

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 8 월 11 일 (11.08.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/126103 A1

- (51) 국제특허분류:
C09D 175/02 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001187
- (22) 국제출원일: 2016 년 2 월 3 일 (03.02.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0016887 2015 년 2 월 3 일 (03.02.2015) KR
10-2016-0013073 2016 년 2 월 2 일 (02.02.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김영석 (KIM, Young Suk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이한나 (LEE, Han Na); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeong Rae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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 제 21 조(3))



WO 2016/126103 A1

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING COATING LAYER HAVING SELF-HEALING CHARACTERISTICS, COATING LAYER, AND COATING FILM

(54) 발명의 명칭: 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물, 코팅층 및 코팅 필름

(57) Abstract: The present invention relates to: a composition for forming a coating layer having self-healing characteristics, containing a photoinitiator, an organic solvent, and a reversible covalent bond compound comprising a (thio)urea functional group comprising one or more sterically hindered (thio)urea bonds and a (meth)acrylate-based or vinyl-based functional group bound to the (thio)urea functional group; a coating film prepared from the composition; a coating film comprising the coating film; and an electric home appliance and a display device comprising the coating film.

(57) 요약서: 본 발명은, 입체 장애 (티오)우레아 결합을 1 이상 포함한 (티오)우레아 작용기와 상기 (티오)우레아 작용기에 결합된 (메트)아크릴레이트계 또는 비닐계 작용기를 함유하는 가역성 공유 결합 화합물; 광개시제; 및 유기 용매;를 포함하는 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물과 상기 조성물로부터 제조된 코팅 필름, 상기 코팅 필름을 포함한 코팅 필름, 상기 코팅 필름을 포함한 가전 제품 및 디스플레이 소자에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물, 코팅층 및 코팅 필름

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 2월 3일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0016887 호 및 2016년 2월 2일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0013073 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물, 코팅층 및 코팅 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 여러 가지 가전제품 또는 디스플레이 소자 등의 외장에 적용되어, 우수한 자기 복원 특성과 함께 보다 향상된 기계적 물성을 나타내는 적층 필름의 제공을 가능케 하는 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물, 코팅층 및 코팅 필름에 관한 것이다.

15 【배경기술】

외부로부터의 기계적, 물리적, 화학적 영향에 따른 제품의 손상을 보호하기 위하여 다양한 코팅층 또는 코팅 필름이 휴대 전화 등의 전기 전자 기기, 전자 재료 부품, 가전 제품, 자동차 내외장, 플라스틱 성형품의 표면에 적용되고 있다. 그런데, 제품 코팅 표면의 긁힘이나 외부 충격에
20 균열은 제품의 외관 특성, 주요 성능 및 수명을 저하시키게 되므로, 제품 표면을 보호하여 장기적인 제품의 품질 유지를 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다.

특히, 자기 복원 특성(SELF-HEALING)을 갖는 코팅 소재에 대한 연구 및 관심이 최근 들어 급격히 증가하고 있다. 상기 자기 복원 특성이라 함은
25 코팅층에 외부의 물리적 힘이나 자극이 가해짐에 따라, 상기 코팅층 상에 스크래치가 발생하는 등 손상이 생겼을 때, 이러한 스크래치 등의 손상이 자체적으로 서서히 치유되거나, 감소되는 특성을 지칭한다. 이러한 자기 복원 특성을 나타내는 코팅 소재나, 자기 복원 특성의 메커니즘은 다양하게 알려져 있지만, 가장 일반적으로는 탄성을 나타내는 코팅 소재를 사용하는
30 방식이 널리 알려져 있다. 즉, 이러한 코팅 소재를 사용하면, 코팅층 상에

스크래치 등의 물리적 손상이 가해지더라도, 이러한 코팅 소재 자체가 갖는 탄성으로 인해 손상 부위가 서서히 매워져 상술한 자기 복원 특성을 나타낼 수 있다.

그런데, 이러한 자기 복원 특성을 나타내는 기존의 코팅층의 경우, 주로 탄성 소재가 포함됨에 따라, 경도, 내마모성 또는 도막 강도 등 코팅층의 기계적 물성이 충분치 못하게 되는 단점이 있었다. 특히, 냉장고나 세탁기 등 각종 가전 제품의 외관에 자기 복원 특성을 나타내는 코팅층을 적용하고자 할 경우, 상기 코팅층의 기계적 물성이 높은 수준으로 요구되지만, 기존의 자기 복원 특성을 갖는 코팅층은 이러한 높은 기계적 물성을 충족하지 못하는 경우가 대부분이었다. 이로 인해, 상기 기존의 코팅층에 강한 외부 자극이 가해질 경우, 코팅층 자체가 영구 손상되고 자기 복원 특성 조차 잃게 되는 경우가 다수 발생하였다.

이러한 종래 기술의 문제점으로 인해, 우수한 자기 복원 특성과 함께 보다 향상된 기계적 물성을 나타내는 코팅층 또는 적층 필름의 제공을 가능케 하는 기술의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

국제특허공개 WO2014-144539 (공개일: 2014.09.18)

【발명의 내용】

20 【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 여러 가지 가전제품 또는 디스플레이 소자 등의 외장에 적용되어, 우수한 자기 복원 특성과 함께 보다 향상된 기계적 물성을 나타내는 적층 필름의 제공을 가능케 하는 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

25 본 발명은 또한, 상기 코팅층 형성용 조성물을 사용하여 형성되는 자기 복원 특성을 갖는 코팅층과, 이를 포함한 코팅 필름을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 입체 장애 (티오)우레아 결합을 1이상 포함한 (티오)우레아 작용기와 상기 (티오)우레아 작용기에 결합된 30 (메트)아크릴레이트계 또는 비닐계 작용기를 함유하는 가역성 공유 결합

화합물; 광개시제; 및 유기 용매;를 포함하는 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물이 제공된다.

본 명세서에서, (티오)우레아 결합은 우레아 결합 및 티오우레아(thio urea) 결합을 모두 포함하는 의미이다. 또한, (메트)아크릴레이트는
5 아크릴레이트 및 (메타)크릴레이트를 모두 포함하는 의미이다.

상기 (티오)우레아 작용기를 함유한 가역성 공유 결합 화합물을 포함한 코팅층 형성용 조성물을 사용하면, 최종 제조되는 코팅층의 가교 구조 내에 상기 입체 장애 (티오)우레아 결합을 도입할 수 있다. 이러한 상기 입체 장애 (티오)우레아 결합이 최종 제조되는 코팅층의 가교 구조 내에
10 도입됨에 따라서, 코팅층에 외력 작용 시 상대적으로 결합 강도가 낮은 입체 장애 (티오)우레아 결합 중 입체 장애 특성을 갖는 질소 부분에서 결합이 우선적으로 끊어졌다가 시간 경과 후 재결합 됨에 따라 초기 물성을 회복하거나, 회복 과정에서 전체적으로 결합 구조가 재배열되어 결합 강도가 보다 증가하기도 한다. 뿐만 아니라, 상기 가역적 공유 결합에 의해
15 추가적인 응력(stress) 흡수가 가능하여 동일한 표면 경도를 갖는 다른 코팅층에 비하여 향상된 내충격성을 나타낼 수 있다.

이에 따라, 상기 코팅층 형성용 조성물을 사용하면 자기 복원 특성을 가지며 높은 내크랙성, 내굴곡성 및 내충격성 등을 갖는 고경도 코팅층을 제공할 수 있다.

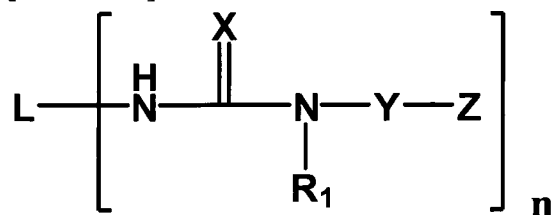
또한, 상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물로부터 제공되는 코팅 필름은 높은 경도와 함께 유연성을 확보하여 디스플레이 장치 등에 적용하여 향상된 성능을 구현할 수 있다.

또한, 상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물로부터 제공되는 코팅 필름은 절단 후 다시 절단면을 밀착하였을 때 가교 구조가
25 재결합되면서 절단면이 접합되는 회복 특성을 보일 수 있다.

상기 입체 장애 (티오)우레아 결합은 적어도 하나의 질소에 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서
30 선택된 벌키(bulky)작용기가 치환될 수 있다.

상기 가역성 공유 결합 화합물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[화학식 1]



5 상기 화학식 1에서,

L은 지방족, 지환족 또는 방향족에서 유래한 n개의 작용기이고,

상기 n은 상기 L이 치환된 개수로 1 내지 20의 정수이고,

X는 산소 또는 황이고,

Y는 직접 결합, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기,

10 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐렌기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

Z는 (메트)아크릴레이트기 또는 비닐기이고,

R₁은 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 2 내지

30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬기,
15 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 벌키(bulky)작용기이다.

또한, 상기 화학식 1에서, 상기 L은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케인, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케인, 또는 탄소수 6 내지 20의 아렌으로부터 유래한 2개 내지 10개의 작용기일 수 있다.

20 한편, 상기 입체 장애 (티오)우레아 결합을 1이상 포함한 (티오)우레아 작용기와 상기 (티오)우레아 작용기에 결합된 (메트)아크릴레이트계 또는 비닐계 작용기를 함유하는 가역성 공유 결합 화합물의 합성 방법이 크게 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, (bulky alkylamino)alkyl (meth)acrylate와 다양한 구조의 다가 이소시아네이트계 화합물[poly(NCO)]를 반응시킴으로써
25 다양한 물성을 갖는 가역성 공유 결합 화합물을 합성할 수 있다.

상기 다가 이소시아네이트계 화합물은 디이소시아네이트 화합물의 올리고머, 디이소시아네이트 화합물의 폴리머, 디이소시아네이트 화합물의

고리형 다량체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 이소시아누레이트 (Hexamethylene diisocyanate isocyanurate), 이소포론 디이소시아네이트 이소시아누레이트 (Isophorone diisocyanate isocyanurate), 톨루엔 2,6-디이소시아네이트 이소시아누레이트, 트리아이소시아네이트 화합물 및 이들의
 5 이성질체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 될 수 있고, 이외에도 다양한 3관능 이상의 다가 이소시아네이트 화합물을 사용하여 상술한 바인더를 형성할 수 있다.

상기 다가 이소시아네이트계 화합물의 구체적인 예 중에서, 디이소시아네이트 화합물의 올리고머, 폴리머, 고리형 다량체 또는
 10 이소시아누레이트는 통상적인 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 화합물로부터 형성될 수 있으며, 상용화된 디이소시아네이트 화합물의 올리고머 등(예를 들어, HDI의 트라이머인 애경화학의 DN980S 등)을 입수하여 사용할 수도 있다. 이러한 디이소시아네이트 화합물의 보다 구체적인 예로는, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌
 15 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산, 2,4-헥사히드로톨루엔
 20 디이소시아네이트, 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 헥사히드로-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 헥사히드로-1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 퍼히드로-2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 퍼히드로-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-스틸벤
 25 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트(TODI), 톨루엔 2,4-디이소시아네이트, 톨루엔 2,6-디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트(MDI), 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 등을 들 수 있다.

상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물은 (메트)아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 다관능
 30 (메트)아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의

화합물을 더 포함할 수 있다.

상기 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물은 다관능 우레탄 아크릴레이트, 9-에틸렌글리콜 디아크릴레이트(9-EGDA), 비스페놀 A 에폭시 아크릴레이트, 폴리에테르 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨
5 트라이/테트라아크릴레이트 (pentaerythritol tri/tetraacrylate; PETA), 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexa-acrylate, DPHA), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane triacrylate; TMPTA) 및 헥사메틸렌 디아크릴레이트 (hexamethylene diacrylate; HDDA)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

10 상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물에서, 상기 가역성 공유 결합 화합물과 (메트)아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물의 총 중량 대비 상기 가역성 공유 결합 화합물의 중량 비율이 약 5 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 20 내지 약 95 중량%, 또는 약 25 내지
15 약 95 중량%, 또는 약 50 내지 약 95 중량%일 수 있다. 상기 가역성 공유 결합 화합물의 중량 비율이 상술한 범위일 때, 코팅층이 충분한 자기 복원 특성을 나타낼 수 있다.

상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물은 폴리우레탄, 우레탄 (메트)아크릴레이트 수지 및 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 수지로
20 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 수지를 더 포함할 수 있다.

상기 광개시제는 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물 및 옥심계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물은 무기 필러를 더
25 포함할 수 있다.

상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물은 상술한 각 성분 외에도, 이들 성분을 용해 또는 분산시키기 위한 계면 활성제, 레벨링제 및 분산 안정제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

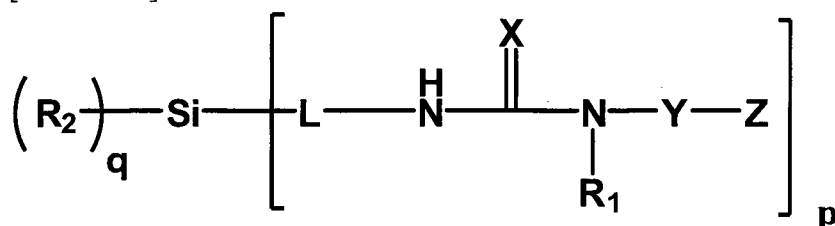
상기 유기 용매로는 코팅 조성물에 사용 가능한 것으로 당업계에 알려진 것이면 별 다른 제한 없이 사용 가능하다. 예를 들어, 메틸 아이소부틸 케톤 (methyl isobutyl ketone), 메틸 에틸 케톤 (methyl ethyl ketone), 다이메틸 케톤 (dimethyl ketone) 등의 케톤계 유기 용매; 아이소프로필 알콜 (isopropyl alcohol), 아이소부틸 알콜 (isobutyl alcohol) 또는 노르말 부틸 알콜 (normal butyl alcohol) 등의 알코올 유기 용매; 에틸 아세테이트 (ethyl acetate) 또는 노르말 부틸 아세테이트 (normal butyl acetate) 등의 아세테이트 유기용매; 에틸 셀루솔브 (ethyl cellusolve) 또는 부틸 셀루솔브 (butyl cellusolve) 등의 셀루솔브 유기 용매 등을 사용할 수 있으나, 상기 유기 용매가 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물은 (메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 결합된 무기 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 무기 화합물 또한 가역성 공유 결합이 가능하며, 상기 무기 화합물을 더 포함함에 따라, 코팅층의 경도나 굴곡성, 내충격성과 같은 특성이 더욱 향상될 수 있다.

상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 결합된 무기 화합물은 (메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 말단에 결합된 실리콘계 화합물을 포함할 수 있다.

상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 결합된 무기 화합물은 하기 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X는 산소 또는 황이고,

L 및 Y는 각각 직접 결합, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐렌기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

5 Z는 (메트)아크릴레이트기 또는 비닐기이고,

R₁은 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 벌키(bulky)작용기이고,

10 R₂은 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기이고,

p는 1 내지 4의 정수이고, p+q는 4이다.

상기 화학식 2의 화합물은, 예를 들어 (bulky alkylamino)alkyl (meth)acrylate와, 이소시아네이트 관능기를 갖는 알콕시 실란 화합물을
15 반응시킴으로써 수득될 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 화학식 2의 화합물은 실리카 재료의 표면과 반응하여 실리카 재료를 개질하는 것이 가능하다.

한편, 본 명세서에서는, 상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물의 경화물을 포함하는 코팅 필름이 제공된다.

20 상기 코팅 필름의 구체적인 제조 방법이 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물을 기재 상에 도포한 이후 광경화하여 상기 코팅 필름을 제조할 수 있다.

상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물을 수지 기재층 상에 도포하는 단계에서는, 예를 들어, Meyer bar 코팅법, applicator 코팅법, roll
25 코팅법 등의 통상적인 코팅 방법을 별다른 제한 없이 모두 사용하여 수지 기재층 상에 조성물을 도포할 수 있다. 그리고 나서, 약 20 내지 약 80℃의 온도에서, 약 1 내지 약 30분간 건조하여 상기 조성물에 포함된 유기 용매를 실질적으로 모두 제거할 수 있다.

그리고, 이후의 UV 경화 단계에서는, 약 50 내지 약 2,000 mJ/cm²의
30 광량으로 UV(예를 들어, 약 200 내지 400nm의 파장을 갖는 자외선)를

조사하여, 상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물을 UV
경화시킬 수 있으며, 이에 따라 다른 구현예에 의한 자기 복원 특성을 갖는
코팅층을 형성할 수 있다.

또한, 본 명세서에서는, (메트)아크릴레이트계 또는 비닐계 주쇄가
5 입체 장애 (티오)우레아 결합을 1이상 포함한 (티오)우레아 작용기를 매개로
가교 결합을 형성하는 고분자 수지를 포함하는, 코팅 필름이 제공된다.

상기 고분자 수지는 폴리우레탄, 우레탄 (메트)아크릴레이트 수지 및
히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 수지를 더 포함할 수 있다.

상기 코팅 필름은 상기 고분자 수지에 분산된 무기 필러를 더 포함할
10 수 있다.

상기 코팅 필름은 상기 고분자 수지에 분산된, (메트)아크릴레이트계
작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아
작용기를 매개로 결합된 무기 화합물을 더 포함할 수 있다.

한편, 본 명세서에서는, 고분자 수지 기재; 및 상기 고분자 수지
15 기재의 일면에 형성되고, 상술한 코팅 필름을 포함한 코팅층;을 포함하는
코팅 필름이 제공될 수 있다.

또한, 본 명세서에서는, 상기 코팅 필름이 부착되어 있는 가전제품이
제공될 수 있다.

또한, 본 명세서에서는, 상기 코팅 필름이 외장에 부착되어 있는
20 디스플레이 소자가 제공될 수 있다.

상기 코팅 필름은 냉장고나 세탁기 등 각종 가전 제품 또는 가식
성형품의 외관에 부착되어 적용되거나, 디스플레이 소자의 외장에 부착되어
적용될 수 있고, 핸드폰 디스플레이 소자의 화면 보호를 위한 외장재(예를
들어, 백커버) 또는 각종 제품의 외관 성형 분야에 바람직하게 적용될 수
25 있고, 이로서 외부의 자극에 의해 스크래치 등 손상이 발생하더라도
자체적으로 복원하는 우수한 자기 복원 특성을 나타내는 한편, 우수한
기계적 물성을 나타내어 상기 각종 가전 제품, 디스플레이 소자 또는
성형품의 외장을 적절히 보호하는 역할을 할 수 있다.

【발명의 효과】

30 본 발명에 따르면, 여러 가지 가전제품 또는 디스플레이 소자 등의

외장에 적용되어, 우수한 자기 복원 특성과 함께 보다 향상된 기계적 물성을 나타내는 코팅 필름의 제공을 가능케 하는 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물, 상기 조성물로부터 제조된 코팅 필름, 상기 코팅 필름을 포함한 코팅 필름, 상기 코팅 필름을 포함한 가전 제품 및 디스플레이 소자가 제공될 수 있다.

상기 코팅층 형성용 조성물을 사용하면 자기 복원 특성을 가지며 높은 내크랙성, 내굴곡성 및 내충격성 등을 갖는 고경도 코팅층을 제공할 수 있다. 또한, 상기 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물로부터 제공되는 코팅 필름은 높은 경도와 함께 유연성을 확보하여 플렉서블 디스플레이 장치 등에 적용하여 향상된 성능을 구현할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[제조예: 가역성 공유 결합 화합물의 제조]

제조예 1

메틸에틸케톤 25g과 우레탄계 이소시아네이트인 Duranate E402-90T (Asahi Kasei) 59.23g을 혼합 후 교반하여 균질한 상태로 만들었다. 상기 균질 용액을 교반함과 동시에, tert-butylaminoethyl methacrylate (TBAEMA) 21.69g을 한 방울씩 첨가하였다. 첨가 완료 후 상온에서 1일 간 추가 교반하였으며, IR 분광 상에서 이소시아네이트 피크(wavenumber $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$)가 소멸되는 것을 확인하였다.

제조예 2

메틸에틸케톤 25g과 헥사메틸렌다이소시아네이트/이소포론다이소시아네이트계 이소시아네이트인 Duranate MHG-80B (Asahi Kasei) 48.45g을 혼합 후 교반하여 균질한 상태로 만들었다. 상기 균질 용액을 교반함과 동시에, TBAEMA 36.24g을 한 방울씩

첨가하였다. 첨가 완료 후 상온에서 1일 간 추가 교반하였으며, IR 분광 상에서 이소시아네이트 피크 (wavenumber $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$)가 소멸되는 것을 확인하였다.

5 제조예 3

KBE-9007 (3-isocyanatopropyltriethoxysilane, Shin-Etsu) 57.18g을 교반함과 동시에 TBAEMA 42.82g을 한 방울씩 첨가하였다. 상온에서 1일 간 추가 교반하였으며, IR 분광 상에서 이소시아네이트 피크 (wavenumber $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$)가 소멸되는 것을 확인하였다. 상기 제조 용액 1.48g을 실리카 입자 분산액
10 IPA-ST (Nissan Chemical) 98.52g에 첨가하여 3일간 교반하였다.

비교 제조예 1

메틸에틸케톤 25g과 우레탄계 이소시아네이트인 Duranate E402-90T (Asahi Kasei) 64.79g, hydroxyethylmethacrylate (HEMA) 16.67g을 혼합 후
15 교반하여 균질한 상태로 만들었다. 상기 균질 용액에 디부틸틴디라우레이트 용액 (메틸에틸케톤 용매, 1 중량%) 0.02g을 첨가 후 상온에서 1일 간 추가 교반하였으며 IR 분광 상에서 이소시아네이트 피크 (wavenumber $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$)가 소멸되는 것을 확인하였다.

20 비교 제조예 2

메틸에틸케톤 25g과 알로파네이트
헥사메틸렌다이소시아네이트/이소포론다이소시아네이트계 이소시아네이트인 Duranate MHG-80B (Asahi Kasei) 59.65g, HEMA 27.26g을 혼합 후 교반하여
균질한 상태로 만들었다. 상기 균질 용액에 디부틸틴디라우레이트 용액
25 (메틸에틸케톤 용매, 1 중량%) 0.03g을 첨가 후 상온에서 1일 간 추가 교반하였으며, IR 분광 상에서 이소시아네이트 피크 (wavenumber $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$)가 소멸되는 것을 확인하였다.

비교 제조예 3

30 KBE-9007 (3-isocyanatopropyltriethoxysilane, Shin-Etsu) 63.62g과 HEMA

33.47g을 혼합 후 교반하였다. 상기 용액에 디부틸틴디라우레이트 용액 (메틸에틸케톤 용매, 1 중량%) 0.03g을 첨가 후 상온에서 1일 간 추가 교반하였으며, IR 분광 상에서 이소시아네이트 피크 (wavenumber $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$)가 소멸되는 것을 확인하였다. 상기 제조 용액 1.48g을 실리카 입자 분산액
 5 IPA-ST (Nissan Chemical) 98.52g에 첨가하여 3일간 교반하였다.

[실시예: 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물 및 자기 복원 특성을 갖는 코팅 필름의 제조]

10 실시예 1

제조예 1의 조성물 83.55g, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트 6.96g, 광감응형 중합개시제 Esacure KIP 100 F (Lamberti) 희석액 (메틸에틸케톤 용매, 10 중량%) 3.48g, 메틸에틸케톤 5.69g, 계면활성제 Tego
 15 Glide 432 (Evonik) 희석액 (메틸에틸케톤 용매, 10 중량%) 0.32g을 혼합하여 광경화형 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 조성물을 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (Toray, 250 μm) 상에 Meyer bar #70으로 도포하여 대류 오븐 내에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 2분간 건조한 뒤 질소 분위기 하에서 500mJ/cm²의 자외선을 조사하여 자기 복원성 코팅층을 갖는 필름을 완성하였다.

20 실시예 2

제조예 1의 조성물을 제조예 2의 조성물로 대체한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 자기 복원성 코팅층을 갖는 필름을 완성하였다.

실시예 3

25 Kayarad DPCA 60 (Nippon Kayaku) 16.58g, 제조예 2의 조성물 22.10g, 제조예 3의 조성물 53.43g, 광감응형 중합개시제 Esacure KIP 100 F (Lamberti) 희석액 (메틸에틸케톤 용매, 10 중량%) 2.49g, 메틸에틸케톤 5.25g, 계면활성제 Tego Glide 432 (Evonik) 희석액 (메틸에틸케톤 용매, 10 중량%) 0.15g을 혼합하여 광경화형 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 조성물을 폴리에틸렌
 30 테레프탈레이트 필름 (Toray, 250 μm) 상에 Meyer bar #70으로 도포하여 대류

오븐 내에서 60℃ 2분간 건조한 뒤 질소 분위기 하에서 500mJ/cm²의 자외선을 조사하여 자기 복원성 코팅층을 갖는 필름을 완성하였다.

실시예 4

- 5 실시예 1의 코팅 조성물 2mL를 알루미늄 디쉬 (지름 약 43mm)에 담은 후 대류 오븐 내에서 60℃ 30분간 건조하였다. 그 뒤 black light를 광원으로 하여 500mJ/cm²의 자외선을 조사하여 자기 복원성 필름을 완성하였다.

10 비교예 1

제조예 1의 조성물을 비교 제조예 1의 조성물로 대체한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 우레탄계 코팅층을 갖는 필름을 완성하였다.

비교예 2

- 15 제조예 2의 조성물을 비교 제조예 2의 조성물로 대체한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 우레탄계 코팅층을 갖는 필름을 완성하였다.

비교예 3

- 20 제조예 2의 조성물을 비교 제조예 2의 조성물로, 제조예 3의 조성물을 비교 제조예 3의 조성물로 각각 대체한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 우레탄계 코팅층을 갖는 필름을 완성하였다.

비교예 4

- 25 실시예 1의 조성물을 비교예 1의 조성물로 대체한 것을 제외하고 실시예 4와 동일하게 우레탄계 코팅층을 갖는 필름을 완성하였다.

[시험예: 코팅층 및 코팅 필름의 형성과, 물성 평가]

실시예 및 비교예에서 얻어진 코팅층의 물성을 다음의 방법으로 측정 및 평가하여 표 1 및 2에 각각 나타내었다.

1. 초기 연필 정도: 500g 하중으로 JIS K5400에 준하여 코팅층의 연필 정도를 측정하였다. 평가 직후 시인 가능한 최대 연필 정도를 취하였다.

2. 표면 스크래치 복원 특성: 상기 연필 정도 평가 후 1 시간 방치 시 스크래치가 회복 가능한 최대 연필 정도와 최저 온도 조건을 표기하였다. 온도와 관계없이 표면 스크래치가 회복되지 않는 경우 X로 표기하였다.

3. 내굴곡성: 단면이 특정 직경을 갖는 첼제 봉에 코팅면이 바깥쪽을 향하도록 하여 감아 코팅층의 파단이 발생하지 않는 최소 직경의 값을 취하였다.

4. 투과도 및 헤이즈: 분광광도계 (COH-400, Nippon Denshoku)를 이용하여 투과율 및 헤이즈를 측정하여, 투과율 >90%, 헤이즈 <1.5%의 조건을 충족할 경우 OK, 충족시키지 못할 경우 NG로 표기하였다.

5. 내충격성: 내경 76mm의 지그(zig)에 시편을 고정한 후 중량 21.7g의 구(sphere)형 무게 추를 10 cm 간격으로 높이를 달리하면서 낙하시켜 크랙 및 기타 결점이 발생하지 않는 최대 높이를 표기하였다.

6. 절단면 접합 회복: 시편을 절단 후 절단면을 밀착시켜 테이프로 고정된 후 60℃에서 3시간 보관하여 절단면의 접합 여부 및 회복 전후의 인장 특성 (탄성계수, 파단신율, 인장강도)을 비교하였다.

[표 1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
초기 연필정도	4B	H	3H	B	H	3H
표면 스크래치 복원 특성	HB, 25℃	2H, 120℃	4H, 90℃	HB, 25℃	X	X

(회복 가능 연필경도 및 온도)						
투과율	OK	OK	OK	OK	OK	OK
헤이즈	OK	OK	OK	OK	OK	OK
내굴곡성 (Φ)	2	4	10	2	6	12
내충격성 (cm)	90	90	70	90	80	50

[표 2]

구분	실시예 4		비교예 4	
	절단 전	회복 후	절단 전	회복 후
탄성계수 (MPa)	16	66	13	회복 특성 없음
과단신율 (%)	44	22	42	회복 특성 없음
인장강도 (MPa)	7	4.5	5	회복 특성 없음

표 1 및 2를 참조하면, 본 발명의 코팅층 형성용 조성물을 이용하여
 5 형성된 코팅층 또는 코팅 필름은 스크래치 복원 특성 또는 절단면 회복
 특성과 더불어 우수한 표면 경도, 내굴곡성, 및 내충격성을 보였다. 실시예 2
 및 실시예 3과 각각 동일한 연필 경도를 갖는 비교예 2 및 비교예 3을 각각
 비교하면, 실시예 2 및 3의 코팅 필름은 표면 스크래치 복원 특성을
 보이는데 비해 비교예 2 및 3은 이러한 복원 특성이 없었고, 내굴곡성 및
 10 내충격성도 실시예 2 및 3 보다 열등하였다. 또한 비교예 1은 스크래치 회복
 특성은 있었으나, 동일한 코팅 조성물을 사용하여 단일층 필름 형태로
 제조한 비교예 4는 본원발명의 실시예 4와 같은 절단면 회복 특성을 보이지
 않아 절단면의 접합 매커니즘에 있어 입체 장애 (티오)우레아 결합이 중요한
 역할을 함을 알 수 있다.

또한, 실시예 1은 연필 경도가 다소 낮은 대신 상온에서도 스크래치 복원 특성이 있고, 실시예 2 및 3은 스크래치 복원 온도가 상온보다 고온인 반면 높은 연필 경도를 나타내어 본원발명의 코팅 조성물을 이용하여 사용하고자 하는 용도와 물성을 조절할 수 있을 것으로 보인다.

- 5 한편 실시예 4에서는 절단 후 절단 면이 회복됨에 따라 탄성계수가 증가하였는데, 이는 회복 과정에서 전체적으로 가교 구조가 재배열되었기 때문으로 보여진다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- 입체 장애 (티오)우레아 결합을 1이상 포함한 (티오)우레아 작용기와
 상기 (티오)우레아 작용기에 결합된 (메트)아크릴레이트계 또는 비닐계
 5 작용기를 함유하는 가역성 공유 결합 화합물; 광개시제; 및 유기 용매;를
 포함하는 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

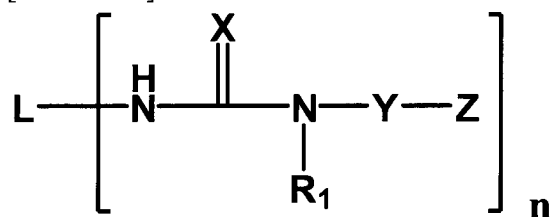
【청구항 2】

- 제1항에 있어서,
 10 상기 입체 장애 (티오)우레아 결합은 적어도 하나의 질소에 탄소수 2
 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는
 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의
 아릴기, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서
 선택된 벌키(bulky) 작용기가 치환되는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층
 15 형성용 조성물.

【청구항 3】

- 제1항에 있어서,
 상기 가역성 공유 결합 화합물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는,
 20 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물:

[화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 L은 지방족, 지환족 또는 방향족에서 유래한 n개의 작용기이고,
 25 상기 n은 상기 L이 치환된 개수로 1 내지 20의 정수이고,
 X는 산소 또는 황이고,
 Y는 직접 결합, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기,

탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐렌기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

Z는 (메트)아크릴레이트기 또는 비닐기이고,

R₁은 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 벌키(bulky)작용기이다.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

상기 L은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케인, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케인, 또는 탄소수 6 내지 20의 아렌으로부터 유래한 2가 내지 10가의 작용기인,

자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

(메트)아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 더 포함하는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물은 다관능 우레탄 아크릴레이트, 9-에틸렌글리콜 디아크릴레이트(9-EGDA), 비스페놀 A 에폭시 아크릴레이트, 폴리에테르 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트라이/테트라아크릴레이트 (pentaerythritol tri/tetraacrylate; PETA), 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexa-acrylate, DPHA), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane triacrylate; TMPTA) 및 헥사메틸렌 디아크릴레이트 (hexamethylene diacrylate; HDDA)로

이루어진 군에서 선택된 1종 이상인,
자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

【청구항 7】

5 제5항에 있어서,
상기 가역성 공유 결합 화합물과 (메트)아크릴레이트계 단량체,
비닐계 단량체 및 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서
선택된 1종 이상의 화합물의 총 중량 대비 상기 가역성 공유 결합 화합물의
중량 비율이 5 중량% 내지 95 중량%인, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층
10 형성용 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서,
폴리우레탄, 우레탄 (메트)아크릴레이트 수지 및 히드록시알킬
15 (메트)아크릴레이트 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자
수지를 더 포함하는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

【청구항 9】

제1항에 있어서,
20 상기 광개시제는 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물,
트리아진계 화합물 및 옥심계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의
화합물을 포함하는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

【청구항 10】

25 제1항에 있어서,
무기 필러를 더 포함하는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용
조성물.

【청구항 11】

30 제1항에 있어서,

(메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 결합된 무기 화합물을 더 포함하는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

5 **【청구항 12】**

제11항에 있어서,

상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 결합된 무기 화합물은

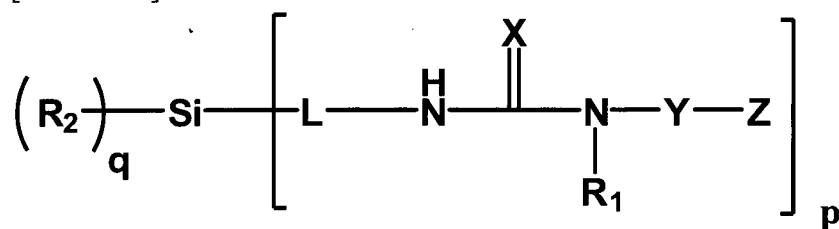
10 (메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 말단에 결합된 실리콘계 화합물을 포함하는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물.

【청구항 13】

제11항에 있어서,

15 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 또는 비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를 매개로 결합된 무기 화합물은 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는, 자기 복원 특성을 갖는 코팅층 형성용 조성물:

[화학식 2]



20

상기 화학식 2에서,

X는 산소 또는 황이고,

L 및 Y는 각각 직접 결합, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐렌기, 탄소수 4
25 내지 30의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

Z는 (메트)아크릴레이트기 또는 비닐기이고,

R₁은 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 2 내지

30의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 4 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 벌키(bulky)작용기이고,

R_2 은 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 또는
5 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기이고,
 p 는 1 내지 4의 정수이고, $p+q$ 는 4이다.

【청구항 14】

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 코팅 조성물의 경화물을
10 포함하는 코팅 필름.

【청구항 15】

(메트)아크릴레이트계 또는 비닐계 주쇄가 입체 장애 (티오)우레아
결합을 1이상 포함한 (티오)우레아 작용기를 매개로 가교 결합을 형성하는
15 고분자 수지를 포함하는, 코팅 필름.

【청구항 16】

제15항에 있어서,
상기 고분자 수지는 폴리우레탄, 우레탄 (메트)아크릴레이트 수지 및
20 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 수지를 더 포함하는, 코팅 필름.

【청구항 17】

제15항에 있어서,
상기 고분자 수지에 분산된 무기 필러를 더 포함하는, 코팅 필름.

25

【청구항 18】

제15항에 있어서,
상기 고분자 수지에 분산된, (메트)아크릴레이트계 작용기 또는
비닐계 작용기가 입체 장애 우레아 결합을 함유한 (티오)우레아 작용기를
30 매개로 결합된 무기 화합물을 더 포함하는, 코팅 필름

【청구항 19】

고분자 수지 기재; 및

- 상기 고분자 수지 기재의 일면에 형성되고, 제14항 또는 제15항의
5 코팅 필름을 포함한 코팅층;을 포함하는 코팅 필름.

【청구항 20】

제14항 또는 제15항의 코팅 필름이 부착되어 있는 가전제품.

10 **【청구항 21】**

- 제14항 또는 제15항의 코팅 필름이 외장에 부착되어 있는 디스플레이
소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/001187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/02(2006.01)i, C09D 175/04(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)

C09D 175/02; A61Q 19/00; G02B 1/10; A61K 8/11; C08L 33/14; C09D 175/04

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: self-recovering, urea bonding, acrylate, steric hindrance, photo initiator, organic solvent, isocyanate, tert-butylamino ethyl acrylate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4983676 A (PETRIE, Brian C. et al.) 08 January 1991 See column 6, lines 9-21; column 9, lines 3-12; column 11, lines 30-60; and claims 1, 4.	15-18
Y		1-12, 14
A		13
Y	KIM, Young Joo et al., "Synthesis of Self-healing Polyurethane Urea-based Supramolecular Materials." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 12 December 2014 (online), vol. 53, no. 7, pages 468-474 See page 468, left column, line 1-page 469, right column, line 1.	1-12, 14
A	CHIRILA, Traian V. et al., "Hydrogen-bonded Supramolecular Polymers as Self-healing Hydrogels: Effect of a Bulky Adamantyl Substituent in the Ureido-pyrimidinone Monomer.", Journal of Applied Polymer Science, 15 February 2014, vol. 131, no. 4, pages 39932 (1-12) See abstract; page 39932 (1-4); and figure 2.	1-18
A	US 2013-0302392 A1 (MISTRY, Kishor Kumar et al.) 14 November 2013 See paragraphs [0025], [0116]; and claims 1-9.	1-18
A	KR 10-2015-0009605 A (DIC CORPORATION) 26 January 2015 See abstract; paragraphs [0009], [0113]; and claim 1.	1-18



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

13 MAY 2016 (13.05.2016)

Date of mailing of the international search report

16 MAY 2016 (16.05.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/001187

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: **19-21**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/001187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 04983676 A	08/01/1991	US 4861853 A US 5098788 A	29/08/1989 24/03/1992
US 2013-0302392 A1	14/11/2013	EP 2646002 A2 EP 2646002 A4 WO 2012-075293 A2 WO 2012-075293 A3	09/10/2013 17/09/2014 07/06/2012 26/07/2012
KR 10-2015-0009605 A	26/01/2015	CN 104619735 A JP 5633768 B2 TW 201418303 A TW 1487723 B WO 2014-045782 A1	13/05/2015 03/12/2014 16/05/2014 11/06/2015 27/03/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 175/02(2006.01)i, C09D 175/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 175/02; A61Q 19/00; G02B 1/10; A61K 8/11; C08L 33/14; C09D 175/04

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) & 키워드: 자기 복원, 우레아 결합, 아크릴레이트, 입체 장애, 광개시제, 유기용매, 이소시아네이트, tert-부틸아미노 에틸 아크릴레이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 4983676 A (PETRIE, BRIAN C. 등) 1991.01.08 컬럼 6, 라인 9-21; 컬럼 9, 라인 3-12; 컬럼 11, 라인 30-60; 및 청구항 1, 4 참조.	15-18
Y A		1-12, 14 13
Y	KIM, YOUNG JOO 등, 'Synthesis of self-healing polyurethane urea-based supramolecular materials.' Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014.12.12 (online), 53권, 7호, 페이지 468-474 페이지 468, 좌측 컬럼, 라인 1 - 페이지 469, 우측 컬럼, 라인 1 참조.	1-12, 14
A	CHIRILA, TRAIAN V. 등, 'Hydrogen-bonded supramolecular polymers as self-healing hydrogels: Effect of a bulky adamantyl substituent in the ureido-pyrimidinone monomer.', Journal of Applied Polymer Science, 2014.02.15, 131권, 4호, 페이지 39932 (1-12) 요약; 페이지 39932 (1-4); 및 도면 2 참조.	1-18
A	US 2013-0302392 A1 (MISTRY, KISHOR KUMAR 등) 2013.11.14 단락 [0025], [0116]; 및 청구항 1-9 참조.	1-18
A	KR 10-2015-0009605 A (디아이씨 가부시끼가이샤) 2015.01.26 요약; 단락 [0009], [0113]; 및 청구항 1 참조.	1-18

☐ 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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 05월 13일 (13.05.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 05월 16일 (16.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

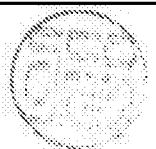
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☒ 청구항: 19-21
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 04983676 A	1991/01/08	US 4861853 A US 5098788 A	1989/08/29 1992/03/24
US 2013-0302392 A1	2013/11/14	EP 2646002 A2 EP 2646002 A4 WO 2012-075293 A2 WO 2012-075293 A3	2013/10/09 2014/09/17 2012/06/07 2012/07/26
KR 10-2015-0009605 A	2015/01/26	CN 104619735 A JP 5633768 B2 TW 201418303 A TW I487723 B WO 2014-045782 A1	2015/05/13 2014/12/03 2014/05/16 2015/06/11 2014/03/27