



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월17일
(11) 등록번호 10-2658682
(24) 등록일자 2024년04월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) B32B 7/12 (2019.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7019099
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월01일
심사청구일자 2021년10월26일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월04일
- (65) 공개번호 10-2018-0085028
- (43) 공개일자 2018년07월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/064315
- (87) 국제공개번호 WO 2017/105850
국제공개일자 2017년06월22일
- (30) 우선권주장
14/969,002 2015년12월15일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020140130150 A*
KR1020090021362 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
존슨 마이클 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
톰프슨 데이비드 스콧
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 2 항

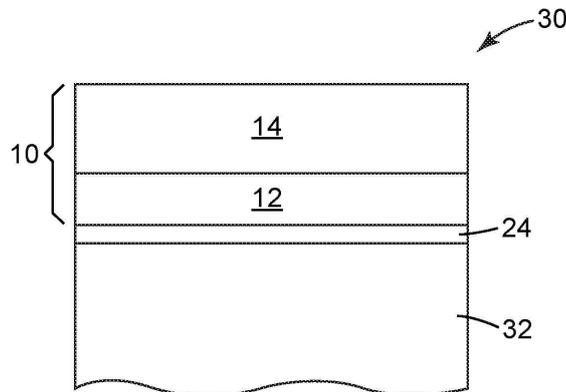
심사관 : 김선한

(54) 발명의 명칭 보호 디스플레이 필름

(57) 요약

디스플레이 필름은 투명한 중합체 기재 층, 및 투명한 중합체 기재 층 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층을 포함한다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 11 내지 27℃의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5의 범위이다. 디스플레이 필름은 탁도(haze) 값이 1% 이하이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B32B 27/40 (2013.01)

B32B 7/12 (2019.01)

B32B 2250/02 (2013.01)

B32B 2250/24 (2013.01)

B32B 2307/412 (2013.01)

B32B 2367/00 (2013.01)

B32B 2375/00 (2013.01)

(72) 발명자

리더데일 캐서린 에이

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

브리드러브 에번 엘

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

솔로먼슨 스티븐 디

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

쉐퍼 케빈 알

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

장 페이후이

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

룰 조지프 디

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

명세서

청구범위

청구항 1

디스플레이 필름으로서,

투명한 중합체 기재 층; 및

상기 투명한 중합체 기재 층 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층으로서, 상기 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 11 내지 27°C의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5의 범위이며, 가교결합 밀도가 0.34 내지 0.65 mol/kg의 범위이고, NCO/OH 비가 0.8 내지 1 범위이고, 상기 폴리우레탄은 열경화성 중합체인, 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층

을 포함하고;

상기 디스플레이 필름은 탁도(haze) 값이 1% 이하이고,

상기 디스플레이 필름은 3 mm 반경 둘레로의 적어도 100,000회의 굽힘 사이클 후에 온전한, 디스플레이 필름.

청구항 2

물품으로서,

광학 디스플레이;

상기 광학 디스플레이 상에 배치된 보호 필름으로서, 상기 보호 필름은

투명한 중합체 기재 층; 및

상기 투명한 중합체 기재 층 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층으로서, 상기 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 11 내지 27°C의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5의 범위이고, 가교결합 밀도가 0.34 내지 0.65 mol/kg의 범위이며, NCO/OH 비가 0.8 내지 1 범위이고, 상기 폴리우레탄이 열경화성 중합체인, 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층

을 포함하고;

상기 보호 필름은 탁도 값이 1% 이하이고,

상기 보호 필름은 3 mm 반경 둘레로의 적어도 100,000회의 굽힘 사이클 후에 온전한, 보호 필름; 및

상기 투명한 중합체 기재 층을 광학 디스플레이에 고정시키는 광학 접착제 층

을 포함하는, 물품.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

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

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] 그러한 가요성 디스플레이 실현하고 디스플레이 내의 요소들을 보호하기 위하여, 가요성 커버 시트 또는 가요성 윈도우 필름이 통상적인 유리 커버 시트를 대체한다. 이러한 가요성 커버 시트는 디스플레이 디바이스 내에 포함된 요소들을 보호하기 위하여 다수의 설계 파라미터, 예컨대 높은 가시광 투과율, 낮은 탁도(haze), 탁월한 내스크래치성(scratch resistance) 및 내관통성(puncture resistance)을 갖는다. 일부 경우에, 가요성 커버 시트는 또한, 가시적인 손상을 나타내지 않고서 타이트한 굽힘 반경(tight bend radius) (약 5 mm 이하) 둘레로의 수천 회의 접힘 사건을 견뎌야 할 필요가 있을 수 있다. 다른 경우에, 가요성 커버 시트는 승온 및 고습에서 굽힘 후에 주름을 남기지 않고서 펴질 수 있어야 한다.

[0003] 다양한 하드 코팅된 플라스틱 기체가 검토되어 왔다. 하드 코팅된 무색 투명 폴리이미드 필름과 같은 더 색다른 재료가 또한 높은 경도 및 우수한 내스크래치성을 갖는 것으로 밝혀져 있다. 그러나, 많은 하드 코팅된 필름은 가시적인 손상을 나타내지 않고서 타이트한 굽힘 반경 둘레로의 접힘 사건을 견디지 못한다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 디스플레이 윈도우를 보호하고 접힘 시험(folding test)을 온전하게 견딜 수 있는 디스플레이 필름에 관한 것이다. 보호 디스플레이 필름은 디스플레이에 대한 내스크래치성을 제공하면서 디스플레이 필름의 광학 특성을 유지한다.

[0005] 일 태양에서, 디스플레이 필름은 투명한 중합체 기체 층, 및 투명한 중합체 기체 층 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층을 포함한다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 11 내지 27°C의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5의 범위이다. 디스플레이 필름은 탁도 값이 1% 이하이다.

[0006] 다른 태양에서, 디스플레이 필름은 투명한 중합체 기체 층, 및 투명한 중합체 기체 층 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층을 포함한다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 11 내지 27°C의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5의 범위이다. 디스플레이 필름은 1% 이하의 탁도 값을 유지하고, 3 mm 반경 둘레로의 적어도 100,000회의 굽힘 사이클 후에 온전하게 남아 있다.

[0007] 다른 태양에서, 물품은 광학 층, 및 광학 층 또는 광학 디스플레이 상에 배치된 보호 필름을 포함한다. 보호 필름은 투명한 중합체 기체 층, 및 투명한 중합체 기체 층 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층을 포함한다. 광학 접착제 층이 투명한 중합체 기체 층을 광학 층에 고정시킨다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 11 내지 27°C의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5의 범위이고, 가교결합 밀도가 0.34 내지 0.65 mol/kg의 범위이다. 디스플레이 필름은 탁도 값이 1% 이하이다.

[0008] 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 이들 및 다양한 기타 특징 및 이점이 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 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 물품 상의 예시적인 디스플레이 필름의 개략 측면도이다.

도 4는 예시적인 디스플레이 필름을 포함하는 예시적인 접힘형 물품(folding article)의 개략 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하의 상세한 설명에서, 본 명세서의 일부를 형성하고 예시로서 몇몇 특정 실시 형태가 도시된 첨부 도면을 참조한다. 다른 실시 형태가 고려되며 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0011] 본 명세서에서 사용되는 모든 과학 기술 용어는 달리 명시되지 않는 한, 당업계에서 통상적으로 사용되는 의미

를 갖는다. 본 명세서에 제공된 정의는 본 명세서에 빈번하게 사용되는 소정 용어의 이해를 용이하게 하기 위한 것이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

- [0012] 달리 나타내지 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 나타내지 않는 한, 이어지는 명세서 및 첨부된 청구범위에 기술된 수치적 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시를 이용하는 당업자가 얻고자 하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 본 명세서에서, 용어 "디스플레이 필름", "보호 필름", 및 "보호 디스플레이 필름"은 상호교환 가능하게 사용된다.
- [0018] "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.
- [0019] "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.
- [0020] 본 발명은 디스플레이 윈도우를 보호하고 접힘 시험을 온전하게 견딜 수 있는 디스플레이 필름에 관한 것이다. 보호 디스플레이 필름은 디스플레이에 대한 내스크래치성을 제공하면서 디스플레이 필름의 광학 특성을 유지한다. 보호 디스플레이 필름은 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 물질로 형성된다. 보호 디스플레이 필름은 2% 이하 또는 1.5% 이하 또는 1% 이하 또는 0.5% 이하의 탁도 값을 나타낸다. 보호 디스플레이 필름은 85% 이상 또는 90% 이상, 또는 93% 이상의 가시광 투과율을 나타낸다. 보호 디스플레이 필름은 98% 이상, 또는 99% 이상의 투명도(clarity)를 나타낸다. 지방족 가교결합 폴리우레탄 물질은 유리 전이 온도가 11 내지 27°C 또는 17 내지 22°C의 범위일 수 있다. 지방족 가교결합 폴리우레탄 물질은 Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5 또는 1 내지 2 또는 1.4 내지 1.8의 범위일 수 있다. 지방족 가교결합 폴리우레탄 물질은 가교결합 밀도가 0.34 내지 0.65 mol/kg의 범위일 수 있다. 보호 디스플레이 필름은 실온 내스크래치성 또는 회복을 나타내고, 파괴 또는 가시적인 결함 없이 적어도 100,000회의 접힘 사이클을 견딜 수 있다. 이러한 보호 디스플레이 필름은 파괴 또는 가시적인 결함, 예컨대 탈층, 균열, 또는 흐림 없이 5 mm 이하, 또는 4 mm 이하, 또는 3 mm 이하, 또는 2 mm 이하, 또는 심지어 1 mm 이하의 굽힘 반경을 견딜 수 있다. 본 발명은 그렇게 제한되지 않지만, 본 발명의 다양한 태양에 대한 이해는 이하에 제공된 예들의 논의를 통해 얻어질 것이다.
- [0021] 도 1은 예시적인 디스플레이 필름(10)의 개략 측면도이다. 디스플레이 필름(10)은 투명한 중합체 기재 층(12) 및 투명한 중합체 기재 층(12) 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)을 포함한다. 디스플레이 필름(10)은 광학적으로 투명할 수 있고, 스크래치 회복을 나타낼 수 있고, 디스플레이 필름의 파괴 또는 그의 광학 특성의 열화 없이 적어도 100,000회의 접힘 사이클을 견딜 수 있다. 디스플레이 필름(10)은 점착성(tacky)이 아닐 수 있고, 1 GPa 이상의 0°C에서의 저장 모듈러스를 나타낼 수 있다.
- [0022] 디스플레이 필름(10)은 투명한 중합체 기재 층(12) 및 투명한 중합체 기재 층(12) 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)을 포함한다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)은 유리 전이 온도가 11 내지 27°C 또는 17 내지 22°C의 범위일 수 있다. 본 명세서에서, 어구 "유리 전이 온도"는 DSC에 의한 "개시(on-set)" 유리 전이 온도를 지칭하고, ASTM E1256-08 2014에 따라 측정된다.

- [0023] 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)은 Tan 델타 피크 값이 0.5 내지 2.5, 또는 1 내지 2, 또는 1.4 내지 1.8의 범위일 수 있다. Tan 델타 피크 값 및 피크 온도는 실시예에 기재된 DMA 분석에 따라 측정된다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)은 가교결합 밀도가 0.34 내지 0.65 mol/kg의 범위일 수 있다.
- [0024] 디스플레이 필름(10)은 탁도 값이 2% 이하, 또는 1.5% 이하, 또는 1% 이하, 또는 0.5% 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 디스플레이 필름(10)은 탁도 값이 5% 이하일 수 있다. 디스플레이 필름(10)은 투명도가 98% 이상, 또는 99% 이상일 수 있다. 디스플레이 필름(10)은 가시광 투과율이 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 93% 이상일 수 있다.
- [0025] 디스플레이 필름(10)은 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 필름(10)은 황변 지수 또는 b* 값이 1 이하일 수 있다.
- [0026] 디스플레이 필름(10)은 3 mm 반경 둘레로의 적어도 100,000회의 굽힘 또는 접힘 사이클 후에 2% 이하, 또는 1.5% 이하, 또는 1% 이하의 탁도 값을 유지할 수 있다. 디스플레이 필름(10)은 5 mm 반경 둘레, 또는 4 mm 반경 둘레, 또는 3 mm 반경 둘레, 또는 2 mm 반경 둘레, 또는 1 mm 반경 둘레로의 적어도 100,000회의 굽힘 또는 접힘 사이클 후에, 안정한 탁도 값을 유지할 수 있거나, 균열 또는 탈층 없이 온전하게 남아 있을 수 있다. 디스플레이 필름(10)은 3 mm 이하 반경 둘레로의 적어도 100,000회의 굽힘 또는 접힘 사이클 후에 온전하게 남아 있을 수 있다.
- [0027] 디스플레이 필름(10)은 임의의 유용한 두께를 가질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 디스플레이 필름(10)은 두께가 500 마이크로미터 이하, 또는 400 마이크로미터 이하, 또는 300 마이크로미터 이하, 또는 200 마이크로미터 이하이다. 디스플레이 필름(10)의 두께는 원하는 디스플레이 보호를 제공하기에 충분히 두꺼울 것과 접힘 및 감소된 두께 설계 파라미터를 제공하기에 충분히 얇을 것 사이의 균형이다.
- [0028] 투명한 중합체 기재 층(12)은 임의의 유용한 두께를 가질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 투명한 중합체 기재 층(12)은 두께가 10 내지 100 마이크로미터 또는 20 내지 80 마이크로미터의 범위이다.
- [0029] 투명한 중합체 기재 층(12)은 디스플레이 필름(10)에 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 층(12)에 사용하기에 적합한 재료의 예에는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리이미드, 폴리에스테르 (PET, PEN), 폴리사이클릭 올레핀 중합체, 및 열가소성 폴리우레탄이 포함된다.
- [0030] 투명한 중합체 기재 층(12)을 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. 나노입자 혼입을 통해 형성된 일부 예시적인 무색 폴리이미드가 문헌[Journal of Industrial and Engineering Chemistry 28 (2015) 16-27]에 기재되어 있다.
- [0031] 투명한 중합체 기재 층(12)은 임의의 유용한 인장 모듈러스 또는 오프셋 항복 응력 값을 가질 수 있다. 투명한 중합체 기재 층(12)은 오프셋 항복 응력 값이 50 MPa 초과 또는 75 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.
- [0032] 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)은 임의의 유용한 두께를 가질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)은 두께가 100 마이크로미터 이상, 또는 100 내지 300 마이크로미터 또는 100 내지 250 마이크로미터의 범위이다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)의 두께는 디스플레이에 대한, 그리고 특히 투명한 중합체 기재 층(12)에 대한 원하는 보호를 제공하기에 충분히 두꺼울 것과 접힘 및 감소된 두께의 설계 파라미터를 제공하기에 충분히 얇을 것 사이의 균형이다.
- [0033] 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)은 (프라이밍될 수 있는) 투명한 중합체 기재 층(12) 상에 코팅되고, 이어서 경화 또는 가교결합되어 열경화성 폴리우레탄 층(14)을 형성할 수 있다. 폴리우레탄은 카르바메이트 (우레탄) 결합에 의해 연결된 유기 단위들로 구성된 중합체이다. 본 명세서에 기재된 폴리우레탄은 가열될 때 용융되지 않는 열경화성 중합체이다. 폴리우레탄 중합체는 다이- 또는 폴리이소시아네이트를 폴리올과 반응

시킴으로써 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 가질 수 있다.

[0034] 매우 다양한 폴리올이 지방족 가교결합 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 가교결합 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.

[0035] 폴리에스테르 폴리올이 특히 유용하다. 유용한 폴리에스테르 폴리올 중에는 선형 및 비선형 폴리에스테르 폴리올이 있으며, 이에는, 예를 들어 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리부틸렌 석시네이트, 폴리헥사메틸렌 세바케이트, 폴리헥사메틸렌 도데칸다이오에이트, 폴리네오펜틸 아디페이트, 폴리프로필렌 아디페이트, 폴리아이소클로헥산다이메틸 아디페이트, 및 폴리 ϵ -카프로락톤이 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.

[0036] 매우 다양한 폴리아이소시아네이트가 지방족 가교결합 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 가교결합 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.

[0037] 더 고차 작용성의 폴리아이소시아네이트, 예컨대 트리아이소시아네이트가 가교결합 폴리우레탄 중합체 층을 형성하는 데 특히 유용하다. 트리아이소시아네이트는 다작용성 아이소시아네이트, 예컨대 뷰렛(biuret), 아이소시아누레이트, 부가물 등으로부터 생성된 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일부 구매가능한 폴리아이소시아네이트는 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션(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. 특히 유용한 트리아이소시아네이트는 바이엘 코포레이션으로부터 상표명 데스모두르 N3300A 및 몬두르 489로 입수가능한 것들을 포함한다. 특히 적합한 하나의 지방족 폴리아이소시아네이트는 데스모두르 N3300A이다.

[0038] 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)을 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 다이아세테이트, 다이부틸주석 다이라우레이트, 다이부틸주석 다이아세틸아세토네이트, 다이부틸주석 다이메르캅타이드, 다이부틸주석 다이옥토에이트, 다이부틸주석 다이말레에이트, 다이부틸주석 아세토닐아세토네이트, 및 다이부틸주석 옥사이드가 가장 바람직하다. 구체적으로는, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 구매가능한 다이부틸주석 다이라우레이트 촉매 DABCO T-12가 특히 적합하다. 촉매는 일반적으로 적어도 200 ppm 또는 심지어 300 ppm 또는 그 이상의 수준으로 포함된다.

[0039] 도 2는 다른 예시적인 디스플레이 필름(20)의 개략 측면도이다. 디스플레이 필름(20)은 투명한 중합체 기재 층(12) 또는 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14) 상에 배치된 제거가능한 라이너(22)를 포함할 수 있다.

- [0040] 디스플레이 필름(20)은 투명한 중합체 기재 층(12) 상에 배치된 광학 접착제 층(24) 및 광학 접착제 층(24) 상에 배치된 제거가능한 라이너(26) 및 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14) 상에 배치된 제2 제거가능한 라이너(22)를 포함할 수 있다. 광학 접착제 층은 아크릴레이트 또는 실리콘 기반 광학 접착제를 포함할 수 있다.
- [0041] 투명한 중합체 기재 층(12)은 그의 표면들 중 하나 이상에 일부 원하는 특성을 부여하기 위해 처리되거나 프라이밍될(primed) 수 있다. 특히, 투명한 중합체 기재 층(12)은 투명한 중합체 기재 층(12)에 대한 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)의 접착력을 개선하도록 프라이밍될 수 있다. 그러한 처리의 예에는 코로나, 화염, 플라즈마 및 화학적 처리, 예컨대 아크릴레이트 또는 실란 처리가 포함된다.
- [0042] 제거가능한 라이너(22, 26)는 아래에 놓인 디스플레이 필름(10) 및 선택적인 광학 접착제 층(24)에 대한 이송 보호를 제공할 수 있다. 제거가능한 라이너(22, 26)는 디스플레이 필름(10) 및 선택적인 광학 접착제 층(24)으로부터의 라이너(22, 26)의 말끔한 제거를 가능하게 하도록 저 표면 에너지를 갖는 층 또는 필름일 수 있다. 제거가능한 라이너(22, 26)는, 예를 들어, 실리콘으로 코팅된 폴리에스테르의 층일 수 있다.
- [0043] 제거가능한 라이너(26)는 선택적인 광학 접착제 층(24)에 일시적인 구조를 제공할 수 있다. 예를 들어, 국제 특허 출원 공개 W02014/197194호 및 W02014/197368호는 광학 접착제 층을 엠보싱하는 제거가능한 라이너를 기재하는데, 여기서는 일단 제거가능한 라이너가 광학 접착제 층으로부터 벗겨 나가면 광학 접착제가 그의 구조를 상실한다.
- [0044] 디스플레이 필름(20)은 투명한 중합체 기재 층(12) 및 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14) 상에 또는 이들 사이에 하나 이상의 추가 층을 포함할 수 있다. 이들 선택적인 층은 하드코트 층 (두께 6 마이크로미터 이하), 투명한 배리어(barrier) 층 (두께 3 내지 200 나노미터), 미세구조체 층, 눈부심 방지 층, 반사 방지 층, 또는 지문 방지 층을 포함할 수 있다.
- [0045] 하드코트 층은 투명한 중합체 기재 층(12) 및 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14) 중 하나 또는 둘 모두의 층의 어느 쪽 면 상에도 배치될 수 있다. 하드코트 층은 적어도 30 중량%의 나노실리카 입자를 갖는 다작용성 아크릴레이트 수지를 포함할 수 있다. 국제 특허 출원 공개 W02014/011731호는 일부 예시적인 하드코트를 기재한다.
- [0046] 투명한 배리어 층은 투명한 중합체 기재 층(12) 및 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14) 중 하나 또는 둘 모두의 층의 어느 쪽 면 상에도 배치될 수 있다. 투명한 배리어 층은 디스플레이 필름(10)을 통한 산소 또는 물의 침입을 경감 또는 감속시킬 수 있다. 투명한 배리어 층은, 예를 들어 유기 수지와 함께 실리콘, 알루미늄 또는 지르코니아의 얇은 교번하는 층을 포함할 수 있다. 예시적인 투명한 배리어 층은 미국 특허 제7,980,910호 및 국제 특허 출원 공개 W02003/094256호에 기재되어 있다.
- [0047] 미세구조체 층은 투명한 중합체 기재 층(12) 및 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14) 중 하나 또는 둘 모두의 층의 어느 쪽 면 상에도 배치될 수 있다. 미세구조체 층은 디스플레이 필름(10)의 광학 특성을 개선할 수 있다. 예시적인 미세구조체 층은 미국 특허 출원 공개 제2016/0016338호에 기재되어 있다.
- [0048] 도 3은 물품(30) 상의 예시적인 디스플레이 필름(10)의 개략 측면도이다. 도 4는 예시적인 디스플레이 필름(10)을 포함하는 예시적인 접합형 물품(40)의 개략 사시도이다.
- [0049] 물품(30)은 광학 층(32) 및 광학 층(32) 상에 배치된 디스플레이 필름(10)을 포함한다. 디스플레이 필름(10)은, 전술된 바와 같이, 투명한 중합체 기재 층(12) 및 투명한 중합체 기재 층(12) 상에 배치된 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층(14)을 포함한다. 광학 접착제 층(24)은 투명한 중합체 기재 층(12)을 광학 층(32)에 고정시킨다. 일부 경우에, 광학 접착제는 디스플레이 필름을 물품 또는 광학 층에 영구적으로 고정시킨다. 다른 경우에, 디스플레이 필름 및 광학 접착제는, 디스플레이 필름이 소비자에 의해 대체가능하거나 재배치가능하도록 열 또는 기계적 힘의 인가에 의해, 광학 층 또는 물품에 대해 제거/접합해제/재배치될 수 있다.
- [0050] 광학 층(32)은 광학 요소의 적어도 일부분을 형성할 수 있다. 광학 요소는 디스플레이 윈도우, 또는 디스플레이 디바이스의 요소, 예컨대 광학 디스플레이(34)일 수 있다. 디스플레이 디바이스(40)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.

- [0051] 광학 디스플레이의 추가의 예에는 정적 디스플레이(static display), 예컨대 상업용 그래픽 간판 및 광고판이 포함된다.
- [0052] 도 4에 예시된 바와 같이, 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)는 접합가능하여, 광학 디스플레이(34)가 그 자체와 대면하고 디스플레이 필름(10)의 적어도 일부분이 보호 필름(10)의 다른 부분과 접촉하도록 된다. 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)의 다른 부분에 대하여 분절연결(articulate)될 수 있다. 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)의 다른 부분에 대하여 적어도 90도 또는 적어도 170도로 분절연결될 수 있다.
- [0053] 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)의 다른 부분에 대하여 분절연결되어, 굽힘 또는 접힘 라인에서 디스플레이 필름(10)에서 3 mm 이하의 굽힘 반경을 형성할 수 있다. 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)는 가요성이거나 굽힘가능하거나 접합가능하여, 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 광학 디스플레이(34)의 일부분이 디스플레이 필름(10) 및 부착된 광학 층(32) 또는 광학 요소 또는 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 형성할 수 있다.
- [0054] 일 실시 형태에서, 디스플레이 필름은 (두께가 50 내지 75 마이크로미터의 범위인) 투명한 중합체 기재 층, 및 투명한 중합체 기재 층 상에 배치된 (두께가 100 내지 150 마이크로미터의 범위인) 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층을 포함한다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 17 내지 22°C의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 1.4 내지 1.8의 범위이고, b* 값이 2.5 미만일 수 있다. 디스플레이 필름은 탁도 값이 1% 이하이다.
- [0055] 다른 실시 형태에서, 디스플레이 필름은 (두께가 37.5 내지 70 마이크로미터의 범위인) 투명한 중합체 기재 층, 및 투명한 중합체 기재 층 상에 배치된 (두께가 125 내지 162.5 마이크로미터의 범위인) 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층을 포함한다. 투명한 지방족 가교결합 폴리우레탄 층은 유리 전이 온도가 17 내지 22°C의 범위이고, Tan 델타 피크 값이 1.2 초과일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0057] **실시예**
- [0058] 실시예에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 나타내지 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.
- [0059] 일련의 지방족 가교결합 폴리우레탄을 투명한 중합체 기재 상에 코팅하였다. 내스크래치성, 스크래치 회복 속도, 가요성, 및 동적 접힘 성능을 모두 하기에 기재된 바와 같이 특성화하였다.

[0060] [표 1]

재료

약어 또는 상표명	설명
K-플렉스 188	미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈로부터 상표명 “K-플렉스 188”로 구매가능한 지방족 폴리에스테르 폴리올.
테스모두르 N3300A	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘로부터 상표명 “테스모두르 N3300A”로 구매가능한 지방족 폴리이소시아네이트.
DABCO T-12	미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인크.로부터 상표명 “DABCO T-12”로 구매가능한 다이부틸주석 다이라우레이트 촉매.
LmPEN	하기에 기재된 바와 같이 90% NDC (다이메틸-2,6-나프탈렌다이카르복실레이트) 및 10% 테레프탈산으로부터 제조되고, 압출되고, 이축 배향된, 50 및 75 마이크로미터 두께의 저융점 폴리에틸렌 나프탈레이트 중합체 코-폴리에스테르.
COP	사이클로-올레핀 중합체 (COP) 필름; 일본 도쿄 소재의 제온 코퍼레이션(Zeon Corporation)으로부터의 상표명 제오넥스(ZEONEX).
T-50	클리어실(CLEARFIL) T50 이형 라이너; 미국 버지니아주 마틴스빌 소재의 솔루티아/씨피 필름즈(Solutia/CP Films)로부터 입수가 가능한 실리콘 코팅된 2 밀(mil) 폴리에스테르 필름 라이너.
텍신(Texin) HM1206	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼 사이언스 엘엘씨(Bayer Material Science LLC)로부터 입수가 가능한 고 모듈러스 열가소성 폴리우레탄.
에스테인(Estane) 58219	미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티리얼즈 인크.(Lubrizol Advanced Materials Inc.)로부터 입수가 가능한 방향족 폴리에테르-기반 열가소성 폴리우레탄.
에스테인 58271	미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티리얼즈 인크.로부터 입수가 가능한 폴리에스테르 열가소성 폴리우레탄.
에스테인 58887	미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티리얼즈 인크.로부터 입수가 가능한 방향족 폴리에테르-기반 열가소성 폴리우레탄.
에스테인® ALR E87A-V	미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티리얼즈 인크.로부터 입수가 가능한 투명한 지방족 열가소성 폴리우레탄.

[0061]

[0062]

프라이밍된 LmPEN 필름 (실시에 6 내지 실시예 20 및 비교예 C3 내지 C9를 위한 기재)의 제조

[0063]

미국 특허 제8,263,731호의 대조예 B에 예시된 바와 같이 90/10 PEN 공중합체를 제조하였다. 이 물질을 수분 제거를 위하여 진공을 인가하면서 이축 압출기를 사용하여 용융 압출하였다. 용융물을 525° F로 가열하고, 압출 다이에 전달하고, 냉각된 드럼 상에서 켄칭(quenching)하였다. 이러한 켄칭된 필름을 235 내지 250° F의 온도에서 기계 방향으로 3.3-1로 연신하고 냉각시켰다. 이러한 기계 방향 연신된 필름을 텐터 기계에 공급하고 - 텐터 기계는 필름 에지를 파지함 -, 필름을 255 내지 300° F로 다시 가열하고, 필름을 횡방향으로 3.7-1 내지 최대 4.1-1로 연신하였다. 이어서, 필름을 동일한 텐터 내에서 450° F에서 8 내지 30초 동안 어닐링 (annealing)하였다. 필름 에지를 트리밍 제거하고, 폴리에틸렌 프리마스크(premask)를 적용한 후, 필름을 롤 형태로 권취하였다.

[0064]

2447.5 g의 메틸 에틸 케톤 (피셔 사이언티픽(Fisher Scientific)) 중에서 52.5 g의 비텔(VITEL) 2200B (미국 위스콘신주 와우와토사 소재의 보스틱 아메리카즈(Bostik Americas))를 혼합하여 균질한 용액을 형성함으로써 프라이머 용액을 제조하였다. 코로나 처리된 50 마이크로미터 두께의 LmPEN 필름에 롤 투 롤 공정(roll to roll process)으로 프라이머 용액을 적용하였는데, 여기서는 프라이머 용액을 계량하여 슬롯 다이를 통해 이동 웹 상에 배치하였다. 계량 펌프 및 질량 유량계의 사용에 의해 두께를 제어하였다. 이어서, 코팅의 휘발성 성분을 3 구역 공기 부상 구역 오븐에서 건조시켰다 (오븐 온도는 모두 175° F로 설정하였다). 이어서, 건조된 코팅을 롤로 권취하였으며, 프라이머 코팅은 두께가 대략 81 나노미터였다.

[0065]

폴리우레탄 반응성 혼합물의 제조 및 코팅 절차

[0066]

촉매를 함유하는 폴리올의 제조 - 저 전단 블레이드를 구비한 표준 혼합기에 200 lb의 K-플렉스 188 및 42 g의 DABCO T-12를 넣었다. 성분들을 70°C에서 4시간 동안 진공 하에서 28 인치의 수은과 혼합하여 수지 중에 용해된 가스를 제거하였다. 생성된 수지를 나중의 사용을 위하여 5 갤런 들통(pail) 내로 넣었다.

[0067]

테스모두르 N3300의 제조 - 저 전단 블레이드를 구비한 표준 혼합기에 200 lb의 테스모두르 N3300을 넣었다. 성분을 140° F에서 4시간 동안 진공 하에서 28 인치의 수은과 혼합하여 수지 중에 용해된 가스를 제거하였다. 생성된 수지를 나중의 사용을 위하여 5 갤런 들통 내로 넣었다.

[0068]

실시에 1 내지 실시예 5 및 비교예 C1 내지 C3의 제조

[0069] 촉매를 함유하는 폴리올 및 테스모두르 N3300을 질량 유량 제어기를 구비한 별개의 펌프 카트에 첨가하였다. 촉매를 함유하는 폴리올을 60℃로 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. 폴리우레탄 반응성 혼합물을 12" 폭 T-50 라이너들 사이에 넣고, 연속 방식으로 약 3 밀 두께의 폴리우레탄 코팅을 생성하도록 갭이 설정된 노치 바(notch bar) 아래에서 필름을 당겼다. 조립체를 핫 플레이트(hot platen) 상에서 승온에서 가열하여 폴리우레탄 필름을 겔화하고, 16시간 동안 70℃ 오븐 내에 넣어두어서 경화시켰다. 시험 전에, 양쪽 라이너를 제거하였다.

[0070] 경화된 폴리우레탄 코팅의 가교결합 밀도는 문헌[*Macromolecules*, Vol. 9, No. 2, pages 206-211 (1976)]에 기재된 방법을 사용하여 계산하였다. 이 모델을 구현하기 위해서는, 화학 작용성에 대한 적분값이 필요하다. 테스모두르 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.

[0071] [표 2]

코팅 조성 및 이론적 가교결합 농도

실시에	촉매를 함유하는 폴리올의 펌프 유량 (g/min)	테스모두르 3300의 펌프 유량 (g/min)	NCO/OH 비	이론적 겔 함량	이론적 가교결합 농도 (mol/kg)
1	32.77	20.74	0.8	96.67%	0.34
2	32.77	22.03	0.85	98.31%	0.42
3	32.77	23.33	0.9	99.32%	0.49
4	32.77	24.62	0.95	99.85%	0.57
5	32.77	25.92	1	100%	0.65
C1	32.77	18.14	0.7	90.70%	0.21
C2	32.77	19.44	0.75	94.22%	0.27
C3	32.77	27.22	1.05	100%	0.61

[0072]

실시에 6 내지 실시예 20 및 비교예 C4 내지 C9의 제조

[0073]

[0074] 촉매를 함유하는 폴리올 및 테스모두르 N3300을 질량 유량 제어기를 구비한 별개의 펌프 카트에 첨가하였다. 촉매를 함유하는 폴리올을 60℃로 가열하여 점도를 낮추었다. 2개의 성분을 펌프 카트로부터 질량 유량 제어기를 통해 케닉스 정적 혼합기 (355 mm 길이; 32개의 요소를 가짐)에, 제어된 화학량론으로 전달하였다. 2-부분 폴리우레탄 반응성 혼합물을 12" COP 라이너와 전술된 프라이밍된 LmPEN 필름 사이에 코팅하였다. 반응성 혼합물을, 연속 방식으로 필름들 사이에 원하는 두께의 폴리우레탄 코팅이 되도록 넣었다. 조립체를 핫 플레이트 상에서 승온에서 가열하여 폴리우레탄 필름을 겔화하고, 16시간 동안 70℃ 오븐 내에 넣어두어서 경화시켰다. 시험 전에, COP 라이너를 제거하였다. 경화된 폴리우레탄 코팅의 가교결합 밀도는 실시예 1 내지 실시예 5에서와 같이 계산하였다.

[0075] [표 3]

다양한 두께 및 가교결합 농도를 갖는 보호 필름

실시예	축매를 함유하는 폴리올의 펌프 유량 (g/min)	데스모두르 3300의 펌프 유량 (g/min)	NCO/OH	이론적 가교결합 밀도 (mol/kg)	두께 (um)
6	32.8	26	1	0.65	155
7	32.8	24.7	0.95	0.57	155
8	32.8	25.2	0.9	0.49	156
9	32.8	22.05	0.85	0.42	154
10	32.8	20.73	0.8	0.34	153
11	32.8	20.73	0.8	0.34	181
12	32.8	22.05	0.85	0.42	186
13	32.8	25.2	0.9	0.49	185
14	32.8	24.7	0.95	0.57	185
15	32.8	26	1	0.65	186
16	32.8	26	1	0.65	218
17	32.8	24.7	0.95	0.57	218
18	32.8	25.2	0.9	0.49	212
19	32.8	22.05	0.85	0.42	213
20	32.8	20.73	0.8	0.34	212
C4	32.8	19.43	0.75	0.27	154
C5	32.8	18.03	0.7	0.21	156
C6	32.8	18.03	0.7	0.21	184
C7	32.8	19.43	0.75	0.27	183
C8	32.8	19.43	0.75	0.27	213
C9	32.8	18.03	0.7	0.21	211
C10	19.33	16.05	1.05	0.61	120

[0076]

[0077] 비교예 C11 내지 C16의 제조

[0078]

제조 권장 압출 온도 및 다이 온도 프로파일을 사용하여 라이스트리츠 ZSE 18 HPe 18 mm 이축 압출기 및 단일 층 다이 상에서 열가소성 폴리우레탄 (TPU)을 압출하였다. 에스테인 TPU는 루브리졸로부터 구매가능하고, 텍신 TPU는 바이엘 머티리얼 사이언스 엘엘씨로부터 구매가능하다. 압출기 조건은 표 4에 나타나 있다. 단일 층 다이 및 피드블록(feedblock) 조건이 표 5에 있다.

[0079] [표 4]

압출기 조건

비교예	소재	각각의 구역의 온도 (°F)										% 도형률	8/0 용융 압력 (psi)	압출기 속도 (rpm)	진공	공급기 1 내지 3 lb/hr	기어 펄스 (rpm)	기어 펄스 받출 압력 (Psi)
		구역 1	구역 2	구역 3	구역 4	구역 5	구역 6	구역 7	구역 9 8-0	구역 11 기어 펄스								
C11	에스테인 195	300	360	400	400	400	400	400	400	400	400	62	427	150	N/A	6	34.8	8
C12	에스테인 58217	300	320	340	350	350	350	350	350	350	350	51	75	150	N/A	6	34.8	255
C13	에스테인 58271	300	340	360	380	390	400	400	400	400	400	66	60	150	N/A	6	34.8	168
C14	에스테인 58887	300	360	390	400	410	420	430	430	430	430	74	943	150	N/A	6	34.6	39
C15	에스테인 58219	300	360	390	400	410	420	430	430	430	430	66	1150	150	N/A	6	34.6	100
C16	텍신 HM-1206	350	430	450	460	470	470	470	470	470	470	70	240	150	N/A	6	34.6	650

[0080]

[0081] [표 5]

다이 및 피드블록 조건

비교예	다이 온도 (°F)	캐스팅 휠 온도 (°F)	캐스팅 휠 (fpm)	총 두께 (um)	피닝 전압(Pinning Voltage) (V)
C11	400	60	3.5	513.5	11.8
C12	350	60	3.5	403	11.8
C13	400	60	3.5	310	11.8
C14	430	60	3.5	516.5	11.8
C15	430	60	3.5	548.4	11.8
C16	460	60	3.5	513.5	11.8

[0082]

[0083] 폴리우레탄 코팅 특성화

[0084] 유리 전이 온도

[0085] 가교결합 밀도의 함수로서의 폴리우레탄 코팅의 유리 전이 온도를 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) 모델 Q2000 시차 주사 열량측정계를 사용하여 특성화하였다. 2°C/min의 가열 속도로 스캔을 실시하였다. 빈 샘플 팬을 참조로서 사용하였다. 결과가 하기 표 4에 나타나 있다. C3의 경우, 프라이밍된 LmPEN의 조각을 참조 팬 내에 넣었다. 유리 전이의 개시 및 중간점을 ASTM E1356-08 (2014)에 따라 결정하였다.

[0086] 동적 기계 분석 시험 방법

[0087] 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 C1, C2, 및 C3으로부터의 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 6 mm 내지 9 mm였다. 이어서, 샘플을 2°C/min의 속도로 -20°C로부터 200°C까지의 온도 램프(ramp) 전체에 걸쳐 0.2% 변형률 및 1 Hz의 진동으로 시험하였다. Tan 델타 신호가 최대에 도달하였을 때의 온도를 피크 Tan 델타 온도로 기록하였다.

[0088] [표 6]

코팅 단독에 대한 열적, 기계적, 및 광학 특성

실시예	DSC 에 의한 2 차 스캔 유리 전이		동적 기계 분석		
	개시 (°C)	중간점(I) (°C)	0 °C 에서의 저장 모듈러스 (GPa)	피크 Tan 델타	피크 Tan 델타에서의 온도 (°C)
1	12.83	19.06	1.47	1.79	39.4
2	17.22	22.47	1.47	1.66	43.9
3	20.67	26.16	1.4	1.68	47.5
4	25.94	29.29	1.43	1.61	49.8
5	26.61	31.16	1.54	1.46	47.5
C1	6.01	11.56	1.15	1.91	32.5
C2	8.97	13.09	1.52	1.8	35.7
C3	30.26	35.50	0.93	1.57	51.5

[0089]

투과율, 탁도, 및 투명도

[0090]

제조된 실시예들의 광학 특성을 헤이즈가드 기기를 사용하여 측정하였다. 광 투과율, 투명도 및 탁도는 가드너 헤이즈-가드 플러스 모델 4725 (미국 메릴랜드주 콜롬비아 소재의 비와이케이-가드너로부터 입수가능함)를 사용하여 ASTM D1003-00에 따라 측정하였다. 표 7에서의 각각의 결과는 주어진 샘플에 대한 3회 측정의 평균이다.

[0091]

[0092]

황변 지수 또는 b*

[0093]

D65 광원을 사용하여 b*를 측정함으로써 황변도를 평가하였다. 코니카 미놀타(Konica Minolta) 분광광도계 모델 CM3700d 상에서 투과율에 대하여 측정을 실시하였다.

[0094] [표 7]

광학 특성

실시예	투과율	탁도 (%)	투명도 (%)	b*
6	93.6	0.14	100.0	0.97
7	90.9	0.27	100.0	0.93
8	90.9	0.29	99.9	0.91
9	90.9	0.28	100.0	0.91
10	91.0	0.25	100.0	0.94
11	91.0	0.23	99.5	0.94
12	91.0	0.27	99.7	0.91
13	90.7	0.34	99.8	0.92
14	90.9	0.24	99.7	0.92
15	90.7	0.26	99.7	0.96
16	90.6	0.25	100.0	0.96
17	90.8	0.20	99.9	0.92
18	90.7	0.30	100.0	0.96
19	90.9	0.23	100.0	0.92
20	90.9	0.22	100.0	1.07
C4	90.9	0.25	100.0	1.05
C5	91.0	0.21	100.0	1.02
C6	90.8	0.25	99.6	1.05
C7	91.1	0.27	98.7	1.03
C8	91.0	0.21	100.0	1.03
C9	91.1	0.20	100.0	1.01
C10	91.1	0.28	100	0.92
C11	90.8	5.6	92.7	0.02
C12	92.6	1.7	93.6	2.4
C13	92.6	12.2	89.9	1.08
C14	92.3	4.7	88.1	0.76
C15	92.6	9.4	85.8	1.37
C16	90.8	5.6	92.7	0.02

[0095]

[0096] 정적 접합 회복률

[0097]

보호 필름의 2.125" × 4.0" 샘플을 포스트들 사이의 간격이 1 cm인 시험 튜브 랙 내에 넣음으로써, 5 mm의 유효 굽힘 반경을 생성하였다. 샘플을 60°C 온도 93% 상대 습도 제어된 챔버 내에 24시간 동안 넣어두고, 이어서 랙으로부터 꺼내고 24시간 동안 수직 위치로 매달아 두었다. 이어서, 보호 필름 샘플이 퍼진 각도를 편평한 평면에 대해 기록하였다. 180도는 샘플이 완전히 접힌 상태로 유지되었음을 의미한다. 0도는 샘플이 편평한 필름으로 다시 완전히 퍼졌음을 의미한다. 결과가 표 8에 나타나 있다. 열가소성 폴리우레탄 (비교예 C11 내지 C16)은 퍼지지 않음을 알 수 있다. 가교결합 폴리우레탄 코팅을 갖는 모든 샘플은 50 내지 70도의 각도로 퍼졌다.

[0098] [표 8]

정적 접합 회복률

실시예	정적 접합 회복률
6	70
7	70
8	60
9	60
11	55
12	55
13	55
14	55
15	65
16	65
17	65
18	65
19	65
20	65
C4	55
C8	50
C10	60
C11	180
C12	130
C13	100
C14	140
C15	150
C16	180

[0099]

[0100] 맨드릴 굽힘 시험

[0101] ASTM 방법 D522/522M-13 "부착된 유기 코팅의 맨드릴 굽힘 시험(Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings)", 시험 방법 B, 원통형 맨드릴 시험(Cylindrical Mandrel Test)의 변형된 버전을 사용하여 보호 필름의 굽힘 특성을 시험하였다. ASTM 방법에 명시된 바와 같이 90도로 굽히는 대신에, 모든 샘플을 맨드릴 주위에 180도로 둘러싸고, 이어서 손상에 대하여 평가하였다. 모든 샘플을 외부 반경 상의 코팅(들)에 대하여 시험하였다 (즉, 코팅은 장력 상태에 있다). 균열이 관찰되지 않은 최소 원통 크기를 최소 굽힘 반경으로서 기록하였다 (합격/실패 기준). 샘플을 시험 시작 전에 21 ± 2°C 및 50 ± 5% 상대 습도에서 적어도 24시간 동안 사전-컨디셔닝하였다. 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0102] 동적 접합 시험

[0103] 다수회의 접합 사건에 대한 보호 필름의 내구성을 동적 접합 시험기를 사용하여 평가하였다. 동적 접합 시험기는 2개의 동일평면 플레이트를 가지며, 이들 플레이트 중 하나는 고정되어 있고, 다른 플레이트는 회전하여 서로 중첩 및 대면하게 된다. 폐쇄될 때의 플레이트들 사이의 갭을 대략 6 mm로 설정하였으며, 그럼으로써 굽힘 반경이 대략 3 mm가 되게 하였다. 각각의 샘플의 7" × 1.75" 조각을 회전 절단기를 사용하여 절단하고 라이너를 제거하였다. 샘플을 코팅 면을 위로 하여 (코팅이 압축 상태에 있도록) 양면 스카치(Scotch) 영구 테이프를 사용하여 접합 플레이트에 부착하였다. 접합축의 어느 쪽 면 상에도, 필름이 구속되지 않는 대략 6 mm 폭의 자

유 구역이 존재하도록 테이프를 플레이트에 적용하였다. 접힘 속도는 대략 20회 접힘횟수/분으로 설정하였으며, 시험은 200,000회 사이클 동안 실시하였다. 코팅 균열, 탈층 또는 탁도와 같은 파괴의 증거를 위하여 매 10,000 내지 25,000회 사이클마다 샘플을 시각적으로 검사하였다. 결과가 표 9에 나타나 있다. 동적 접힘 파괴 횟수는 각각의 실시예에 대하여 가능한 3회의 샘플 시험으로부터의 횟수이다.

[0104] [표 9]

가요성 및 동적 접힘 성능

실시예	맨드릴 굵힘 (mm)	정적 접힘 회복률	동적 접힘 3 mm 반경		
			1 내지 100K 회 사이클의 파괴 횟수	100K 회 내지 200K 회 사이클의 파괴 횟수	1 내지 200K 회 사이클의 총 파괴 횟수
6	3	70	1	2	3/3
7	3	70	2	0	2/3
8	2	60			
9	2	60	0	0	0/3
11	2	55	0	0	0/3
12	3	55	0	1	1/3
13	3	55	1	1	2/3
14	4	55	3	-	3/3
15	4	65	3	-	3/3
16	5	65	3	-	3/3
17	5	65	3	-	3/3
18	4	65	0	1	1/3
19	2	65	0	0	0/3
20	2	65	0	0	0/3
C4	2	55	0	0	0/3
C8	2	50	0	0	0/3
C10	3	60	0	2	2/3

[0105]

[0106] 내스크래치성 시험

[0107] 코팅된 기재의 내스크래치성을 1 mm 직경, 100Cr6 스테인리스 강 볼 팁이 장착된 레베테스트 RST 계장 스크래치 시험기(Revetest RST instrumented scratch tester) (미국 소재의 안톤파(Anton Paar))를 사용하여 특성화하였다. 각각의 실시예를 유리 슬라이드에 클램핑하고, 이어서 일련의 8 mm 길이 스크래치를 일정한 수직 하중 및 60 mm/min의 속도로 샘플에 만들었다. 이어서, 샘플을 21 ± 2°C 및 50 ± 5% 상대 습도에서 회복되도록 치위 두었다. 24시간의 회복 후에 육안으로 가시적이지 않은 최고 수직 하중 함몰(dent)을 임계 수직 하중 (N)으로 기록하였으며, 이는 표 10에 기재되어 있다.

[0108] 1 mm 직경의 탄화 텅스텐 팁을 장착한 에리치센(Erichsen) 펜, 모델 318 S (미국 오하이오주 애크런 소재의 티.제이. 벨(T.J. Bell))를 사용하여 스크래치 회복 속도를 추가로 특성화하였다. 스프링을 조정하여 9 N의 법선력을 설정하고, 이어서 대략 10 mm/s의 속도로 샘플을 가로질러 펜을 스트로킹하였다. 이어서, 샘플을 처음 1시간 동안에는 매 10분마다, 그리고 그 후에는 더 긴 간격으로 검사하여 스크래치가 육안으로 가시적이지 않게 될 때까지 걸린 대략적인 시간을 결정하였으며, 이는 표 10에 기록되어 있다.

[0109] [표 10]

내스크래치성 및 스크래치 회복 속도.

실시예	임계 하중 (N)	9 N 스크래치로부터 회복까지 걸린 시간
6	10	24 시간
7	11	24 시간
8	10.5	50 분
9	10	20 분
10	11	20 분
11	10	10 분 미만
12	13.5	10 분
13	12	18 시간
14	13.5	18 시간
15	13.5	18 시간
16	19.5	18 시간
17	13.5	23 시간
18	13	20 분
19	13.5	10 분 미만
20	13.5	10 분 미만
C4	9	10 분 미만
C5	8	회복되지 않았음
C6	8	회복되지 않았음
C7	10	> 10 분
C8	10	> 10 분
C9	6	회복되지 않았음

[0110]

[0111]

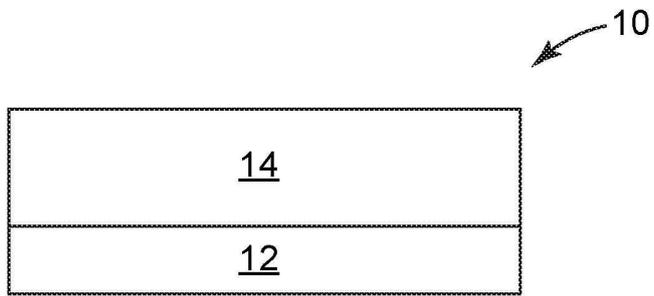
이로써, 보호 디스플레이 필름의 실시 형태가 개시되어 있다.

[0112]

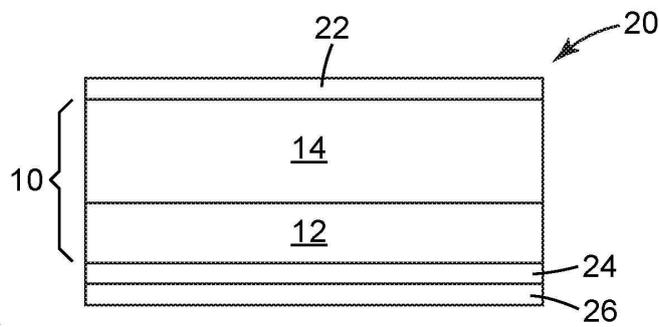
본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌 및 간행물은, 그것들이 본 발명과 직접적으로 모순될 수 있는 경우를 제외하고는, 명백히 본 발명에 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 특정 실시 형태가 본 명세서에 예시 및 기술되어 있지만, 당업자는 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고서 다양한 대안 및/또는 등가의 구현예가 도시 및 기술된 특정 실시 형태를 대신할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 본 출원은 본 명세서에 논의된 특정 실시 형태의 임의의 개조 또는 변형을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명은 오직 청구범위 및 이의 등가물에 의해서만 제한되는 것으로 의도된다. 개시된 실시 형태는 제한이 아닌 예시의 목적을 위해 제공된다.

도면

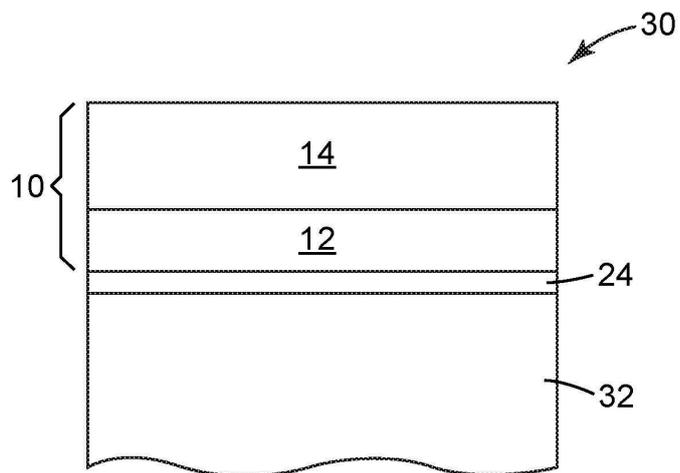
도면1



도면2



도면3



도면4

