



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월11일
(11) 등록번호 10-2554620
(24) 등록일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 17/06 (2006.01) B32B 27/40 (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) B32B 7/06 (2006.01)
B32B 7/12 (2019.01) G06F 1/16 (2006.01)
H10K 50/80 (2023.01)
(52) CPC특허분류
B32B 17/10 (2022.01)
B32B 27/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7008473
(22) 출원일자(국제) 2017년09월21일
심사청구일자 2020년09월18일
(85) 번역문제출일자 2019년03월25일
(65) 공개번호 10-2019-0058491
(43) 공개일자 2019년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/052770
(87) 국제공개번호 WO 2018/057774
국제공개일자 2018년03월29일

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
우디 조셉 더블유 브이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
툼슨 데이비드 에스
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

(30) 우선권주장
62/397,584 2016년09월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
JP2007331353 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 8 항

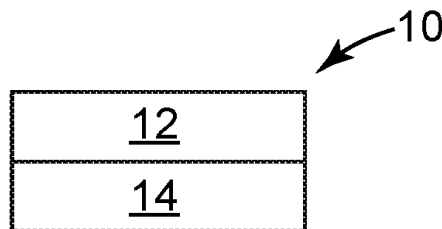
심사관 : 김동국

(54) 발명의 명칭 유리를 갖는 보호 디스플레이 필름

(57) 요약

디스플레이 필름은 250 마이크로미터 이하, 또는 25 내지 100 마이크로미터의 범위의 두께를 갖는 투명한 유리 층을 포함한다. 투명한 에너지 소산 층이 투명한 유리 층에 고정된다. 투명한 에너지 소산 층은 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이고, -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률(E')을 갖는다. 바람직한 실시 형태에서, 투명한 에너지 소산 층은 가교결합된 폴리우레탄 층 또는 가교결합된 폴리우레탄 아크릴레이트 층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 7/023 (2019.01)
B32B 7/06 (2019.01)
B32B 7/12 (2019.01)
G06F 1/1613 (2013.01)
G06F 1/1652 (2013.01)
H10K 50/844 (2023.02)
B32B 2307/56 (2013.01)
B32B 2457/206 (2013.01)
H10K 2102/311 (2023.02)

(72) 발명자

레더데일 캐서린 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

브라운 라이언 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

존슨 마이클 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

솔로몬슨 스티븐 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

스트라딩거 존 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

페쿠로브스키 류드밀라 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

룰 조셉 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

콘도 피터 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130080801 A
 KR1020150037401 A
 KR1020150110994 A
 KR1020150110995 A
 KR1020150123251 A
 KR1020160060044 A
 KR1020160123330 A
 US20070196646 A1
 US20120312592 A1
 US20160257095 A1
 WO2009008240 A1

명세서

청구범위

청구항 1

디스플레이 필름으로서,

250 마이크로미터 이하, 또는 25 내지 100 마이크로미터의 범위의 두께를 갖는 투명한 유리 층; 및

투명한 유리 층에 고정된 투명한 에너지 소산 층 - 투명한 에너지 소산 층은 가교결합된 폴리우레탄 층 또는 가교결합된 폴리우레탄 아크릴레이트 층을 포함하고, 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이고, -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 가짐 -을 포함하는, 디스플레이 필름.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 투명한 에너지 소산 층은 유리 전이 온도가 10°C 이하, 5°C 이하, 또는 0°C 이하, 또는 -5°C 이하, 또는 -40 내지 5°C의 범위, 또는 -30 내지 5°C의 범위, 또는 -20 내지 5°C의 범위, 또는 -15 내지 5°C의 범위, 또는 -10 내지 5°C의 범위, 또는 -5 내지 5°C의 범위인, 디스플레이 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 투명한 에너지 소산 층은 두께가 20 내지 200 마이크로미터, 또는 50 내지 150 마이크로미터, 또는 75 내지 150 마이크로미터의 범위인, 디스플레이 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 투명한 에너지 소산 층 상에 배치된 결합 층을 추가로 포함하며, 투명한 에너지 소산 층은 결합 층을 투명한 유리 층으로부터 분리시키고, 결합 층은 -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 200 kPa 이하, 또는 100 kPa 이하, 또는 50 kPa 이하의 전단 모듈러스를 갖는, 디스플레이 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 투명한 에너지 소산 층은 Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 0.8 이상, 또는 1.0 이상, 또는 1.2 이상, 또는 0.5 내지 2.5의 범위, 또는 1 내지 2.5의 범위이고, 투명한 에너지 소산 층은 가교결합 밀도가 0.1 내지 1.0 mol/kg 또는 0.2 내지 0.9 mol/kg 또는 0.37 내지 0.74 mol/kg의 범위인, 디스플레이 필름.

청구항 8

디스플레이 필름으로서,

250 마이크로미터 이하, 또는 25 내지 100 마이크로미터의 범위의 두께를 갖는 투명한 유리 층;

투명한 유리 층에 고정된 투명한 에너지 소산 층 - 투명한 에너지 소산 층은 가교결합된 폴리우레탄 층 또는 가교결합된 폴리우레탄 아크릴레이트 층을 포함하고, 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이고, -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 가짐 -; 및

투명한 유리 층에 고정된 보호 층을 포함하며, 투명한 유리 층은 투명한 에너지 소산 층을 보호 층으로부터 분리시키는, 디스플레이 필름.

청구항 9

디스플레이 필름으로서,

250 마이크로미터 이하, 또는 25 내지 100 마이크로미터의 범위의 두께를 갖는 투명한 유리 층;

투명한 유리 층에 고정된 투명한 에너지 소산 층 - 투명한 에너지 소산 층은 가교결합된 폴리우레탄 층 또는 가교결합된 폴리우레탄 아크릴레이트 층을 포함하고, 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이고, -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 가짐 -;

투명한 유리 층 상에 배치된 광학적으로 투명한 접착제 층; 및

광학적으로 투명한 접착제 층 상에 배치된 보호 층을 포함하며, 광학적으로 투명한 접착제 층은 투명한 에너지 소산 층을 보호 층으로부터 분리시키는, 디스플레이 필름.

청구항 10

광학 디스플레이의 디스플레이 요소에 결합된 제1항에 따른 디스플레이 필름을 포함하는, 가요성 디스플레이.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 디스플레이 및 전자 디바이스는 만족되거나, 굽혀지거나, 접혀지도록 진보되어 왔고 새로운 사용자 경험을 제공한다. 이들 디바이스 구조물은, 예를 들어 가요성 유기 발광 다이오드 (OLED), 플라스틱 액정 디스플레이 (LCD) 등을 포함할 수 있다.

[0002] 가요성이고 접힘가능한 디스플레이 구조물은 디스플레이에 대한 새로운 패러다임을 제시하고, 설계 자유도의 상당한 확장 및 소비자들에게 상당히 새로운 값을 제공할 수 있는 새로운 폼 팩터(form factor)를 제공한다. 한 가지 난제는, 때때로 커버 유리, 커버 윈도우 필름, 또는 커버 윈도우 시트로 지칭되는, 디스플레이 디바이스 상의 외부 보호 층이다. 최근의 모바일 디스플레이는 고릴라 글래스(Gorilla Glass) 및 드래곤 글래스(Dragon Glass)와 같은 상표명으로 판매되는 화학적으로 강화된 유리의 사용에 초점을 맞추었다. 사용되고 있는 이들 커버 유리는 총 두께로 적어도 400 내지 500 um 범위의 두께를 갖는 경향이 있으며, 디스플레이에 광택 표면을 제공하고, 적절한 코팅을 사용하여 낮은 마찰 계수 및 반사 방지 표면을 갖는다. 이들 커버 유리에 대한 한 가지 난제는 가요성이고 접힘가능한 디스플레이의 출현이, 커버 유리 표면이 굴곡되거나 굽혀질 수 있고 접힘의 경우에 10 mm 미만 또는 5 mm 미만 또는 3 mm 미만 또는 심지어 1 mm의 굽힘 반경으로 접힐 필요가 있을 수 있다는 점에서 그에 대해 요건을 부과한다는 것이다. 다양한 하드 코팅된 플라스틱 기제가 검토되어 왔다. 하드 코팅된 무색 투명 폴리이미드 필름과 같은 더 색다른 재료가 높은 경도 및 우수한 내스크래치성을 갖는 것으로 밝혀져 있다. 그러나, 많은 하드 코팅된 필름은 가시적인 손상을 나타내지 않고서 타이트한 굽힘 반경 둘레로의 접힘 사건 또는 충격 사건을 견디지 못한다.

발명의 내용

[0003] 본 발명은, 디스플레이 윈도우를 보호하고 굽힘, 접힘 또는 충격 시험을 견딜 수 있는 유리를 갖는 디스플레이 필름에 관한 것이다. 보호 디스플레이 필름은 디스플레이에 대한 내스크래치성을 제공하면서 디스플레이 필름의 광학 특성을 유지한다. 디스플레이 필름은 유리 층 상에 배치된 투명한 에너지 소산 층을 포함한다.

[0004] 일 태양에서, 디스플레이 필름은 250 마이크로미터 이하, 또는 25 내지 100 마이크로미터의 범위의 두께를 갖는 투명한 유리 층을 포함한다. 투명한 에너지 소산 층이 투명한 유리 층에 고정된다. 투명한 에너지 소산 층은 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이고, -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 갖는다.

[0005] 다른 태양에서, 디스플레이 필름은 250 마이크로미터 이하, 또는 25 내지 100 마이크로미터의 범위의 두께를 갖는 투명한 유리 층을 포함한다. 투명한 에너지 소산 층이 투명한 유리 층에 고정된다. 투명한 에너지 소산 층은 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이고, -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 갖는다. 보호 층이 투명한 유리 층에 고정된다. 투명한 유리 층은 투명한 에너지 소산 층을 보호 층으로부터 분리시킨다.

[0006] 다른 태양에서, 디스플레이 필름은 250 마이크로미터 이하, 또는 25 내지 100 마이크로미터의 범위의 두께를 갖는 투명한 유리 층을 포함한다. 투명한 에너지 소산 층이 투명한 유리 층에 고정된다. 투명한 에너지 소산 층은 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이고, -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 갖는다. 광학적으로 투명한 접착제 층이 투명한 유리 층 상에 배

치된다. 보호 층이 광학적으로 투명한 접착제 층 상에 배치된다. 광학적으로 투명한 접착제 층은 투명한 에너지 소산 층을 보호 층으로부터 분리시킨다.

[0007] 하기의 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 읽음으로써 이들 및 다양한 기타 특징 및 이점이 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 본 발명은 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기 상세한 설명을 첨부 도면과 관련하여 고려하면 더 완전히 이해될 수 있다:

- 도 1은 예시적인 디스플레이 필름의 개략 측면도이다.
- 도 2는 다른 예시적인 디스플레이 필름의 개략 측면도이다.
- 도 3은 다른 예시적인 디스플레이 필름의 개략 측면도이다.
- 도 4는 다른 예시적인 디스플레이 필름의 개략 측면도이다.
- 도 5는 물품을 형성하는 광학 디스플레이 상의 예시적인 디스플레이 필름의 개략 측면도이다.
- 도 6은 예시적인 디스플레이 필름을 포함하는 예시적인 접힘형 물품(folding article)의 개략 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하의 상세한 설명에서, 본 명세서의 일부를 형성하고 예시로서 몇몇 특정 실시 형태가 도시된 첨부 도면을 참조한다. 다른 실시 형태들이 고려되며 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0010] 본 명세서에서, 용어 "디스플레이 필름", "보호 필름", "커버 시트 필름", 및 "보호 디스플레이 필름"은 상호교환 가능하게 사용된다.

[0011] "투명 기재" 또는 "투명 층"은, 가시광 스펙트럼 (파장 약 380 내지 약 750 나노미터)을 포함한, 파장이 약 350 내지 약 1600 나노미터인 광 스펙트럼의 적어도 일부분에 걸쳐 기재의 표면의 적어도 일부분에 걸쳐 높은 광 투과율 (전형적으로, 90% 초과)을 갖는 기재 또는 층을 지칭한다.

[0012] "폴리우레탄"은, 하이드록실-작용성 물질 (하이드록실 기 -OH를 함유하는 물질)과 아이소시아네이트-작용성 물질 (아이소시아네이트 기 -NCO를 함유하는 물질)의 단계-성장 중합에 의해 제조되고 이에 따라 우레탄 결합 (-O(CO)-NH-)을 함유하는 중합체를 지칭하며, 여기서 (CO)는 카르보닐 기 (C=O)를 지칭한다. 이 용어는 우레탄 결합 및 우레아 결합 둘 모두가 존재하는 "폴리우레탄-우레아"를 포함할 수 있다.

[0013] "폴리우레탄 아크릴레이트"는 주로 우레탄 및 아크릴레이트 모이어티(moiety) 또는 세그먼트를 포함하는 중합체를 지칭한다.

[0014] 본 명세서에서, 어구 "유리 전이 온도"는 DSC에 의한 "개시(on-set)" 유리 전이 온도를 지칭하고, ASTM E1256-08 2014에 따라 측정된다.

[0015] 어구 "Tan 델타 피크 값" 및 피크 온도는 실시예에 기재된 DMA 분석에 따라 측정된다.

[0016] 용어 "보호 층"은 또한 내마모성 층으로 지칭될 수 있다.

[0017] 본 발명은, 디스플레이 또는 디스플레이 윈도우를 보호하고 굽힘, 접힘 또는 충격 시험을 견딜 수 있는 유리를 갖는 디스플레이 필름에 관한 것이다. 보호 디스플레이 필름은 디스플레이에 대한 내구성을 제공하면서 디스플레이 필름의 광학 특성을 유지한다.

[0018] 이들 구조물은, 디스플레이 폼 팩터를 유지하면서 광학적으로 투명하고 또한 엄격한 표면 내마모성 및 내충격성 요구를 만족시키는, 만곡되고 굽힘가능하고 동적으로 채구성가능한 디스플레이를 가능하게 한다. 보호 디스플레이 필름은 일반적으로 얇은 유리 층에 고정된 에너지 소산 층을 포함한다. 이러한 보호 디스플레이 필름은 디스플레이가 충격 사건을 견딜 수 있게 하고 굽힘으로부터 회복될 수 있게 한다. 보호 디스플레이 필름은 얇은 유리 층에 고정된 에너지 소산 층을 포함한다. 얇은 유리 층은 500 마이크로미터 미만, 또는 300 마이크로미터 미만, 또는 200 마이크로미터 미만, 또는 100 마이크로미터 미만 또는 50 마이크로미터 미만일 수 있다. 에너지 소산 층은 가교결합된 중합체, 예컨대 가교결합된 폴리우레탄 재료 또는 가교결합된 폴리우레탄 아크릴

레이트 재료일 수 있다. 에너지 소산 층은 투명하고, 유리 전이 온도가 27°C 미만, 또는 10°C 미만, 또는 5°C 미만일 수 있다. 보호 디스플레이 필름은 동적 접합의 조건 하에서도 가요성 광학 디스플레이를 보호할 수 있다. 에너지 소산 층은 낮은 유리 전이 온도를 가질 수 있으며, 예컨대 5°C 이하, 또는 0°C 이하, 또는 -5°C 이하, 또는 -10°C 이하 또는 -40 내지 5°C의 범위, 또는 -30 내지 5°C의 범위, 또는 -20 내지 5°C의 범위, 또는 -15 내지 5°C의 범위일 수 있다. 에너지 소산 층은 Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 0.8 이상, 또는 1.0 이상, 또는 1.2 이상이다. 에너지 소산 층 또는 층들은 -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 갖는다. 보호 디스플레이 필름은 보호 층을 포함하는 층상 구조체를 포함할 수 있다. 디스플레이 필름 구조물 내의 임의의 층(들) 사이에 삽입된 다이-커팅된 (또는 달리 변환된) 장식 필름에 의해 선택적인 경계 요소가 생성될 수 있다. 본 발명은 그렇게 제한되지 않지만, 본 발명의 다양한 태양에 대한 이해는 이하에 제공된 예들의 논의를 통해 얻어질 것이다.

- [0019] 도 1은 예시적인 디스플레이 필름(10)의 개략 측면도이다. 용어 "디스플레이 필름", "커버 필름", "보호 필름", "보호 커버 필름" 또는 "보호 디스플레이 필름"은 본 명세서에서 상호교환 가능하게 사용된다. 디스플레이 필름(10)은 투명한 유리 층(12) 및 유리 층(12) 상에 배치된 투명한 에너지 소산 층(14)을 포함한다. 투명한 에너지 소산 층(14)은 유리 층(12)에 직접 고정되거나 결합될 수 있다. 투명한 에너지 소산 층(14)은 유리 전이 온도가 27°C 이하이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 1 내지 2이다.
- [0020] 투명한 에너지 소산 층은 감압 접착제가 아닐 수 있거나 감압 접착제로서 기능할 수 있다. 예를 들어, 투명한 에너지 소산 층은 -40°C 내지 70°C의 온도 범위에 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률을 갖는다.
- [0021] 도 2는 보호 층(15)을 포함하는 예시적인 디스플레이 필름(20)의 개략 측면도이다. 보호 층(15)은 투명한 유리 층(12) 상에 배치되고, 투명한 유리 층(12)은 투명한 에너지 소산 층(14)을 보호 층(15)으로부터 분리시킨다. 보호 층(15)은 유리 층(12)에 직접 고정되거나 결합될 수 있다.
- [0022] 보호 층(15)은 투명한 유리 층(12)에 직접 고정될 수 있다. 예를 들어, 보호 층(15)은 투명한 유리 층(12) 상에 직접 코팅될 수 있다. 보호 층(15)은 투명한 유리 층(12)의 예지들 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 보호 층(15)은 투명한 기재에 직접 고정될 수 있고, 투명한 기재는 투명한 유리 층(12)에 직접 고정될 수 있다.
- [0023] 도 3은 에너지 소산 층(14)을 유리 층(12)에 고정시키는 중간 접착제 층(11)을 포함하는 예시적인 디스플레이 필름(30)의 개략 측면도이다.
- [0024] 도 4는 보호 층(15)을 유리 층(12)에 고정시키는 광학적으로 투명한 접착제 층(13)을 포함하는 예시적인 디스플레이 필름(40)의 개략 측면도이다. 보호 층(15)은 투명한 유리 층(12)의 예지들 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 보호 층(15)은 투명한 기재에 직접 고정될 수 있고, 투명한 기재는 투명한 유리 층(12)에 직접 고정될 수 있다. 대안적으로, 보호 층(15)은 광학적으로 투명한 접착제 층(13) 상에 직접 코팅될 수 있다.
- [0025] 추가의 디스플레이 필름 실시 형태는 2개의 이형 라이너를 분리시키는 에너지 소산 층을 포함한다. 추가의 디스플레이 필름 실시 형태는 이형 라이너를 접착제 층으로부터 분리시키는 에너지 소산 층을 포함하고, 제2 이형 라이너는 접착제 층 상에 배치된다. 접착제 층은 본 명세서에 기재된 바와 같은 광학적으로 투명한 접착제 층, 또는 감압 접착제 층, 또는 본 명세서에 기재된 임의의 접착제 또는 결합 층일 수 있다.
- [0026] 예시적인 디스플레이 필름 구조물은 화면 윈도우를 한정하는 잉크 경계부(ink border)를 포함할 수 있다. 잉크 경계부는, 예를 들어 투명한 유리 층 또는 에너지 소산 층 상에 인쇄된 연속 프레임 요소일 수 있다.
- [0027] 디스플레이 필름은 하나 이상의 추가 층을 포함할 수 있다. 추가 층은 터치 감응형 디스플레이 요소를 위한 전도성 층, 또는 배리어 층을 포함할 수 있다. 디스플레이 필름에 대해 원하는 기계적 특성 (예컨대, 치수 안정성) 및 광학 특성 (예컨대, 광 투과율 및 투명도)을 제공하는 임의의 유용한 중합체 재료의 하나 이상의 추가의 투명한 중합체 기재 층이 디스플레이 필름 내에 배치될 수 있다. 중합체 기재 층에 사용하기에 적합한 재료의 예에는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르 (PET, PEN), 폴리사이클릭 올레핀 중합체, 및 열가소성 폴리우레탄이 포함된다.
- [0028] 선택적인 하나 이상의 배리어 층은 투명한 배리어 층을 포함할 수 있다. 투명한 배리어 층은 유리 층 또는 보호 층 또는 에너지 소산 층 상에 배치될 수 있다. 투명한 배리어 층은 디스플레이 필름을 통한 산소 또는 물의 침입을 경감 또는 감소시킬 수 있다. 투명한 배리어 층은, 예를 들어 유기 수지와 함께 실리카, 알루미늄 또는 지르코니아의 얇은 교번하는 층을 포함할 수 있다. 예시적인 투명한 배리어 층은 미국 특허 제7,980,910호 및 국제 특허 출원 공개 WO2003/094256호에 기재되어 있다.

- [0029] 선택적인 추가 층은 미세구조체 층, 눈부심 방지 층, 반사 방지 층, 또는 지문 방지 층을 포함할 수 있다. 추가의 선택적인 층은 디스플레이 필름의 내부에 배치될 수 있다. 디스플레이 필름 내에 배치되는 하나의 유용한 추가 층은 국제 특허 출원 공개 WO2015/191949호에 기재된 바와 같은 스파클 감소 층이다. 스파클 감소 층은 눈부심 방지 코팅을 포함하는 고해상도 디스플레이에 특히 유용할 수 있다.
- [0030] 본 명세서에 기재된 디스플레이 필름의 전체 두께는 응용에 따라 임의의 유용한 값을 가질 수 있다. 디스플레이 필름의 두께는 원하는 디스플레이 보호를 제공하기에 충분히 두꺼울 것과 디바이스 응용에 요구되는 가요성의 수준 및 원하는 설계 파라미터를 만족시키는 감소된 두께를 제공하기에 충분히 얇을 것 사이의 균형이다. 일부 경우에, 요구되는 가요성의 수준은 5 mm 이하, 또는 4 mm 이하, 또는 3 mm 이하 또는 1 내지 5 mm 범위의 굽힘 반경을 갖는 디스플레이 필름이다. 디스플레이 필름의 전체 두께는 30 내지 300 마이크로미터, 또는 40 내지 200 마이크로미터, 또는 40 내지 150 마이크로미터의 범위일 수 있다. 디스플레이 필름이 그 자체에 겹쳐 접히는 경우, 그것은 총 두께가 30 내지 200 마이크로미터 또는 40 내지 150 마이크로미터의 범위일 수 있다. 디스플레이 필름이 보통 정도로 굽혀지는 경우, 그것은 총 두께가 300 내지 500 마이크로미터의 범위일 수 있다. 디스플레이 필름이 만족되지만 상당히 굽혀지지 않는 경우, 그것은 총 두께가 500 내지 1000 마이크로미터의 범위일 수 있다.
- [0031] 본 명세서에 기재된 디스플레이 필름은 탁도 값이 2% 이하, 또는 1.5% 이하, 또는 1% 이하, 또는 0.5% 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 디스플레이 필름은 탁도 값이 5% 이하일 수 있다. 디스플레이 필름은 투명도가 98% 이상, 또는 99% 이상일 수 있다. 디스플레이 필름은 가시광 투과율이 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 93% 이상일 수 있다.
- [0032] 디스플레이 필름은 황변 지수(yellow index) 또는 b* 값이 5 이하, 또는 4 이하, 또는 3 이하, 또는 2 이하, 또는 1 이하일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 디스플레이 필름은 황변 지수 또는 b* 값이 1 이하일 수 있다.
- [0033] 투명한 유리 층(12)은 임의의 유용한 유리 재료로 형성될 수 있다. 투명한 유리 층(12)은 유익한 특성을 제공하도록 처리될 수 있다. 예를 들어, 투명한 유리 층(12)은 이온 주입, 화학 강화, 또는 템퍼링(tempering) 등이 될 수 있다. 투명한 유리 층(12)은 주어진 굽힘 반경 또는 곡률 반경에 적절한 두께를 가질 수 있다. 투명한 유리 층(12)은 두께가 500 마이크로미터 이하, 또는 300 마이크로미터 이하, 또는 10 내지 200 마이크로미터, 또는 25 내지 100 마이크로미터 또는 25 내지 50 마이크로미터일 수 있다. 얇고 투명한 유리의 공급처에는 코닝(Corning), 니폰 일렉트릭 글래스(Nippon Electric Glass), 쇼트(Schott) 및 아사히 글래스(Asahi Glass)가 포함된다.
- [0034] 에너지 소산 층(14)은 유리 전이 온도가 27°C 이하, 또는 10°C 미만, 또는 5°C 미만일 수 있다. 에너지 소산 층은 낮은 유리 전이 온도를 가질 수 있으며, 예컨대 5°C 이하, 또는 0°C 이하, 또는 -5°C 이하, 또는 -10°C 이하 또는 -40 내지 5°C의 범위, 또는 -30 내지 5°C의 범위, 또는 -20 내지 5°C의 범위, 또는 -15 내지 5°C의 범위, 또는 -10 내지 5°C의 범위, 또는 -5 내지 5°C의 범위일 수 있다. 본 명세서에서 유리 전이 온도는 E' ' 을 사용한 동적 기계 분석을 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 에너지 소산 층은 Tan 델타 피크 값이 0.5 이상, 또는 0.8 이상, 또는 1.0 이상, 또는 1.2 이상, 또는 0.5 내지 2.5, 또는 1 내지 2.5, 또는 1 내지 2일 수 있다. 에너지 소산 층 또는 층들은 -40°C 내지 70°C의 온도 범위에서 걸쳐 0.9 MPa 초과인 영률 (E')을 갖는다. 에너지 소산 층은 감압 접착제로 지칭되지 않을 것이다.
- [0036] 에너지 소산 층은 복수의 층으로 형성될 수 있으며, 이들 층 중 적어도 2개는 상이한 유리 전이 온도 값을 갖는다. 이들 층은, 예를 들어 적어도 2°C, 또는 적어도 5°C, 또는 적어도 10°C만큼 상이한 유리 전이 온도 값을 가질 수 있다. 일부 경우에, 각각의 에너지 소산 층의 피크 Tan 델타 값은 지정된 온도에서 상이한 빈도로 존재할 수 있다.
- [0037] 에너지 소산 층은 두께가 적어도 20 마이크로미터 또는 적어도 30 마이크로미터 또는 적어도 50 마이크로미터일 수 있다. 에너지 소산 층은 두께가 20 내지 200 마이크로미터, 또는 50 내지 150 마이크로미터, 또는 75 내지 150 마이크로미터의 범위일 수 있다. 에너지 소산 층의 두께는 디스플레이에 대해 원하는 보호를 제공하기에 충분히 두꺼울 것과 산업적 설계 고려사항을 위한 동적 성능 요건 및/또는 감소된 두께를 제공하기에 충분히 얇을 것 사이의 균형일 수 있다.
- [0038] 에너지 소산 층은 가교결합된 폴리우레탄 재료 또는 가교결합된 폴리우레탄 아크릴레이트 재료로 형성된 가교결합된 중합체 층일 수 있다. 에너지 소산 층은, 예를 들어, 저온 조건에서 내충격성 및 동적 접합을 견디는 능력에 대하여 유익한 특성을 갖도록 설계될 수 있다.

- [0039] 투명한 가교결합된 폴리우레탄 층은 바람직하게는 아이소시아네이트와 폴리올 올리고머의 단계 성장 중합으로부터 유도된 화학적으로 또는 공유적으로 가교결합된 재료를 포함한다. 반응물 아이소시아네이트 및 폴리올의 선택은 생성된 경화된 폴리우레탄의 유리 전이 온도를 변경시킬 수 있다.
- [0040] 가교결합된 폴리우레탄 층은 (프라이밍될(primed) 수 있는) 투명한 중합체 또는 유리 기재 층 상에 코팅되고, 이어서 경화 또는 가교결합되어 열경화성 폴리우레탄 층을 형성할 수 있다. 대안적으로, 가교결합된 폴리우레탄 층은 필름으로서 생성될 수 있으며, 이어서 필름은 후속 공정 단계에서 투명한 유리 층에 라미네이션된다. 그러한 라미네이션은 열에 의해, 진공에 의해, 또는 접착제의 사용을 통해 또는 이들의 조합에 의해 보조될 수 있다.
- [0041] 폴리우레탄은 카르바메이트 (우레탄) 결합에 의해 연결된 유기 단위들로 구성된 중합체이다. 본 명세서에 기재된 폴리우레탄은 가열될 때 용융되지 않는 열경화성 중합체이다. 폴리우레탄 중합체는 다이- 또는 폴리아이소시아네이트를 폴리올과 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 폴리우레탄을 제조하는 데 사용되는 아이소시아네이트 및 폴리올 둘 모두는 분자당 평균 2개 이상의 작용기를 함유한다. 본 명세서에 기재된 폴리우레탄은 2.4 또는 2.5 초과의 작용성을 갖는 성분들로부터 유도될 수 있다.
- [0042] 가공 목적을 위해, 아이소시아네이트 성분과 폴리올 성분은 디스플레이 필름을 제조하는 데 사용되는 기재에 재료를 적용하기 직전에 혼합될 수 있다. 일반적으로, 에너지 소산 층을 제조하는 데 사용되는 아이소시아네이트의 평균 작용성은 3.5 미만 (즉, 분자당 평균 3.5개의 아이소시아네이트 작용기) 또는 3 이하이다. 이상적인 경화된 재료는 응용에서의 디스플레이 필름 사용에 대해 안정한 재료 특성을 나타내는데, 즉 에너지 소산 층은 상당한 유동을 나타내지 않지만, 접힘 디바이스에서의 물리적 시험에서 내구성, 예를 들어 저온 동적 접힘 성능을 제공하기에 충분히 안정하다.
- [0043] 일부 경우에, 에너지 소산 층은 또한 무기 나노입자를 함유할 수 있는데, 이에는 매트릭스에 화학적으로 반응되는 작용성인 것 또는 에너지 소산 층 매트릭스 수지에 반응되지 않는 비작용성인 것이 있다. 나노입자의 혼합은 충격 사건으로부터의 에너지 소산 및 내충격성과 관련된 유익한 특성을 제공할 수 있다.
- [0044] 매우 다양한 폴리아이소시아네이트가 가교결합된 폴리우레탄 층을 형성하는 데 사용될 수 있다. 용어 폴리아이소시아네이트는, 일반적으로 적어도 2개의 말단 아이소시아네이트 기를 포함하는 아이소시아네이트-작용성 물질을 포함한다. 폴리아이소시아네이트는 다이아이소시아네이트 (2개의 말단 아이소시아네이트 기를 갖는 물질) 및 더 고차의 폴리아이소시아네이트, 예컨대 트리아이소시아네이트 (3개의 말단 아이소시아네이트 기를 갖는 물질), 테트라아이소시아네이트 (4개의 말단 아이소시아네이트 기를 갖는 물질) 등을 포함한다. 전형적으로, 반응 혼합물은 이작용성 폴리올이 사용되는 경우 적어도 하나의 더 고차의 아이소시아네이트를 함유한다. 더 고차의 아이소시아네이트는 가교결합된 폴리우레탄 중합체를 형성하는 데 특히 유용하다. 다이아이소시아네이트는 일반적으로 구조 OCN-Z-NCO로 기재될 수 있으며, 여기서 Z 기는 지방족 기, 방향족 기, 또는 방향족 기와 지방족 기의 조합을 함유하는 기일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 지방족 아이소시아네이트, 예컨대 아이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI), 다이사이클로헥실메탄-4,4'-다이아이소시아네이트 (H12MDI), 다이메틸 다이아이소시아네이트 (DDI), 펜타메틸렌다이아이소시아네이트 (PDI), 헥사메틸렌다이아이소시아네이트 (HDI), 및 이들 아이소시아네이트의 올리고머, 유도체, 또는 조합을 사용하는 것이 바람직하다. 알킬 및 방향족 모노아이소시아네이트, 예컨대 페닐 아이소시아네이트 및 옥틸 아이소시아네이트의 사용을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0045] 더 고차 작용성의 폴리아이소시아네이트, 예컨대 트리아이소시아네이트가 가교결합된 폴리우레탄 중합체 층을 형성하는 데 특히 유용하다. 트리아이소시아네이트는 다작용성 아이소시아네이트, 예컨대 아이소시아네이트, 뷰렛, 알로파네이트, 우레트다이온, 이미노옥사다이아진다이온, 카르보다이이미드, 우레톤이민, 부가물 등으로부터 생성된 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일부 구매가능한 폴리아이소시아네이트는 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코퍼레이션(Bayer Corporation)으로부터의 데스모두르(DESMODUR) 및 몬두르(MONDUR) 시리즈 및 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)의 비즈니스 그룹인 다우 플라스틱스(Dow Plastics)로부터의 PAPI 시리즈의 일부분을 포함한다.
- [0046] 일부 실시 형태에서, HDI를 기반으로 하는 아이소시아네이트는 10°C 미만의 유리 전이 온도를 제공하는 것이 바람직하다. 단량체 HDI가 사용될 수 있지만, 일부 실시 형태에서는 HDI의 올리고머를 사용하는 것이 바람직하다. 올리고머 HDI는 아이소시아네이트의 증기압을 감소시켜 더 안전한 취급을 가능하게 할 수 있고, 2.0 초과의 작용성을 제공하여 에너지 소산 층 재료의 화학적 가교결합을 제공할 수 있다. HDI 올리고머는 아이소시아네이트, 뷰렛, 알로파네이트, 우레트다이온, 이미노옥사다이아진다이온, 카르보다이이미드, 또는 우

레톤이민을 포함하는 작용기를 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, HDI와 폴리올로부터 유도된 예비중합체가 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 우레트다이온 작용기 및 아이소시아네이트 작용기를 함유하는 HDI 올리고머를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 유용한 더 고차의 아이소시아네이트는 바이엘 코포레이션으로부터 상표명 테스모두르 N3300A, 테스모두르 N3400 및 몬두르 489로 입수가능한 것들을 포함한다. 우레트다이온 및 아이소시아네이트 기 둘 모두를 함유하는 올리고머는 상표명 테스모두르 N3400으로 입수될 수 있으며, 아이소시아네이트 기를 함유하는 올리고머는 상표명 테스모두르 N3300으로 입수될 수 있다. 특히 적합한 하나의 지방족 폴리아이소시아네이트는 테스모두르 N3300A이다.

[0047] 매우 다양한 폴리올이 가교결합된 폴리우레탄 층을 형성하는 데 사용될 수 있다. 용어 폴리올은, 일반적으로 적어도 2개의 말단 하이드록실 기를 포함하는 하이드록실-작용성 물질을 포함한다. 폴리올은 다이올 (2개의 말단 하이드록실 기를 갖는 물질) 및 더 고차의 폴리올, 예컨대 트라이올 (3개의 말단 하이드록실 기를 갖는 물질), 테트라올 (4개의 말단 하이드록실 기를 갖는 물질) 등을 포함한다. 전형적으로, 반응 혼합물은 적어도 일부의 다이올을 함유하고, 또한 더 고차의 폴리올을 함유할 수 있다. 더 고차의 폴리올은 가교결합된 폴리우레탄 중합체를 형성하는 데 특히 유용하다. 다이올은 일반적으로 구조 HO-B-OH로 기재될 수 있으며, 여기서 B 기는 지방족 기, 방향족 기, 또는 방향족 기와 지방족 기의 조합을 함유하는 기일 수 있고, 추가의 말단 하이드록실 기를 비롯한, 다양한 결합 또는 작용기를 함유할 수 있다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 폴리올은 올리고머 폴리에테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 또는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜이다. 일부 실시 형태에서, 지방족 폴리에스테르 폴리올이 특히 유용하다. 유용한 폴리에스테르 폴리올은 선형 및 비선형 폴리에스테르 폴리올이며, 이에, 예를 들어 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리프로필렌 아디페이트, 폴리부틸렌 아디페이트, 폴리헥사메틸렌 아디페이트, 폴리네오펜틸 아디페이트, 폴리사이클로헥산다이메틸 아디페이트, 폴리다이에틸렌 글리콜 아디페이트, 폴리부틸렌 석시네이트, 폴리헥사메틸렌 세바케이트, 폴리헥사메틸렌 도데칸다이오에이트, 및 폴리 ϵ -카프로락톤 및 이들 폴리에스테르의 공중합체가 포함된다. 미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈(King Industries)로부터 상표명 "K-플렉스(K-FLEX)", 예컨대 K-플렉스 188 또는 K-플렉스 A308로 입수가능한 지방족 폴리에스테르 폴리올이 특히 유용하다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르 폴리올은 사이클로헥산다이메탄올과 지방족 이산으로부터 유도되는 폴리에스테르를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 주위 온도에서 혼합 및 코팅을 용이하게 하기 위해 실온에서 액체인 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, DMA 시험에서 빠른 Tan 델타 신호를 생성하는 폴리에스테르 폴리올, 예컨대 사이클로헥산다이메탄올 및 네오펜틸 글리콜을 기반으로 하는 폴리에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 에너지 소산 층은 올리고머 폴리올로부터 유도될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리올 성분은 분자량이 200 g/mol 미만인 사슬 연장제를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리올 성분은 올리고머 폴리올만을 포함하며 사슬 연장제가 실질적으로 없다.

[0050] 유리 전이 온도가 10°C 미만인 에너지 소산 층을 생성하기 위하여, 아이소시아네이트 성분의 양을 제한하는 것이 바람직할 수 있다. HDI-유도된 아이소시아네이트를 사용하는 일부 실시 형태에서, 총 코어 층 조성물을 기준으로 40 중량% 미만, 또는 38 중량% 미만, 또는 35 중량% 미만의 아이소시아네이트 성분을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 우레트다이온 기를 함유하는 아이소시아네이트 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 우레트다이온 기가 포함되는 경우, 아이소시아네이트 기에 대해 과량의 하이드록실 작용기를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 과량의 하이드록실 기는 우레트다이온 기와 반응하여 알로파네이트 기를 형성하여 경화 및 화학적 가교결합을 제공할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 좁은 Tan 델타 피크를 생성하기 위해 단일 폴리올 성분만을 포함하는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 실온에서 서로 혼화성인 폴리올 성분과 아이소시아네이트 성분을 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 가교결합된 폴리우레탄 층은 바람직하게는 폴리올 성분과 아이소시아네이트 성분의 합계 평균 작용성이 2.4 또는 2.5를 초과하도록 제조된다. 일부 경우에, 폴리올 및 아이소시아네이트 둘 모두는 각각 2.4 또는 2.5 초과와 평균 작용성을 갖는다. 일부 경우에, 아이소시아네이트만이 2.4 또는 2.5 초과와 평균 작용성을 가지며, 폴리올 성분은 평균 작용성이 약 2.0이다. 일부 경우에, 폴리올만이 2.4 또는 2.5 초과와 평균 작용성을 가지며, 아이소시아네이트 성분은 평균 작용성이 약 2.0이다.

[0052] 아이소시아네이트 지수는 아이소시아네이트 작용기의 몰 함량을 하이드록실 작용기로 나눈 값으로 정의된다. 가교결합된 폴리우레탄은 바람직하게는 0.6 내지 1.2 또는 0.7 내지 1.1 또는 0.75 내지 1.05의 아이소시아네이트 지수를 갖도록 제조된다.

- [0053] 일부 경우에, 아이소시아네이트 성분은 우레트다이온 작용기를 함유할 수 있다. 적절한 조건 하에서, 과량의 하이드록실 기는 우레트다이온 작용기와 반응하여, 가교결합을 추가로 향상시키는 알로파네이트 기를 형성할 수 있다. 우레트다이온 작용기가 존재하는 경우, 아이소시아네이트 작용기의 몰수와 우레트다이온 작용기의 몰수의 합을 하이드록실 작용기의 몰수로 나눔으로써 대체 지수가 계산될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이러한 대체 지수는 0.8 내지 1.2 또는 0.85 내지 1.1 또는 0.90 내지 1.0인 것이 바람직하다.
- [0054] 폴리우레탄 에너지 소산 층의 가교결합도는 우레탄 층의 겔 함량의 양과 관련될 수 있다. 겔 함량은 용매, 예컨대 환류 중인 THF 중에 우레탄 샘플을 담가서 비-겔 성분을 추출함으로써 측정될 수 있다. 이어서, 추출 후의 잔존 건조 중량을 추출 전의 샘플의 중량으로 나눔으로써 겔 함량이 중량 측정식으로 측정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 코어 층은 겔 함량이 80% 초과, 또는 90% 초과, 또는 95% 초과일 수 있다.
- [0055] 가교결합된 폴리우레탄 층을 형성하는 데 사용되는 반응성 혼합물은 또한 촉매를 함유한다. 촉매는 폴리올과 폴리아이소시아네이트 사이의 단계-성장 반응을 촉진시킨다. 우레탄의 중합에서 사용되는 것으로 일반적으로 인식된 통상적인 촉매가 본 발명에 사용하기에 적합할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄계, 비스무트계, 주석계, 바나듐계, 아연계, 또는 지르코늄계 촉매가 사용될 수 있다. 주석계 촉매가 특히 유용하다. 주석계 촉매는 폴리우레탄에 존재하는 탈기량을 상당히 감소시키는 것으로 확인되었다. 다이부틸주석 화합물, 예컨대 다이부틸주석 디아세테이트, 다이부틸주석 디라우레이트, 다이부틸주석 디아세틸아세토네이트, 다이부틸주석 디아메르캅타이드, 다이부틸주석 디옥토에이트, 다이부틸주석 디말레에이트, 다이부틸주석 아세토닐아세토네이트, 및 다이부틸주석 옥사이드가 가장 바람직하다. 구체적으로는, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 구매가능한 다이부틸주석 디라우레이트 촉매 DABCO T-12가 특히 적합하다. 촉매는 일반적으로 적어도 200 ppm 또는 심지어 300 ppm 또는 그 이상의 수준으로 포함된다.
- [0056] 일부 실시 형태에서, 가교결합된 폴리우레탄 층 (또는 코어 층)의 유리 전이 온도는 10°C 이하, 또는 5°C 이하, 또는 0°C 이하, 또는 -5°C 이하, 또는 -10°C 이하 또는 -40 내지 5°C의 범위, 또는 -30 내지 5°C의 범위, 또는 -20 내지 5°C의 범위, 또는 -15 내지 5°C의 범위인 것이 바람직하다. 일부 경우에, 가교결합된 재료는 높은 Tan 델타 (0.5 초과, 0.8 초과, 1.0 초과 또는 1.2 초과)를 갖는 것이 또한 바람직하다.
- [0057] 투명한 가교결합된 폴리우레탄 층은 가교결합 밀도가 0.1 내지 1.0 mol/kg 또는 0.2 내지 0.9 mol/kg 또는 0.37 내지 0.74 mol/kg의 범위일 수 있다. 경화된 폴리우레탄 코팅의 가교결합 밀도는 문헌[*Macromolecules*, Vol. 9, No. 2, pages 206-211 (1976)]에 기재된 방법을 사용하여 계산한다. 이 모델을 구현하기 위해서는, 화학 작용성에 대한 적분값이 필요하다. 데스모두르 N3300은 3.5의 평균 작용성 및 193 g/eq.의 아이소시아네이트 당량을 갖는 것으로 보고되어 있다. 이 물질은 수학 모델에서 47.5 중량%의 HDI 삼량체 (168.2 g/eq.), 25.0 중량%의 HDI 사량체 (210.2 g/eq.), 및 27.5 중량%의 HDI 오량체 (235.5 g/eq.)의 혼합물로서 표시되었다. 이 혼합물은 193 g/eq.의 평균 당량 및 3.5의 평균 작용성을 산출한다. 데스모두르 N3400은 평균 작용성이 2.5이고 당량이 193인 것으로 보고되어 있으며, HDI 아이소시아누레이트 삼량체와 HDI 우레트다이온 이량체의 블랜드인 것으로 보고되어 있다. 이 물질은 수학 모델에서 19 중량%의 HDI 아이소시아누레이트 삼량체, 33 중량%의 HDI 우레트다이온 이량체, 및 10 중량%의 HDI 우레트다이온 삼량체 및 1개의 아이소시아누레이트 기 및 1개의 우레트다이온 기를 갖는 38 중량%의 HDI 사량체의 혼합물로서 표시되었다. 수학 모델에서, 아이소시아네이트 기와 우레트다이온 기의 합에 대해 과량의 하이드록실 기가 존재하는 경우에는 아이소시아네이트 기와 우레트다이온 기의 합에 의해 작용성을 결정하였다.
- [0058] 가교결합된 폴리우레탄 함유 에너지 소산 층 또는 층들은 다작용성 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 자유 라디칼 중합에 의해 형성될 수 있다. 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 다른 저분자량 일작용성 및/또는 다작용성 아크릴레이트와 혼합되어, 가공을 목적으로 수지의 경화전(pre-cured) 점도를 개질할 수 있다. 일반적으로, 경화 전에 에너지 소산 층에 사용되는 다작용성 아크릴레이트의 평균 작용성은 3 미만 (즉, 분자당 3개의 작용성 아크릴레이트 작용기)이거나 2 이하일 수 있다. 경화된 (또는 가교결합된) 재료는 응용에서의 디스플레이 필름 사용에 대해 안정한 재료 특성을 나타낼 수 있는데, 즉 에너지 소산 층은 상당한 유동을 나타내지 않을 수 있다.
- [0059] 투명한 폴리우레탄 아크릴레이트 재료는 (프라이밍될 수 있는) 투명한 중합체 또는 유리 기재 층 상에 코팅되고, 이어서 경화 또는 가교결합되어, 열경화성 또는 가교결합된 폴리우레탄 아크릴레이트 층을 형성할 수 있다. 본 명세서에 기재된 폴리우레탄 아크릴레이트는 가열될 때 용융되지 않을 수 있는 열경화성 중합체이다.
- [0060] 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 반응성 기를 갖는 매우 다양한 우레탄 재료

로 이루어질 수 있다. 우레탄 아크릴레이트 올리고머는, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 (Sartomer)(아르케마(Arkema)의 자회사) 및 올넥스(Allnex)(에베크릴 브랜드명)와 같은 벤더로부터 구매가능하다.

- [0061] 구매가능한 지방족 우레탄 올리고머의 예에는 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)로부터 입수가 가능한 CN9002, CN9004 및 CN3211, 및 에베크릴 브랜드명으로 판매되는 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0062] 디스플레이 필름은 보호 층을 포함할 수 있다. 보호 층은 디스플레이 필름에 내마모성을 제공하고, 내마모성 층으로 또한 지칭될 수 있다. 보호 층 또는 내마모성 층은 하드코트 층, 나노입자 나노복합 이온성 탄성중합체 층, 또는 탄성 나노복합 우레탄 층을 포함한다.
- [0063] 연마는 마찰에 의해 재료를 마모시키거나 문질러 떨어져 나가게 하는 방법이다. 재료의 내마모성은 기계적 작용을 견디는 데 도움이 되고 재료의 표면으로부터의 그의 제거를 보호하는 경향이 있다. 이는 재료가 그의 완전성을 보유하고 그의 형태를 유지할 수 있게 한다. 내마모성은 거친 재료, 예컨대 스틸 울 또는 스카우팅 패드를 사용하여 지정된 사이클 수 동안 투명한 보호 층을 문지르거나 닦고, 이후에 가시적 변화, 예컨대 미세 스크래치 또는 탁도에 대해 층을 검사함으로써 측정될 수 있다.
- [0064] 내마모성 층은 디스플레이 필름 층 상에 (예를 들어, 유리 상에) 직접 배치된 하드코트 층을 포함할 수 있거나, 하드코트 층이 기재 층 상에 배치될 수 있고 이러한 복합체 층이 디스플레이 필름 층 상에 배치된다. 하드코트 층은 두께가 50 마이크로미터 미만, 또는 40 마이크로미터 미만, 또는 두께가 2 내지 30 마이크로미터, 또는 2 내지 15 마이크로미터, 또는 3 내지 10 마이크로미터의 범위일 수 있다. 기재 층은 두께가 10 마이크로미터 초과 또는 200 마이크로미터 미만일 수 있다. 기재 층은 바람직하게는 투명한 중합체 층이다.
- [0065] (보호 층의 일부를 형성하는) 기재 층은 두께가 10 내지 125 마이크로미터, 또는 25 내지 100 마이크로미터, 또는 30 내지 85 마이크로미터의 범위일 수 있다. 기재 층은 항복 응력 값이 70 MPa 초과, 또는 90 MPa 초과, 또는 120 MPa 초과, 또는 160 MPa 초과일 수 있다. 본 명세서에서, 어구 "항복 응력" 또는 "오프셋 항복 응력"은 ASTM D638-14에 정의된 바와 같은 "0.2% 오프셋 항복 강도"를 지칭한다. ASTM D638 -14 섹션 A2.6은 "오프셋 항복 강도"에 대한 시험 방법을 정의하고 있으며, 변형률이 응력-변형률 곡선의 초기 비례 부분의 신장(extension)을 지정된 양 (오프셋)만큼 초과하는 응력으로서 정의되어 있다. 그것은 단위 면적당 힘, 통상 메가파스칼 (lbf/in²)로 표현된다.
- [0066] 기재 층은 디스플레이 필름에 대해 원하는 기계적 특성 (예컨대, 치수 안정성) 및 광학 특성 (예컨대, 광 투과율 및 투명도)을 제공하는 임의의 유용한 중합체 재료로 형성될 수 있다. 중합체 기재 층에 사용하기에 적합한 재료의 예에는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르 (PET, PEN), 폴리사이클릭 올레핀 중합체, 및 열가소성 폴리우레탄이 포함된다. 투명한 중합체 기재 층을 형성하기에 유용한 한 가지 중합체 재료는 폴리이미드이다. 많은 실시 형태에서, 폴리이미드 기재 층은 무색이다. 무색 폴리이미드는 화학반응을 통해 또는 나노입자 혼입을 통해 형성될 수 있다. 화학반응을 통해 형성된 일부 예시적인 무색 폴리이미드는 국제 특허 출원 공개 WO 2014/092422호에 기재되어 있다.
- [0067] 기재 층은 그의 표면들 중 하나 이상에 일부 원하는 특성을 부여하기 위해, 처리되거나 프라이밍될 수 있다. 특히, 기재 층은 기재 층과의 에너지 소산 층 또는 유리 층 또는 광학적으로 투명한 접착제 층의 접착력을 개선하도록 프라이밍될 수 있다. 그러한 처리의 예에는 코로나, 화염, 플라즈마 및 화학적 처리, 예컨대 아크릴레이트 또는 실란 처리가 포함된다.
- [0068] (기재 상에 배치된) 하드코트 층은 두께가 50 마이크로미터 미만 또는 40 마이크로미터 미만이다. 하드코트 층은 두께가 2 내지 30 마이크로미터, 또는 2 내지 15 마이크로미터, 또는 3 내지 10 마이크로미터의 범위이다. 하드코트 층은 나노입자를 포함한다.
- [0069] 적합한 하드코트는 무기 나노입자를 갖는 다양한 경화된 중합체 재료를 포함할 수 있다. 이들 하드코트는 (메트)아크릴 기반 하드코트, 실록산 하드코트, 폴리우레탄 하드코트 등을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.
- [0070] 하드코트의 바람직한 한 부류는 무기 나노입자를 포함하는 아크릴 하드코트를 포함한다. 그러한 하드코트는 다작용성 (메트)아크릴 단량체들, 올리고머들, 및 중합체들의 혼합물을 포함하는 중합성 수지 조성물을 가질 수 있으며, 여기서 개별 수지는 일작용성, 이작용성, 삼작용성, 사작용성이거나 더욱 더 높은 작용성을 가질 수 있다. 바람직한 경우에, 수지 시스템의 중합성 (메트)아크릴레이트 성분들은, 중합될 때, 하드코트가 유리

(메트)아크릴 단량체를 거의 내지 전혀 함유하지 않도록 선택된다.

- [0071] 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및 올리고머는 하기를 포함한다:
- [0072] (a) 다이(메트)아크릴 함유 단량체, 예컨대 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 알콕실화 지방족 다이아크릴레이트, 알콕실화 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레이트, 알콕실화 헥산다이올 다이아크릴레이트, 알콕실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 하이드록시피발알데하이드 개질된 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트;
- [0073] (b) 트라이(메트)아크릴 함유 단량체, 예컨대 글리세롤 트리아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 트리아크릴레이트 (예를 들어, 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 프로폭실화 트리아크릴레이트 (예를 들어, 프로폭실화 글리세롤 트리아크릴레이트, 프로폭실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트리아크릴레이트;
- [0074] (c) 더 고차 작용성의 (메트)아크릴 함유 단량체, 예컨대 다이트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 에톡실화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 및 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트.
- [0075] 예를 들어 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 및 에폭시 아크릴레이트와 같은 올리고머 (메트)아크릴 단량체가 또한 사용될 수 있다.
- [0076] 그러한 (메트)아크릴레이트 단량체는, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니; 미국 뉴저지주 우드랜드 파크 소재의 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries); 및 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)와 같은 벤더로부터 널리 입수가 가능하다.
- [0077] 하드코트 조성물은 생성되는 코팅에 기계적 강도 및 내구성을 더해 주는 표면 개질된 무기 산화물 입자를 포함할 수 있다. 입자는 전형적으로 실질적으로 구형 형상이며 비교적 균일한 크기이다. 입자는 실질적으로 단분산 크기 분포 또는 둘 이상의 실질적으로 단분산 분포를 블렌딩함으로써 획득되는 다중모드 분포를 가질 수 있다. 무기 산화물 입자는 전형적으로 비-응집 (실질적으로 이산된) 상태인데, 이는 응집이 무기 산화물 입자의 침전 또는 하드코트의 겔화를 초래할 수 있기 때문이다.
- [0078] 무기 산화물 입자의 크기는 상당한 가시광 산란을 피하도록 선택된다.
- [0079] 하드코트 조성물은 평균 (예를 들어, 회합되지 않은) 1차 입자 크기 또는 회합된 입자 크기가 적어도 10, 20, 30, 40 또는 50 nm 및 약 200, 175 또는 150 nm 이하인 표면 개질된 무기 산화물 나노입자를 상당량 포함할 수 있다. 하드코트 조성물이 그러한 크기의 상당량의 무기 나노입자가 결합되어 있는 경우에는, 연필 정도 시험을 거칠 때, 경화된 하드코트는 균열될 수 있다. 무기 산화물 나노입자의 총 농도는 전형적으로 적어도 30, 35, 또는 40 중량% 고품질 및 일반적으로 90 중량%, 80 중량%, 또는 75 중량% 고품질 이하, 그리고 일부 실시 형태에서는 70 중량%, 또는 65 중량%, 또는 60 중량% 고품질 이하이다.
- [0080] 하드코트 조성물은 최대 약 10 중량% 고품질의 더 작은 나노입자를 포함할 수 있다. 그러한 무기 산화물 나노입자는 전형적으로 평균 (예를 들어, 회합되지 않은) 1차 입자 크기 또는 회합된 입자 크기가 적어도 1 nm 또는 5 nm 및 50, 40, 또는 30 nm 이하이다.
- [0081] 수성 콜로이드성 실리카 분산물은 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 상표명 "날코 콜로이달 실리카(Nalco Colloidal Silica)", 예컨대 제품 1040, 1042, 1050, 1060, 2327, 2329, 및 2329K, 또는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 닛산 케미칼 아메리카 코퍼레이션(Nissan Chemical America Corporation)으로부터 상표명 스노우텍스(Snowtex)TM로 구매가능하다. 콜로이드성 실리카의 유기 분산물이 닛산 케미칼로부터 상표명 오가노실리카졸(Organosilicasol)TM로 구매가능하다. 적합한 건식 실리카는, 예를 들어 에보닉 데구사 코퍼레이션(Evonki DeGussa Corp.) (미국 뉴저지주 파시페니 소재)으로부터 상표명 "

에어로실(Aerosil) 시리즈 OX-50"으로 구매가능한 제품뿐만 아니라 제품 번호 -130, -150, 및 -200을 포함한다. 건식 실리카는 미국 일리노이주 투스콜라 소재의 카보트 코포레이션(Cabot Corp.)으로부터 상표명 "캡-오-스퍼스(CAB-O-SPERSE) 2095", "캡-오-스퍼스 A105", 및 "캡-오-실(CAB-O-SIL) M5"로 또한 구매가능하다.

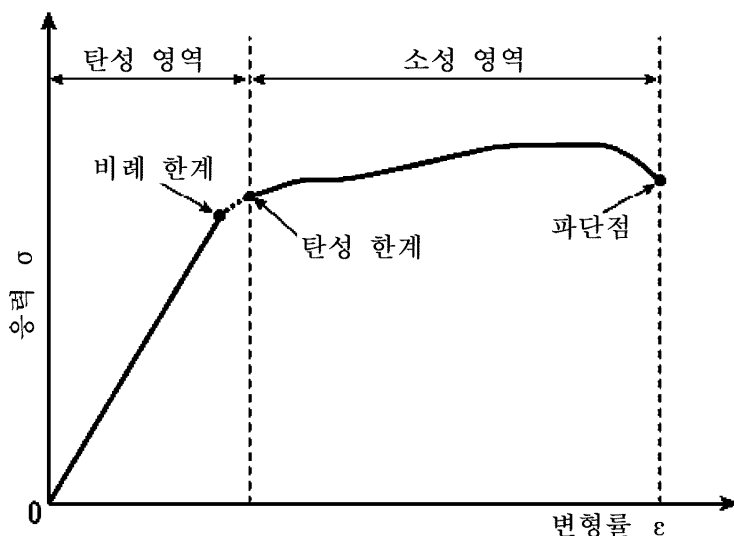
[0082] 광학 특성 또는 재료 특성을 최적화하거나, 층 조성물 원가를 낮추기 위하여 무기 산화물 입자 유형들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0083] 실리카에 대한 대안으로서 또는 그와 조합하여, 하드코트는 다양한 고굴절률 무기 나노입자를 포함할 수 있다. 그러한 나노입자는 굴절률이 적어도 1.60, 1.65, 1.70, 1.75, 1.80, 1.85, 1.90, 1.95, 2.00 또는 그 이상이다. 고굴절률 무기 나노입자는, 예를 들어 지르코니아 (ZrO_2), 티타니아 (TiO_2), 산화안티몬, 알루미늄, 산화주석을 단독으로 또는 조합하여 포함한다. 혼합된 금속 산화물이 또한 사용될 수 있다.

[0084] 하드코트 층에 사용하기 위한 지르코니아는 날코 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "날코 OOSS008", 스위스 부흐러 아게(Buhler AG)로부터 상표명 "부흐러 지르코니아 Z-WO 졸(Buhler zirconia Z-WO sol)", 그리고 닷산 케미칼 아메리카 코포레이션으로부터 상표명 나노유즈(NanoUse) ZR™로 입수가능하다. 지르코니아 나노입자는 또한 미국 특허 출원 공개 제2006/0148950호 및 미국 특허 제6,376,590호에 기재된 것과 같이 제조될 수 있다. 산화안티몬으로 피복된 지르코니아 및 산화주석의 혼합물을 포함하는 나노입자 분산물 (RI -1.9)이 닷산 케미칼 아메리카 코포레이션으로부터 상표명 "HX-05M5"로 구매가능하다. 산화주석 나노입자 분산물 (RI 2.0)이 닷산 케미칼 코포레이션으로부터 상표명 "CX-S401M"으로 구매가능하다. 지르코니아 나노입자는 또한 미국 특허 제7,241,437호 및 미국 특허 제6,376,590호에 기재된 것과 같이 제조될 수 있다.

[0085] 보호 층은 탄성 나노복합체 층일 수 있다. 탄성 나노복합체 층은 나노입자 나노복합 이온성 탄성중합체 층, 또는 탄성 나노복합 우레탄 층일 수 있다. 나노입자 나노복합 이온성 탄성중합체 층, 또는 탄성 나노복합 우레탄 층은 유리 층 또는 광학적으로 투명한 접착제 층 상에 직접 코팅될 수 있다. 대안적으로, 나노입자 나노복합 이온성 탄성중합체 층, 또는 탄성 나노복합 우레탄 층은 전술된 바와 같이 투명한 기재 층 상에 코팅될 수 있고, 투명한 기재 층은 유리 층 또는 광학적으로 투명한 접착제 층에 직접 부착된다.

[0086] 투명한 보호 층은 탄성 나노복합체 층일 수 있다. 이 층은 두께가 30 내지 125 마이크로미터의 범위일 수 있다. 이러한 탄성 나노복합 재료는 외부 층에 이중 표면 특성을 제공하는 임의의 유용한 재료로부터 제조될 수 있다. 일부 경우에, 이러한 탄성 나노복합체 층은 폴리우레탄 나노복합 재료, 예컨대 실리카 나노입자 충전된 UV 경화성 폴리우레탄 수지로부터 제조된다. 다른 실시 형태에서, 탄성 나노복합 재료는 나노입자 충전된 이온성 탄성중합체 재료로부터 제조될 수 있다. 이러한 탄성 나노-복합체 층은 탄성 범위 이내에서 연신되어, 영구 변형이 일어나지 않도록 할 수 있다. 재료에 대한 비례 한계는 최대 응력으로서 정의되는데, 최대 응력에서는 응력이 변형률에 비례한다 (후크(Hooke)의 법칙). 탄성 한계는 최소 응력인데, 최소 응력에서는 영구 변형이 측정될 수 있다. 탄성 나노-복합체 층은 탄성 한계에서의 변형률이 비례 한계에서의 변형률보다 20% 더 크거나, 비례 한계에서의 변형률보다 50% 더 크거나, 비례 한계에서의 변형률보다 100% 더 클 수 있다. 하기 그래프는 이 개념을 설명한다.



[0087] 중간 접착제 층(11)이 에너지 소산 층(14)을 유리 층(12)에 고정시킬 수 있다. 중간 접착제 층은 유리 층을 에

[0088]

너지 소산 층에 기계적으로 그리고 광학적으로 결합시킨다.

- [0089] 중간 접착제 층은 두께가 1 내지 100 마이크로미터, 또는 5 내지 50 마이크로미터, 또는 10 내지 50 마이크로미터의 범위일 수 있다.
- [0090] 중간 접착제 층은 전단 모듈러스가 적어도 40 MPa 또는 적어도 10 MPa 또는 적어도 1 MPa 또는 적어도 200 kPa일 수 있다.
- [0091] 중간 접착제 층은 아크릴레이트, 실리콘, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에폭시 또는 폴리아이소부틸렌, 실리콘 폴리옥사미드, 또는 실리콘 폴리우레아 중 하나 이상으로 형성될 수 있다. 일부 경우에, 중간 접착제는 감압 접착제일 수 있다. 일부 경우에, 감압 접착제는 모듈러스를 증가시키기 위해 정위치에서 경화될 수 있다. 다른 경우에, 접착제는 열 활성화 접착제일 수 있다. 열 활성화 접착제는 실온에서 비점착성이고, 필름으로서 적용될 수 있지만, 승온에서는 점착성으로 되어 기재에 접합될 수 있다. 이러한 접착제는 실온보다 높은 T_g (유리 전이 온도) 또는 용점 (T_m)을 통상 갖는다. 온도가 T_g 또는 T_m 보다 높게 상승하면, 저장 모듈러스가 통상 감소하고 접착제는 점착성으로 된다. 매우 높은 모듈러스 (예를 들어, 10 MPa 초과)의 경우, 접착제는 미국 특허 출원 공개 제2007/0092733호에 기재된 것들과 같은 구조용 접착제일 수 있다.
- [0092] 광학적으로 투명한 접착제 층(13)이 유리 층(12)을 보호 층(15)에 고정시킬 수 있다. 광학적으로 투명한 접착제 층은 하드코트 층이 유리 층으로부터 말끔하게 제거가능하도록 할 수 있다.
- [0093] 광학적으로 투명한 접착제 층은 두께가 1 내지 50 마이크로미터, 또는 3 내지 25 마이크로미터, 또는 3 내지 15 마이크로미터의 범위일 수 있다.
- [0094] 광학적으로 투명한 접착제 층은 아크릴레이트, 실리콘, 실리콘 폴리옥사미드, 실리콘 폴리우레아, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리우레탄 또는 폴리아이소부틸렌으로 형성될 수 있다.
- [0095] 도 5는 물품(50)을 형성하는 광학 디스플레이(26) 상의 예시적인 디스플레이 필름(10)의 개략 측면도이다. 디스플레이 필름(10) (도 1의 상기 설명 참조)은 본 명세서에 기재된 임의의 디스플레이 필름 구조물일 수 있다. 결합 층(24)이 디스플레이 필름(10)을 광학 디스플레이(26)에 고정시킨다. 결합 층(24)은 본 명세서에 기재된 임의의 디스플레이 필름 구조물 상에 배치될 수 있다.
- [0096] 결합 층(24)은 디스플레이 필름(10)을 광학 요소(26)에 접착시킨다. 결합 층(24)은 감압 접착제일 수 있다. 일부 경우에, 결합 층(24)은 디스플레이 필름(10)을 광학 요소(26)에 영구적으로 고정시킨다. 다른 경우에, 디스플레이 필름 및 결합 층(24)은, 디스플레이 필름이 소비자에 의해 대체가능하거나 재배치가능하도록 열 또는 기계적 힘의 인가에 의해, 광학 요소(26)에 대해 제거/접합해제/재배치될 수 있다.
- [0097] 결합 층은, 결합 층이 낮은 탁도, 높은 투과율 및 낮은 황변 지수의 관점에서 적합한 광학 특성을 갖는 한, 아크릴레이트, 실리콘, 실리콘 폴리옥사미드, 실리콘 폴리우레아, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리우레탄 또는 폴리아이소부틸렌 또는 이들의 혼합물로 구성될 수 있다. 일부 경우에, 결합 층은 광학적으로 투명한 접착제 또는 감압 접착제일 수 있다.
- [0098] 결합 층(24)은, 예를 들어 -40°C 내지 70°C , 또는 -40°C 내지 50°C , 또는 -30°C 내지 50°C , 또는 -20°C 내지 50°C 의 온도 범위에 걸쳐, 전단 모듈러스 (G')가 300 kPa 이하, 또는 200 kPa 이하, 또는 100 kPa 이하 또는 50 kPa 이하일 수 있다. 재료의 레올로지 특성은, 평행판 레오미터(parallel plate rheometer)를 사용하여, 온도의 함수로서 전단 모듈러스를 조사할 뿐만 아니라 재료의 유리 전이 온도 (T_g)를 결정하여 측정될 수 있다. 이 시험은, 결합 층 재료의 8 mm 직경 \times 약 1 mm 두께 디스크를 사용하고 그것을 DHR 평행판 레오미터 (미국 델라웨어 주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트(TA Instruments))의 탐침들 사이에 배치함으로써 행해질 수 있다. 예를 들어 -45°C 로부터 50°C 까지 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 램핑(ramping)함으로써, 온도 스캔이 수행될 수 있다. 이러한 램핑 동안, 샘플은 1 Hz의 주파수 및 대략 0.4%의 변형률로 오실레이팅된다. 전단 모듈러스 (G' 및 G'')는 선택된 주요 온도에서 기록된다. 재료의 T_g 는 Tan 델타에서의 피크 vs. 온도 프로파일로서 결정될 수 있다. 전형적인 사용 온도 범위에 걸쳐 결합 재료의 충분한 컴플라이언스(compliance)를 보장하기 위하여, 전단 저장 모듈러스 (G')는 전술된 시험을 사용하여 측정할 때 약 -20°C 내지 약 40°C 의 전체 온도 범위에 걸쳐 약 2 MPa 미만인 것이 바람직하다.
- [0099] 이형 라이너 또는 프리마스크 층 (도시되지 않음)이 결합 층(24) 상에 배치될 수 있다. 이형 라이너는 광학 디스플레이에 대한 적용을 위하여 또는 광학 디스플레이(26) 상에의 배치 전에 디스플레이 필름을 드러내기 위하여 용이하게 제거될 수 있다. 제거가능한 또는 이형 라이너 (또는 프리마스크 층)는 아래에 놓인 디스플레이

필름 및 선택적인 결합 층(24)에 대한 이송 보호를 제공할 수 있다. 제거가능한 라이너는 디스플레이 필름(10) 및 선택적인 결합 층(24)으로부터의 라이너의 말끔한 제거를 가능하게 하도록 저 표면 에너지를 갖는 층 또는 필름일 수 있다. 제거가능한 라이너는, 예를 들어, 실리콘으로 코팅된 폴리에스테르의 층일 수 있다.

[0100] 제거가능한 라이너는 선택적인 결합 층(24)에 일시적인 구조를 제공할 수 있다. 예를 들어, 국제 특허 출원 공개 W02014/197194호 및 W02014/197368호는 결합 층을 엠보싱하는 제거가능한 라이너를 기재하는데, 여기서는 일단 제거가능한 라이너가 광학 접촉제 층으로부터 벗겨 나가면 결합 층이 그의 구조를 서서히 상실한다. 이는, 일시적인 구조가 라미네이션에서의 공기 배출을 허용할 수 있는 용이한 적용을 가능하게 하고, 이어서 이는 라미네이션된 구조물에서 소실된다.

[0101] 도 6은 예시적인 디스플레이 필름(10)을 포함하는 예시적인 접합형 물품(60)의 개략 사시도이다. 디스플레이 필름(10)은 광학 디스플레이(34)와 같은 광학 요소 상에 배치된 본 명세서에 기재된 임의의 디스플레이 필름 구조물일 수 있다. 디스플레이 디바이스는 접합형 물품이 아닐 수 있으며, 단지 소정 범위 이내에서 굽혀질 수 있거나, 또는 정적 곡선형 디스플레이 디바이스일 수 있다.

[0102] 광학 디스플레이(34)는 디스플레이 디바이스의 적어도 일부분을 형성할 수 있다. 디스플레이 디바이스(60)는 디스플레이 윈도우(32)를 포함할 수 있다. 디스플레이 디바이스(60)는 폰 또는 스마트폰, 전자 태블릿, 전자 노트북, 컴퓨터 등과 같은 임의의 유용한 물품일 수 있다. 광학 디스플레이는 유기 발광 다이오드 (OLED) 디스플레이 패널을 포함할 수 있다. 광학 디스플레이는 액정 디스플레이 (LCD) 패널 또는 반사형 디스플레이를 포함할 수 있다. 반사형 디스플레이의 예에는 전기영동 디스플레이, 전기유체 디스플레이(electrofluidic display) (예컨대, 전기습윤 디스플레이), 간섭 디스플레이(interferometric display) 또는 전자 종이 디스플레이 패널이 포함되며, 미국 특허 출원 공개 제2015/0330597호에 기재되어 있다.

[0103] 도 6에 예시된 바와 같이, 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)는 접합가능하여, 광학 디스플레이(34)가 그 자체와 대면하고 디스플레이 필름(10)의 적어도 일부분이 보호 필름(10)의 다른 부분과 접촉하거나 직접 대면하도록 할 수 있다. 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 다른 일부분에 대해 분절연결(articulate)되도록 할 수 있다. 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 다른 일부분에 대해 적어도 90도 또는 적어도 170도로 분절연결되도록 할 수 있다.

[0104] 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 다른 부분에 대하여 분절연결되어, 굽힘 또는 접합 라인에서 디스플레이 필름(10)에서 3 mm 이하의 굽힘 반경을 형성하도록 할 수 있다. 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 광학 디스플레이(34)의 다른 부분에 대하여 분절연결되어, 디스플레이 필름(10)이 그 자체와 중첩되고 10 mm 이하, 또는 6 mm 이하, 또는 3 mm 이하로 일정 거리만큼 서로 분리되거나 서로 접촉하도록 굽힘 반경을 형성하도록 할 수 있다.

[0105] 본 명세서에 기재된 디스플레이 필름은 탁도 값이 2% 이하, 또는 1.5% 이하, 또는 1% 이하, 또는 0.5% 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 디스플레이 필름은 탁도 값이 5% 이하일 수 있다. 디스플레이 필름은 투명도가 98% 이상, 또는 99% 이상일 수 있다. 디스플레이 필름은 가시광 투과율이 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 93% 이상일 수 있다.

[0106] 디스플레이 필름은 황변 지수 또는 b* 값이 5 이하, 또는 4 이하, 또는 3 이하, 또는 2 이하, 또는 1 이하일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 디스플레이 필름은 황변 지수 또는 b* 값이 1 이하일 수 있다.

[0107] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건과 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0108] **실시예**

[0109] 실시예에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다. 사용되는 용매 및 기타 시약은 달리 명시되지 않는 한 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코퍼레이션(Sigma-Aldrich Corp.)으로부터 입수하였다.

[0110] [표 1]

재료

약어 또는 상표명	설명
K-플렉스 188 “폴리올 1”	미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인터스트리츠로부터 상표명 “K-플렉스 188”로 구매가능한 지방족 폴리에스테르 폴리올.
폼레즈 55-112 “폴리올 2”	미국 코네티컷주 미들버리 소재의 켈투라(Chemtura)로부터 상표명 "폼레즈(Fomrez) 55-112"로 입수가 가능한 하이드록실 종결된 포화 선형 폴리에스테르
데스모두르 N3300A	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘로부터 상표명 “데스모두르 N3300A”로 구매가능한 지방족 폴리아이소시아네이트.
데스모두르 N3400	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘로부터 상표명 “데스모두르 N3400”으로 구매가능한 지방족 폴리아이소시아네이트.
DABCO T-12	미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인크.로부터 상표명 “DABCO T-12”로 구매가능한 다이부틸주석 디아우레이트 촉매.
CN9004	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 아르케마 그룹 (Sartomer Arkema Group)으로부터 구매가능한 지방족 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머.
CN3211	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 아르케마 그룹으로부터 구매가능한 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머.
CD9043	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 아르케마 그룹으로부터 구매가능한 알콕실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트.
SR501	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 아르케마 그룹으로부터 구매가능한 프로폭실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트.
SR531	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 아르케마 그룹으로부터 구매가능한 환형 트라이메틸올 포르말 아크릴레이트.
SR415	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 아르케마 그룹으로부터 구매가능한 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트.
이르가큐어(Irgacure) TPO-L	액체 광개시제, 바스프(BASF)
이르가큐어 184	광개시제, 바스프

[0111]

[0112] 폴리우레탄 실시예 1 내지 실시예 5:

[0113] 형상 기억 폴리우레탄의 샘플을 롤-투-롤(roll to roll) 공정으로 제조하였는데, 여기서는 아이소시아네이트 및 폴리올과 촉매를 인라인 동적 혼합기를 사용하여 혼합하였다. 용액을 2개의 실리콘 이형 라이너들 사이의 이동 웹에 적절한 유량으로 적용하여 원하는 최종 샘플 두께를 달성하였다. 필름들 사이의 폴리우레탄을 70°C에서 가열하고 롤로 권취하였다. 필름들을 유리에 라미네이션하기 전에 24시간 동안 70°C에서 후베이킹하였다. 샘플은 원하는 유리 전이 온도 및 가교결합 농도를 달성하기 위하여 표 2에 나타난 바와 같이 1.0 당량의 -OH와 반응된 일정 범위의 당량의 NCO를 가졌다. 샘플 1 내지 샘플 5에 대한 K-플렉스 188과 데스모두르 N3300의 상대 질량 비율이 표 2에 나타나 있다. 코팅된 재료는 약 350 ppm의 다이부틸주석 디아우레이트 촉매를 함유하였다.

[0114] [표 2]

코팅 조성 및 이론적 가교결합 농도

실시예	촉매를 함유하는 폴리올 (g)	데스모두르 3300 (g)	NCO/OH 비	이론적 겔 함량	이론적 가교결합 농도 (mol/kg)
1	32.8	20.74	0.8	96.67%	0.34
2	32.8	22.03	0.85	98.31%	0.42
3	32.8	23.33	0.9	99.32%	0.49
4	32.8	24.62	0.95	99.85%	0.57
5	32.8	25.92	1	100%	0.65

[0115]

[0116] 폴리우레탄 실시예 6 내지 실시예 9

[0117] 샘플 1 내지 샘플 5와 유사하지만, 이들 폴리우레탄 코팅은 아이소시아네이트들의 혼합물로 제조하였다. 이들 실시예의 경우, 폴리우레탄은, 샘플 1 내지 샘플 5와 동일한 방식으로 제조된, 다작용성 아이소시아네이트들 (데스모두르 N3300 및 데스모두르 N3400)의 블렌드와 반응된 지방족 폴리올 (K-플렉스 188)로 구성되었다. 샘플 6 내지 샘플 9에 대한 K-플렉스 대 데스모두르 N3300 대 데스모두르 N3400의 중량비가 표 3에 나타나 있다.

[0118] [표 3]

실시예 6 내지 실시예 9에 대한 폴리우레탄의 혼합비

실시예	K188	N3300	N3400	NCO/OH 비	(NCO+UD)/OH 비 ¹	이론적 겔 함량	이론적 가교결합 농도
6	62.8	0	37.2	0.75	1.03	100%	0.74
7	62.4	18.8	18.8	0.76	0.91	99.3%	0.55
8	65.2	17.4	17.4	0.67	0.80	96.5%	0.37
9	62.5	25.0	12.5	0.76	0.85	98.3%	0.45

[0119]

[0120] ¹ N3400 아이소시아네이트는 승온에서 폴리올 성분 중의 과량의 OH와 반응하여 알로파네이트 기를 형성할 수 있는 우레트다이온 단위를 함유함에 유의한다. 이러한 이유로, 상기 표에는 2개의 화학량론적 비의 난이 수록되어 있다. 첫 번째 것은 반응의 시작 시에 N3300 및 N3400 중의 단지 기존의 NCO 함량에 기초하여 NCO/OH 비를 계산한다. NCO+UD/OH 비는 우레트다이온이 폴리올의 과량의 OH와 반응된 후의 비를 설명한다.

[0121] 폴리우레탄 실시예 10

[0122] 샘플 1 내지 샘플 5와 유사하지만, 훨씬 더 낮은 유리 전이 온도를 달성하기 위하여 이 폴리우레탄 코팅은 대안적인 폴리올, 폼레즈 55-112로 제조하였다. 폴리우레탄은, 샘플 1 내지 샘플 5와 동일한 방식으로 제조된, 다작용성 아이소시아네이트 (테스모두르 N3300)와 반응된 지방족 폴리올 (폼레즈 55-112)로 구성되었다. 샘플 10에 대한 폼레즈 55-112 대 테스모두르 N3300의 중량비가 표 4에 나타나 있다. 오븐을 70℃에서 작동시키고, 샘플을 70℃에서 24시간 동안 후경화시켰다.

[0123] [표 4]

코팅 조성 및 이론적 가교결합 농도

실시예	촉매를 갖는 폼레즈 55-112 (g)	테스모두르 3300 (g)	NCO/OH 비	이론적 겔 함량	이론적 가교결합 농도 (mol/kg)
10	72.0	28.05	1.00	100.0%	0.41

[0124]

[0125] 폴리우레탄 층의 특성화

[0126] 유리 전이 온도

[0127] 폴리우레탄 코팅의 유리 전이 온도를 티에이 인스트루먼트로부터의 Q800 DMA를 사용하여 특성화하였다. 샘플을 6.35 mm 폭 및 약 4 cm 길이의 스트립으로 절단하였다. 각각의 필름의 두께를 측정하였다. 필름을 티에이 인스트루먼트로부터의 Q800 DMA의 인장 그립들 내에 장착하였는데, 이때 인장 그립들은 초기 그립 간격이 16 mm 내지 9 mm였다. 이어서, 샘플을 2℃/min의 속도로 -50℃로부터 200℃까지의 온도 램핑 전체에 걸쳐 0.2% 변형률 및 1 Hz의 진동에서 시험하였다. 결과가 표 5에 나타나 있다. 유리 전이의 개시를 E' '에 대한 피크의 위치에 의해 결정하였다. Tan 델타 신호가 최대에 도달하였을 때의 온도를 피크 Tan 델타 온도로 기록하였다.

[0128] [표 5]

코팅 단독에 대한 열적 및 기계적 특성

실시예	동적 기계 분석			
	E''에 의한 Tg (°C)	0 °C에서의 저장 모듈러스 (GPa)	피크 Tan 델타	피크 Tan 델타에서의 온도 (°C)
1	25.2	1.47	1.79	39.4
2	30.9	1.47	1.66	43.9
3	37.5	1.4	1.68	47.5
4	40.8	1.43	1.61	49.8
5	38.6	1.54	1.46	47.5
6	9.32	1.36	1.76	16.1
7	13.5	1.62	1.76	25.6
8	8.7	1.54	1.87	20.5
9	6.2	1.75	1.48	18.5
10	-25	0.003	1.32	-11

[0129]

[0130] 실시예 11: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 및 필름

[0131] 플렉텍 인크.(Flacktek Inc.) 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 99.5 g의 CN9004 및 0.5 g의 이르가큐어 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 50000 cP였다. 이 수지를 2 밀(mil) 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바(notch bar) 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0132] **실시예 12: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 및 필름**

[0133] 플렉텍 인크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 99.5 g의 CN3211 및 0.5 g의 이르가큐어 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 25000 cP였다. 이 수지를 2 밀 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0134] **실시예 13: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 (90/10) 및 필름**

[0135] 플렉텍 인크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 79.60 g의 CN3211 (사토머, 인크.) 및 19.90 g의 SR501 (사토머, 인크.)을 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 스피드믹서 컵에 0.5 g의 이르가큐어 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 31000 rpm으로 1분 동안 다시 혼합하였다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 8500 cP였다. 이 수지를 2 밀 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0136] **실시예 14: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 (80/20) 및 필름**

[0137] 플렉텍 인크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 79.60 g의 CN3211 및 19.90 g의 CD9043을 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 스피드믹서 컵에 0.5 g의 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 31000 rpm으로 1분 동안 다시 혼합하였다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 5800 cP였다. 이 수지를 2 밀 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0138] **실시예 15: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 (80/20) 및 필름**

[0139] 플렉텍 인크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 79.60 g의 CN3211 및 19.90 g의 SR415를 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 스피드믹서 컵에 0.5 g의 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 31000 rpm으로 1분 동안 다시 혼합하였다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 5500 cP였다. 이 수지를 2 밀 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0140] 실시예 16: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 (70/30) 및 필름

[0141] 플렉텍 잉크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 69.65 g의 CN3211 및 29.85 g의 SR531을 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 스피드믹서 컵에 0.5 g의 이르가큐어 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 31000 rpm으로 1분 동안 다시 혼합하였다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 4000 cP였다. 이 수지를 2 밀 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅 되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0142] 실시예 17: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 (80/20) 및 필름

[0143] 플렉텍 잉크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 79.60 g의 CN3211 및 19.90 g의 SR531을 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 스피드믹서 컵에 0.5 g의 이르가큐어 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 31000 rpm으로 1분 동안 다시 혼합하였다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 5000 cP였다. 이 수지를 2 밀 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅 되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0144] 실시예 18: 폴리우레탄 아크릴레이트 수지 (90/10) 및 필름

[0145] 플렉텍 잉크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 89.55 g의 CN3211 (사토머, 잉크.) 및 9.95 g의 SR531 (사토머, 잉크.)을 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 3100 rpm으로 1분 동안 혼합하였다. 생성된 용액은 균질하고 거의 무색인 점성 용액이었다. 스피드믹서 컵에 0.5 g의 이르가큐어 TPO-L 촉매를 첨가하였다. 내용물을 31000 rpm으로 1분 동안 다시 혼합하였다. 이어서, 생성된 용액을 40℃의 진공 오븐 내로 넣고 탈기하여, 점성 용액으로부터 모든 용해된 공기 및 버블을 제거하였다. 용액은 실온에서의 점도가 약 6000 cP였다. 이 수지를 2 밀 두께의 ZF-50과 2 밀 두께의 T50 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 코팅함으로써 이 수지로부터 필름 샘플을 제조하였다. 필름들 사이의 용액을 노치 바 아래에서 끌어당겨 175 um 필름이 캐스팅되도록 하였다. 라이너들 사이의 코팅을 저전력 350 nm 블랙 라이트 전구 아래에서 15분 동안 조사하여 탄성 특성을 갖는 경화된 필름을 생성하였다.

[0146] [표 6]

가교결합된 폴리우레탄 코어 층 재료의 특성

실시예	올리고머 / 희석제	올리고머 대 희석제 비	Tg (°C) (피크 Tan δ)	Tan δ	E'에 의한 Tg (°C) (DMA 저장 모듈러스로부터)	저장 모듈러스 (MPa) (23 °C / -20 °C)
11	CN9004 / NA	100/0	-67	0.614	-73.6	7.42 / 9.86
12	CN3211 / NA	100/0	-20.7	1.473	-29.7	2.87 / 27.4
13	CN3211 / SR501	80/20	-5.24	0.639	-25.1	7.74 / 515.9
14	CN3211 / CD9043	80/20	-24.1	1.390	-32.3	3.59 / 15.99
15	CN3211 / SR415	80/20	-21.5	1.334	-28.8	5.09 / 31.22
16	CN3211 / SR531	70/30	-5.5	1.334	-22.9	1.80 / 711.9
17	CN3211 / SR531	80/20	-11.0	1.359	-24.9	2.23 / 360.1
18	CN3211 / SR531	90/10	-16.7	1.398	-27.3	2.39 / 97.4

[0147] 동적 기계 분석 시험 방법

[0149] 샘플을 6.35 mm 폭 및 약 4 cm 길이의 스트립으로 절단하였다. 각각의 필름의 두께를 측정하였다. 필름을 티

에이 인스트루먼트로부터의 Q800 DMA의 인장 그림들 내에 장착하였는데, 이때 인장 그림들은 초기 그림 간격이 16 mm 내지 19 mm였다. 이어서, 샘플을 2°C/min의 속도로 -20°C로부터 200°C까지의 온도 램핑 전체에 걸쳐 0.2% 변형률 및 1 Hz의 진동에서 시험하였다. Tan 델타 신호가 최대에 도달하였을 때의 온도를 피크 Tan 델타 온도로 기록하였다. E'의 피크로부터 유리 전이 온도를 구하였다.

[0150] 유리/폴리우레탄 구조물

[0151] 실시예 A:

[0152] 다이아몬드 스크라이브를 사용하여 NEG 유리 (재료 OA-10G, 300 mm 폭, 30 m 길이, 100 마이크로미터 두께)의 롤로부터 유리의 3 인치 × 6 인치 샘플을 절단하였다. 2개의 실리콘 이형 라이너들 사이에 코팅함으로써 형상 기억 폴리우레탄의 필름 샘플을 제조하였다. 약 500 ppm의 주석 촉매를 함유하는 폴리올과 아이소시아네이트를 혼합함으로써 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 촉매를 함유하는 폴리올 (K-플렉스 188) 및 아이소시아네이트 (테스모두르 N3300)를 질량 유량 제어기를 구비한 별개의 펌프 카트에 첨가하였다. 촉매를 함유하는 폴리올을 60°C로 가열하여 점도를 낮추었다. 2개의 성분을 펌프 카트로부터 질량 유량 제어기를 통해 케닉스(Kenics) 정적 혼합기 (355 mm 길이; 32개의 요소를 가짐)에, 제어된 화학량론으로 전달하였다. 촉매를 함유하는 폴리올 및 테스모두르 N3300에 대한 질량 유량을 각각 32.8 g/min 및 20.74 g/min으로 하여, 폴리우레탄 반응성 혼합물에 대하여 0.8의 전체 목표 NCO/OH 비를 제공하였다. 2-파트 폴리우레탄 반응성 혼합물을 2개의 실리콘 이형 라이너 (예를 들어, 이스트만 케미칼(Eastman Chemical)로부터 입수가능한 T50 이형 라이너) 사이에 코팅하였다. 규정된 갭을 설정함으로써 두께를 제어하는 노치 바 코팅 방법을 사용하여 연속 방식으로 반응성 혼합물을 이형 필름들 사이에 원하는 두께로 코팅하였다. 코팅된 폴리우레탄 필름을 핫 플레이트 상에서 승온에서 가열하여 폴리우레탄 필름을 겔화하고, 생성된 필름을 16시간 동안 70°C 오븐 내에 넣어두어서 경화시켰다. 라이너들을 갖는 생성된 필름은 약 260 um였다. 폴리우레탄 필름은 약 156 um였다.

[0153] 폴리우레탄 필름의 한쪽 면으로부터 라이너를 박리하고 이를 유리에 라미네이팅함으로써 유리/폴리우레탄 구조물을 제조하였다. 라미네이팅된 구조물을 70°C에서 대략 24시간 동안 가열하였다. 제2 라이너를 제거하고, 유리/폴리우레탄 구조물에 대해 볼 낙하 및 충격 시험을 수행하였으며, 결과가 표 7에 기재되어 있다.

[0154] 실시예 B:

[0155] 다이아몬드 스크라이브를 사용하여 NEG 유리 (재료 OA-10G, 300 mm 폭, 30 m 길이, 100 마이크로미터 두께)의 롤로부터 유리의 3 인치 × 6 인치 샘플을 절단하였다. 2개의 실리콘 이형 라이너들 사이에 코팅함으로써 형상 기억 폴리우레탄의 필름 샘플을 제조하였다. 약 500 ppm의 주석 촉매를 함유하는 폴리올과 아이소시아네이트를 혼합함으로써 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 촉매를 함유하는 폴리올 (K-플렉스 188) 및 아이소시아네이트 혼합물 (테스모두르 N3300 및 테스모두르 3400)을 질량 유량 제어기를 구비한 별개의 펌프 카트에 첨가하였다. 촉매를 함유하는 폴리올을 60°C로 가열하여 점도를 낮추었다. 2개의 성분을 펌프 카트로부터 질량 유량 제어기를 통해 케닉스 정적 혼합기 (355 mm 길이; 32개의 요소를 가짐)에, 제어된 화학량론으로 전달하였다. 촉매를 함유하는 폴리올 및 테스모두르 N3300 및 테스모두르 3400에 대한 질량 유량을 각각 65.2 g/min, 17.4 g/min 및 17.4 g/min으로 설정하여, 폴리우레탄 반응성 혼합물에 대하여 0.67의 전체 목표 NCO/OH 비를 제공하였다. 2-파트 폴리우레탄 반응성 혼합물을 2개의 실리콘 이형 라이너 (예를 들어, 이스트만 케미칼로부터 입수가능한 T50 이형 라이너) 사이에 코팅하였다. 규정된 갭을 설정함으로써 두께를 제어하는 노치 바 코팅 방법을 사용하여 연속 방식으로 반응성 혼합물을 이형 필름들 사이에 원하는 두께로 코팅하였다. 코팅된 폴리우레탄 필름을 핫 플레이트 상에서 승온 (약 160°F)에서 가열하여 폴리우레탄 필름을 겔화하고, 생성된 필름을 16시간 동안 70°C 오븐 내에 넣어두어서 경화시켰다. 라이너들을 갖는 생성된 필름은 약 240 um였다. 폴리우레탄 필름은 약 136 um였다.

[0156] 폴리우레탄 필름의 한쪽 면으로부터 라이너를 박리하고 이를 유리에 라미네이팅함으로써 유리/폴리우레탄 구조물을 제조하였다. 라미네이팅된 구조물을 70°C에서 대략 24시간 동안 가열하였다. 제2 라이너를 제거하고, 유리/폴리우레탄 구조물에 대해 볼 낙하 및 충격 시험을 수행하였으며, 결과가 표 7에 기재되어 있다.

[0157] 실시예 C:

[0158] 다이아몬드 스크라이브를 통해 100 마이크로미터 두께의 쇼트(Schott) 유리 (타입 D263™ T 에코(eco))의 롤로부터 3 인치 × 6 인치 유리 샘플을 절단하였다. 플렉텍 인크. 사이즈 20 스피드믹서 컵 내로 약 500 ppm의 DABCO T-12를 함유하는 14 g의 K-플렉스 188 및 약 10.0 g의 테스모두르 N-3300A를 첨가하였다. 내용물을 플렉텍 DAC 150 FVZ-K 스피드믹서를 사용하여 혼합하고, 1500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 생성된 점성 혼합

물은 균질하고 거의 무색이었다. 유리 샘플을 2개의 실리콘 이형 라이너들 사이에 넣고, 규정된 갭을 갖는 노치 바 하에서 폴리우레탄을 갖는 2개의 이형 라이너를 당김으로써 폴리우레탄을 유리 샘플 위에 코팅하여 100 um 두께의 유리 상에 100 um 두께의 폴리우레탄 코팅을 생성함으로써 점성 혼합물을 유리의 표면에 적용하였다. 라이너들 사이의 샘플을 70°C에서 24시간 동안 경화시켰다. 2개의 이형 라이너를 제거하여 유리 및 폴리우레탄 구조물을 제공하였다. 구조물에 대해 볼 낙하 및 충격 시험을 수행하였으며, 결과가 표 7에 기재되어 있다.

[0159] 실시예 D:

[0160] 실시예 C에서 전술된 바와 같이 폴리우레탄 유리 구조물을 제조하고, 2 밀 층의 PET (듀폰(DuPont)으로부터 입수가능함)를 2 밀의 광학적으로 투명한 필름 접착제 (쓰리엠(3M)으로부터 입수가능한 8146 OCA)를 사용하여 폴리우레탄에 라미네이팅하였다. 구조물에 대해 볼 낙하 및 충격 시험을 수행하였으며, 결과가 표 7에 기재되어 있다.

[0161] 비교예 1:

[0162] 광학적으로 투명한 접착제 (쓰리엠 8146 OCA)의 4 밀 층을 실시예 A에 기재된 바와 같이 100 마이크로미터 두께의 NEG 유리 층에 라미네이팅하였다. 2 밀 PET 필름 (듀폰으로부터 입수가능함)을 접착제의 다른 한쪽 면에 라미네이팅하였다. 유리 층과 PET 층 사이에 2 밀의 OCA를 갖는 유리/OCA 구조물에 대해 볼 낙하 및 충격 시험을 수행하였으며, 결과가 표 7에 기재되어 있다.

[0163] 비교예 2:

[0164] 실시예 C에 기재된 바와 같은 쇼트 유리의 100 um 샘플에 2 밀의 쓰리엠 8146 OCA의 3개의 층, 이어서 2 밀의 PET (듀폰으로부터 입수가능함)의 층을 연속하여 라미네이팅하였다. 유리 층과 PET 층 사이에 6 밀의 OCA를 갖는 생성된 유리/OCA 구조물에 대해 볼 낙하 및 충격 시험을 수행하였으며, 결과가 표 7에 기재되어 있다.

[0165] [표 7]

충격 시험 결과

실시예	4.3 g의 볼 낙하 (cm)	펜 낙하 (cm)
A	27	>16
B	27	>16
C	27	>16
D	27	16
C1	4	10
C2	7	6

[0166] 보호 디스플레이 필름의 내충격성을 다음 2가지 방식으로 시험하였다: 먼저, 4.3 g의 스테인리스 강 볼을 각각의 구조물 상에 떨어뜨림으로써, 그리고 이어서 캡이 비-필기 단부에 부착된 빅(Bic)TM 스틱 펜 (1 mm 볼 팁) (총 중량 5.5 g)을 지정된 높이로부터 낙하시킴으로써. 낙하 높이를 볼의 하부 또는 펜의 필기 팁으로부터 샘플의 표면까지 측정하였다. 볼 및 펜 둘 모두는 좁은 튜브 아래로 낙하하였으며, 이는 펜이 표면에 대해 대략 90도 각도로 샘플에 부딪침을 보장하였다. 기존에 생긴 균열이 없는 샘플의 새로운 영역을 각각의 낙하 시험에 사용하였다. 장치에 의해 시험될 수 있는 최대 낙하 높이는 볼에 대해서는 27 cm였고, 펜에 대해서는 16 cm였다. 볼 또는 펜이 영구 마크 또는 유리 균열 없이 낙하될 수 있는 최대 높이로서 임계 높이를 기록하였다.

[0168] 이렇게 해서, 유리를 갖는 보호 디스플레이 필름의 실시 형태가 개시되어 있다. 본 명세서의 일부를 형성하고 예시로서 몇몇 구체적인 실시 형태가 제시되어 있는 첨부된 도면 세트를 참조하지만, 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어나지 않고서 (예를 들어, 여전히 그 안에 속하면서) 다른 실시 형태가 고려되고 이루어질 수 있음이 이해될 것이다. 따라서, 상세한 설명은 제한적 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0169] 본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌 및 간행물은, 이들이 본 발명과 직접적으로 모순될 수 있는 경우를 제외하고는, 명백히 본 발명에 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0170] 본 명세서에 사용되는 모든 과학 및 기술 용어는, 달리 명시되지 않는 한, 당업계에서 통상적으로 사용되는 의미를 갖는다. 본 명세서에 제공된 정의는 본 명세서에서 빈번하게 사용되는 소정 용어의 이해를 용이하게 하기 위한 것이며, 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

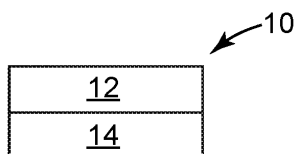
[0171] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 특징부 크기, 양, 및 물리적 특성을 표현하는 모든

수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 이어지는 명세서 및 첨부된 청구범위에 기술된 수치적 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시를 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다.

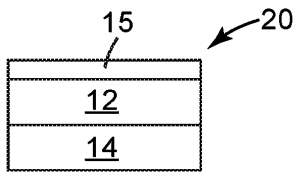
- [0172] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)와 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다. 본 명세서에서, 숫자와 관련하여 용어 "최대" 또는 "이하" (예를 들어, 최대 50)는 숫자 (예를 들어, 50)를 포함하고, 숫자와 관련하여 용어 "이상" (예를 들어, 5 이상)은 숫자 (예를 들어, 5)를 포함한다.
- [0173] 달리 언급되지 않는다면, 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 이들 약어가 본 명세서에서 사용된다: wt = 중량, °C = 섭씨도, 및 ppm = 백만분율.
- [0174] 용어 "고정된" 또는 "결합된" 또는 "연결된"은 요소들이 직접적으로 (서로 직접 접촉하는 상태로) 또는 간접적으로 (2개의 요소들 사이에 하나 이상의 요소를 갖고 2개의 요소를 부착함) 서로 부착됨을 지칭한다.
- [0175] "상부", "하부", "측면", 및 "단부"와 같은 배향과 관련된 용어는 구성요소들의 상대적인 위치를 설명하기 위해 사용되며, 고려되는 실시 형태의 배향을 제한하는 것으로 여겨지지 않는다. 예를 들어, "상부" 및 "하부"를 갖는 것으로 기재된 실시 형태는 또한, 그 내용이 명백하게 달리 나타내지 않는 한, 다양한 방향으로 회전된 그의 실시 형태를 포함한다.
- [0176] "일 실시 형태", "실시 형태", "소정 실시 형태" 또는 "일부 실시 형태" 등에 대한 언급은 그 실시 형태와 관련하여 기재된 특정 특징, 구성, 조성, 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 전체에 걸쳐 다양한 곳에서의 그러한 어구의 출현은 반드시 본 발명의 동일한 실시 형태를 지칭하고 있는 것은 아니다. 더욱이, 특정 특징, 구성, 조성 또는 특성은 하나 이상의 실시 형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0177] "바람직한" 및 "바람직하게는"이라는 단어는 소정의 상황 하에서 소정의 이익을 줄 수 있는 본 발명의 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 암시하지 않으며, 다른 실시 형태를 본 발명의 범주로부터 배제하도록 의도되지 않는다.
- [0178] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수 형태 ("a", "an" 및 "the")는, 그 내용이 명백하게 달리 나타내지 않는 한, 복수의 지시 대상을 갖는 실시 형태를 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로, 그 내용이 명백하게 달리 나타내지 않는 한, 그의 의미에 "및/또는"을 포함하는 것으로 사용된다.
- [0179] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "갖는다", "갖는", "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는" 등은 그의 개방형 의미로 사용되며, 일반적으로 "포함하지만 이로 한정되지 않는"을 의미한다. "~로 본질적으로 이루어진", "~로 이루어진" 등은 "포함하는" 등에 포괄됨이 이해될 것이다.
- [0180] 목록에 뒤따르는 어구 "~ 중 적어도 하나", "~ 중 적어도 하나를 포함한다", 및 "~ 중 하나 이상"은 목록 내의 임의의 하나의 항목, 및 목록 내의 2개 이상의 항목의 임의의 조합을 지칭한다.

도면

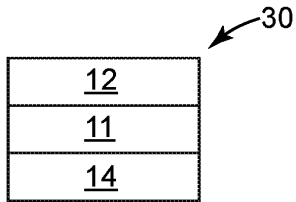
도면1



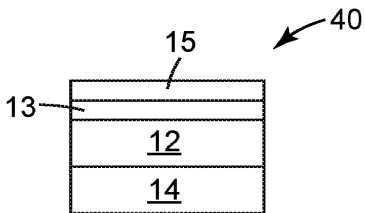
도면2



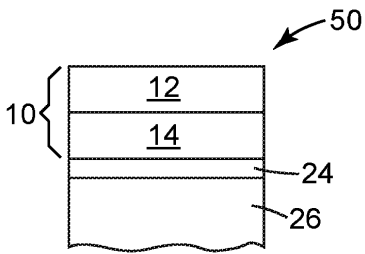
도면3



도면4



도면5



도면6

