 이상의 기능을 제공하는 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 20] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1기재층과 상기 하드코팅층 사이에 제2기재층이 더 형성되고, 상기 제2기재층은 열가소성 폴리우레탄으로 형성된 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 21] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보호 필름은 상기 제1기재층 방향으로 폴딩시 곡률반경이 약 5mm 이하인 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 22] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1기재층은 광학적으로 등방성 필름 또는 위상차 필름을 포함하는 것인, 광학표시장치용 보호 필름.
- [청구항 23] 제1항 또는 제2항의 광학표시장치용 보호 필름을 포함하는 광학 부재.
- [청구항 24] 제1항 또는 제2항의 광학표시장치용 보호 필름을 포함하는 디스플레이 장치.

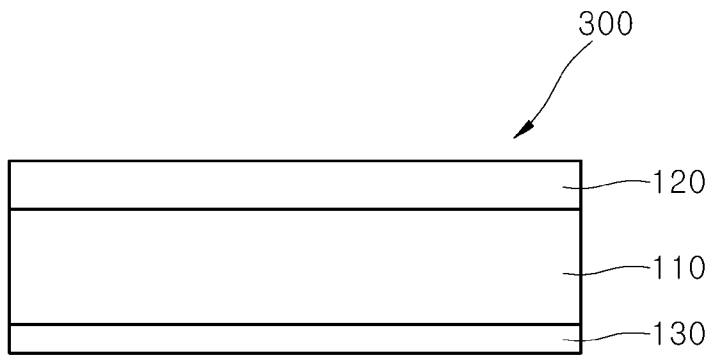
[도1]



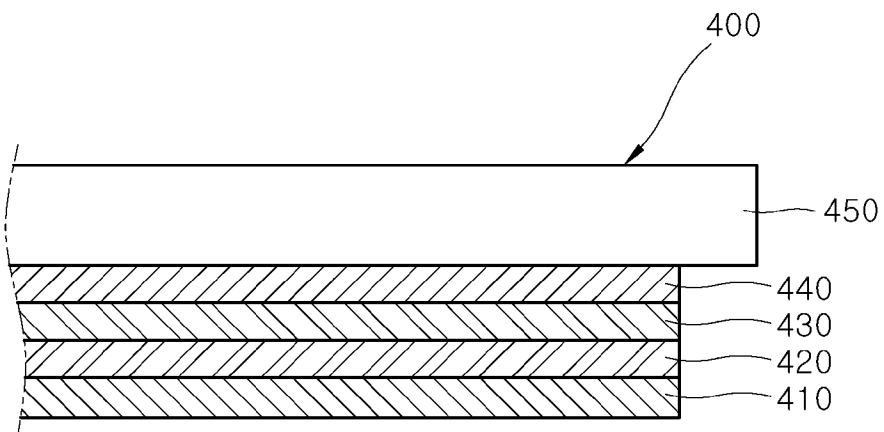
[도2]



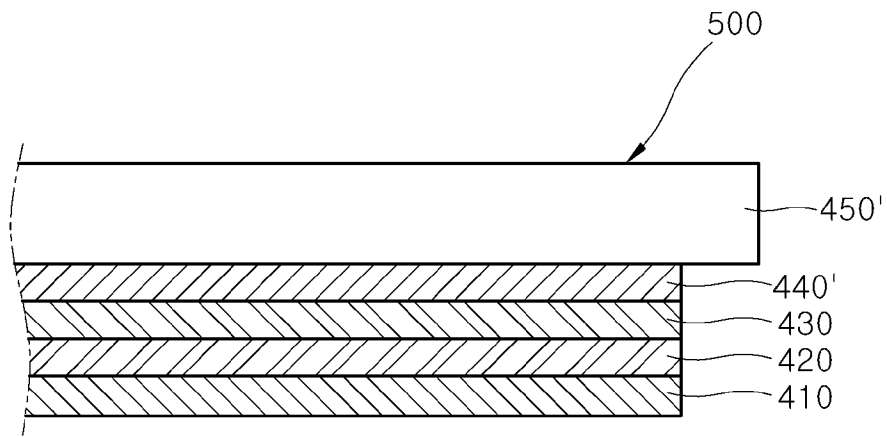
[도3]



[도4]



[도5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/008324

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 1/14(2014.01)i, G02B 6/32(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i, C08L 75/04(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, C09D 133/10(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B 1/14; C09D 133/06; C09D 5/24; B32B 27/28; B32B 27/40; C08G 18/66; C08J 5/18; B32B 7/12; B32B 27/00; G02B 6/32; G02B 1/04; C08L 75/04; C08J 7/04; C09D 133/10

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: protecting film, material layer, hard coating, polyurethane, shore

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2007-0105869 A (DONGWOO FINE-CHEM. CO., LTD.) 31 October 2007<br>See paragraph [0044], claims 1, 8 and figures 1-2. | 1-24                  |
| A         | WO 2016-018749 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04 February 2016<br>See claim 1 and figure 1.                        | 1-24                  |
| A         | KR 10-2010-0055160 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 26 May 2010<br>See paragraphs [0034]-[0046], [0055] and claim 6.       | 1-24                  |
| A         | JP 2014-024332 A (JSR CORP.) 06 February 2014<br>See paragraphs [0090]-[0107] and claim 1.                                | 1-24                  |
| A         | KR 10-2009-0110662 A (DONGWOO FINE-CHEM. CO., LTD.) 22 October 2009<br>See paragraphs [0020]-[0040] and claims 1-5.       | 1-24                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 NOVEMBER 2017 (10.11.2017)

Date of mailing of the international search report

10 NOVEMBER 2017 (10.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/008324**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                                                              | Publication<br>date                                                              |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2007-0105869 A                      | 31/10/2007          | NONE                                                                                                                 |                                                                                  |
| WO 2016-018749 A1                         | 04/02/2016          | CN 106661184 A<br>EP 3174911 A1<br>JP 2017-525803 A<br>KR 10-2017-0038005 A<br>MX 2017001255 A<br>US 2017-0218226 A1 | 10/05/2017<br>07/06/2017<br>07/09/2017<br>05/04/2017<br>01/05/2017<br>03/08/2017 |
| KR 10-2010-0055160 A                      | 26/05/2010          | NONE                                                                                                                 |                                                                                  |
| JP 2014-024332 A                          | 06/02/2014          | NONE                                                                                                                 |                                                                                  |
| KR 10-2009-0110662 A                      | 22/10/2009          | KR 10-1435364 B1                                                                                                     | 28/08/2014                                                                       |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

G02B 1/14(2014.01)i, G02B 6/32(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i, C08L 75/04(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, C09D 133/10(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G02B 1/14; C09D 133/06; C09D 5/24; B32B 27/28; B32B 27/40; C08G 18/66; C08J 5/18; B32B 7/12; B32B 27/00; G02B 6/32; G02B 1/04; C08L 75/04; C08J 7/04; C09D 133/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) &amp; 키워드: 보호 필름, 기재층, 하드코팅, 폴리우레탄, shore

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                           | 관련 청구항 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | KR 10-2007-0105869 A (동우 화인켐 주식회사) 2007.10.31<br>단락 [0044], 청구항 1, 8 및 도면 1-2 참조.    | 1-24   |
| A     | WO 2016-018749 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2016.02.04<br>청구항 1 및 도면 1 참조.  | 1-24   |
| A     | KR 10-2010-0055160 A (웅진케미칼 주식회사) 2010.05.26<br>단락 [0034]-[0046], [0055] 및 청구항 6 참조. | 1-24   |
| A     | JP 2014-024332 A (JSR CORP.) 2014.02.06<br>단락 [0090]-[0107] 및 청구항 1 참조.              | 1-24   |
| A     | KR 10-2009-0110662 A (동우 화인켐 주식회사) 2009.10.22<br>단락 [0020]-[0040] 및 청구항 1-5 참조.      | 1-24   |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 11월 10일 (10.11.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 11월 10일 (10.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

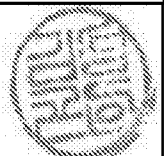
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김성곤

전화번호 +82-42-481-8746



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                               | 공개일                                                                              |
|-----------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2007-0105869 A  | 2007/10/31 | 없음                                                                                                                   |                                                                                  |
| WO 2016-018749 A1     | 2016/02/04 | CN 106661184 A<br>EP 3174911 A1<br>JP 2017-525803 A<br>KR 10-2017-0038005 A<br>MX 2017001255 A<br>US 2017-0218226 A1 | 2017/05/10<br>2017/06/07<br>2017/09/07<br>2017/04/05<br>2017/05/01<br>2017/08/03 |
| KR 10-2010-0055160 A  | 2010/05/26 | 없음                                                                                                                   |                                                                                  |
| JP 2014-024332 A      | 2014/02/06 | 없음                                                                                                                   |                                                                                  |
| KR 10-2009-0110662 A  | 2009/10/22 | KR 10-1435364 B1                                                                                                     | 2014/08/28                                                                       |