



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0109024
(43) 공개일자 2019년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/16 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)
C09D 7/62 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 133/16 (2013.01)
C09D 5/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0030856
(22) 출원일자 2018년03월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
솔베이코리아 주식회사
울산광역시 울주군 온산읍 이진로 100 ()
(72) 발명자
문광길
서울특별시 노원구 우이천로2나길 14, 103동 1401호(월계동, 월계 홍화브라운빌)
권주희
경기도 안양시 동안구 경수대로 430, 116동 1202호(호계동, 호계 e-편한세상아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

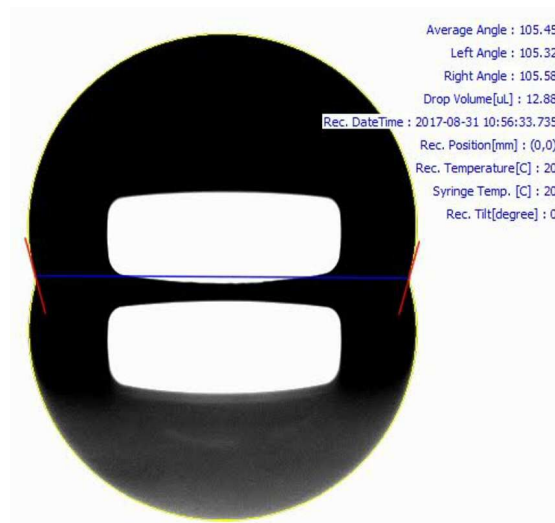
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 다기능성 막-형성용 조성물, 이로부터 형성되는 다기능성 막, 및 상기 다기능성 막을 포함하는 보호막

(57) 요약

현재까지 향상된 경도를 갖는 다기능성 막-형성용 조성물, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 막, 상기 다기능성 막을 포함하는 보호막, 및 상기 보호막을 포함하는 디스플레이 등 디바이스에 관한 것이다.

대표도 - 도1c



(52) CPC특허분류

C09D 5/16 (2013.01)

C09D 7/40 (2018.01)

C09D 7/62 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10063552

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업 [우수기술연구센터(ATC)사업]

연구과제명 단일코팅 공정을 이용한 다기능성 광학필름제조

기 여 율 1/1

주관기관 (주)케이엔더블유

연구기간 2016.05.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머; 및
비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자
를 포함하는, 다기능성 막-형성용 조성물.

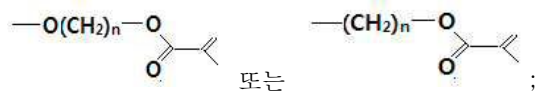
청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 기능화된 실리카 입자는 나노입자인 것인, 다기능성 막-형성용 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 기능화된 실리카 입자는 상기 실리카 입자 표면의 Si 원소에 결합된 비닐기에 의하여 기능화되거나, 또는
상기 실리카 입자 표면의 Si 원소 또는 O 원소에 결합된 하기 비닐기-함유 치환기에 의하여 기능화된 것인, 다
기능성 막-형성용 조성물:

[비닐기-함유 치환기]

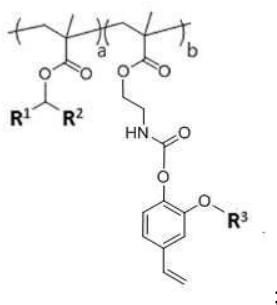


상기 비닐기-함유 치환기에서, n은 1 내지 5의 정수임.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 불소화 아크릴 코폴리머는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 다기능성 막-형성용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 하나 이상의 F에 의하여 치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기이고,

R^3 는 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기이고,

a 및 b는 각각 독립적으로 양의 수임.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 불소화 아크릴 코폴리머는 5,000 내지 30,000의 분자량을 갖는 것인, 다기능성 막-형성용 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 a는 5 내지 30의 수이고, b는 10 내지 50의 수인, 다기능성 막-형성용 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 기능화된 실리카 입자의 함량은, 다기능성 막-형성용 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부인, 다기능성 막-형성용 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 불소화 아크릴 코폴리머와 상기 기능화된 실리카 입자에 각각 함유된 상기 비닐기들 간의 가교 결합에 의하여, 향상된 경도를 갖는 다기능성 하드 코팅막(hard coating layer) 형성을 위하여 사용되는 것인, 다기능성 막-형성용 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 다기능성 막-형성용 조성물은 경도; 및, 내지문성, 접착성 및 반사 방지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기능성을 함께 갖는 다기능성 하드 코팅막을 형성하기 위하여 사용되는 것인, 다기능성 막-형성용 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

경화성 모노머 및 경화 개시제를 추가 포함하는, 다기능성 막-형성용 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 코팅막을 포함하는,

다기능성 막.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머와 상기 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자에 각각 함유된 상기 비닐기들 간의 가교 결합에 의하여 향상된 경도를 갖는 다기능성 하드 코팅막인, 다기능성 막.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 다기능성 막은 경도; 및, 내지문성, 접착성 및 반사 방지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기능성을 함께 갖는 다기능성 하드 코팅막인 것인, 다기능성 막.

청구항 14

제 11 항에 따른 다기능성 막을 포함하는, 보호막.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 보호막은 경도; 및, 내지문성, 접착성 및 반사 방지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기능성을 함께 갖는 것인, 보호막.

청구항 16

제 14 항에 따른 보호막을 포함하는, 디바이스.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 디바이스는 디스플레이 또는 광전 디바이스를 포함하는, 디바이스.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 디스플레이는 터치형 디스플레이 또는 터치형 플렉서블 디스플레이를 포함하는 것인, 디바이스.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 디스플레이는 액정 디스플레이, 발광 다이오드 디스플레이, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 또는 전계 발광 디스플레이를 포함하는 것인, 디바이스.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 광전 디바이스는 태양전지를 포함하는 것인, 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 현저히 향상된 경도를 갖는 다기능성 막-형성용 조성물, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 막, 상기 다기능성 막을 포함하는 보호막, 및 상기 보호막을 포함하는 디스플레이 등 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 터치식 디스플레이 디바이스는, 디스플레이 패널과 터치 패널을 포함하는 장치를 의미한다. 여기서, 디스플레이 이 패널이란 액정 디스플레이(LCD: Liquid Crystal Display)등과 같이 화면을 제공하는 역할을 하고, 터치 패널 이란 디스플레이상에서 정보를 직접 입력할 수 있도록, 손가락이나 스타일러스(stylus) 펜(또는, 터치 펜) 등의 터치를 센싱하는 역할을 한다. 이러한, 터치 디스플레이 장치는, 소형 모바일 기기로부터, 노트북, 모니터, TV, 대형 디스플레이, 네비게이션 등 다양한 전자 디스플레이 제품에 적용되고 있다.

[0003] 상기 터치식 디스플레이 디바이스의 최상층은 사람의 손톱, 주머니의 열쇠, 가방의 펜과 같은 외부 환경으로부터의 보호로 인해 견고하고 내구성이 있어야 하고, 얇고 가벼워야 한다. 그러므로, 터치식 디스플레이 디바이스의 최상층은 장치의 수명과 품질에 있어 매우 중요한 요소이다.

[0004] 이러한 터치식 디스플레이 디바이스의 최외곽 층은 내지문성(anti-finger print) 하드 코팅막일 수 있다. 사용자가 내지문성 하드 코팅막을 터치하기 때문에, 내지문성 하드 코팅막은 높은 경도 특성을 갖는다. 내지문성 하드 코팅막의 경도가 불충분하면, 사용자의 손에 의하여 막이 손상되어 디바이스의 수명이 단축된다.

[0005] 한편, 디스플레이 디바이스에 적용되는 하드 코팅막은, 경도, 외부 환경에 대한 내성, 내지문성, 접착성, 반사 방지성을 가질 필요가 있다. 그러나, 경도, 내지문성, 접착성, 반사 방지성과 같은 기능이 다층으로 형성된 다 층 하드 코팅막에서 접착성이 불충분할 경우, 상기 층이 벗겨지거나 하드 코팅막의 특성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 경도를 위한 코팅 공정과 소수성 등을 위한 코팅 공정의 2 단계 공정으로 인해 제조 공정이 복잡해 지고 생산 비용이 증가되는 문제가 있다.

[0006] [선행 문헌]

[0007] 대한민국 공개특허 제10-2017-0036166호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본원은, 현저히 향상된 경도를 갖는 다기능성 막-형성용 조성물, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 막, 상기 다기능성 막을 포함하는 보호막, 및 상기 보호막을 포함하는 디스플레이 등 디바이스를 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제 들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본원의 제 1 측면은, 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머; 및 비닐기에 의하여 기능화된 실리콘 카 입자를 포함하는, 다기능성 막-형성용 조성물을 제공한다.

- [0011] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면의 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 코팅막을 포함하는, 다기능성 막을 제공한다.
- [0012] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 다기능성 막을 포함하는, 보호막을 제공한다.
- [0013] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 보호막을 포함하는, 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 종래 터치식 디스플레이 장치 분야에 있어서, 상기 터치식 디스플레이의 최상층의 사용자의 지문에 의한 손상 또는 오염을 방지하고 높은 경도 특성을 갖도록 하기 위한 연구가 진행되어 왔고, 이에 따라 경도, 소수성, 내지문성, 접착성, 반사 방지와 같은 기능이 다층의 하드 코팅막으로 제공되었다. 그러나, 상기 다층으로 형성된 하드 코팅막은, 층간의 접착성이 불충분할 경우 층이 벗겨지거나 하드 코팅막의 특성이 저하되며, 경도를 위한 코팅 공정과 소수성 등을 위한 코팅 공정의 2 단계 공정으로 인해 제조 공정이 복잡하고 생산 비용이 증가된다는 문제가 있다.
- [0015] 이에, 본원의 구현예들에 의하여, 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머 및 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자를 포함하는 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여, 향상된 경도와 함께 내지문성, 접착성, 및/또는 반사 방지 특성이 향상된 다기능성 막인 하드 코팅막을 1 단계 공정으로 용이하게 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0016] 구체적으로, 본원의 구현예들에 의하여, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 경화시켜 다기능성 막을 형성하는 과정에서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물에 포함된 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 비닐기와 상기 기능화된 실리카 입자에 함유된 비닐기들 간의 가교 결합(crosslink)에 의하여, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 하드 코팅막의 경도가 향상되고, 또한 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 불소 성분에 의해 접착각을 증가시켜 이에 따른 내지문성, 접착성, 및/또는 반사 방지 특성을 등을 향상시킬 수 있다.
- [0017] 본원의 구현예들에 따른 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 하드 코팅막은 향상된 경도와 함께 기재에 대한 내지문성, 접착성, 및/또는 반사 방지의 특성을 갖는 다기능성 막으로서, 단층의 막에 향상된 경도, 내지문성, 접착성, 반사 방지의 특성을 모두 가질 수 있어, 다양한 디바이스의 보호막으로서 적용되어 다기능의 얇고 가벼운 디바이스를 구현하는 대안이 될 수 있다. 예를 들어, 상기 본원의 구현예들에 따른 다기능성 하드 코팅막은 풍력 발전기의 표면, 디스플레이 및 태양 전지용 보호층, 먼지, 물 및 기름을 제거하기 위한 자동차 유리 표면 처리, 및 다양한 디스플레이 또는 광전 디바이스의 보호막으로서 이용될 수 있으며, 특히, 터치형 디스플레이, 플렉서블 디스플레이 등 다양한 디스플레이의 보호막으로서 적용될 수 있다.
- [0018] 더불어, 본원의 구현예들에 의하여, 상기 다기능성 하드 코팅막은 내마모성, 부식 방지, 인쇄용 페인트, 또는 감광성 코팅과 같은 다른 처리제와의 접착력을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1a는, 비교예 1에 따라 제조된 하드 코팅막의 접착각 측정 사진, 도 1b는 비교예 2에 따라 제조된 하드 코팅막의 접착각 측정 사진, 도 1c는 실시예 3에 따라 제조된 다기능성 하드 코팅막의 접착각 측정 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알킬기”는 통상적으로, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 1 내지 5 개의 탄소 원자, 1 내지 4 개의 탄소 원자, 1 내지 3 개의 탄소 원자, 1 내지 2 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 “분지형의 알킬기”로도 상호 교환하여 사용된다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬티오, 히드록시, 카르복시($-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$), 알킬옥시카르보닐($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$), 알킬카르보닐옥시($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$), 아미노($-\text{NH}_2$), 카르바모일($-\text{NHC}(\text{O})\text{OR}-$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NHR}-$), 우레아($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}-$) 및 티올($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 고분자, 코폴리머, 올리고머 등의 분자량은 겔투과 크로마토그래피에 의한 폴리스타이렌 환산값을 이용한 중량 평균 분자량을 의미한다.
- [0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 제 1 측면은, 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머; 및 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자를 포함하는, 다기능성 막-형성용 조성물을 제공한다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기능화된 실리카 입자는 나노입자일 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기능화된 실리카 입자는 상기 실리카 입자 표면의 Si 원소에 결합된 비닐기에 의하여 기능화되거나, 또는 상기 실리카 입자 표면의 Si 원소 또는 O 원소에 결합된 하기 비닐기-함유 치환기에 의하여 기능화된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
- [0034] [비닐기-함유 치환기]
- O(CH₂)_n—O—C(=O)—CH=CH₂ 또는 —(CH₂)_n—O—C(=O)—CH=CH₂ ;
- [0035]
- [0036] 상기 비닐기-함유 치환기에서, n은 1 내지 5의 정수임.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 경화시켜 다기능성 하드 코팅막을 형성할 수 있고, 이러한 하드 코팅막은 상기 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머 및 상기 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자에 의하여 향상된 경도를 가질 수 있다.
- [0038] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 경화시켜 다기능성 막을 형성하는 과정에서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물에 포함된 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 비닐기와 상기 기능화된 실리카

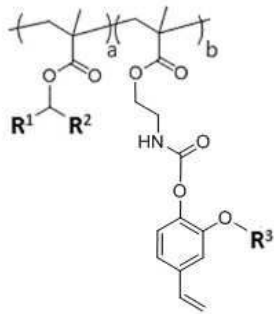
입자에 함유된 비닐기들간의 가교 결합에 의하여, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 하드 코팅막의 경도가 향상되고, 또한 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 불소 성분에 의해 접촉각을 증가시켜 이에 따른 내지문성, 접착성, 및/또는 반사 방지 특성을 등을 향상시킬 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기능화된 실리카 입자의 함량은, 상기 다기능성 막-형성용 조성물 약 100 중량부를 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량부일 수 있다.

[0040] 예를 들어, 상기 다기능성 막-형성용 조성물의 약 100 중량부를 기준으로, 상기 기능화된 실리카 입자의 함량은 약 0.1 내지 약 10 중량부, 약 0.1 내지 약 8 중량부, 약 0.1 내지 약 6 중량부, 약 0.1 내지 약 4 중량부, 약 0.1 내지 약 2 중량부, 약 0.1 내지 약 1 중량부, 약 1 내지 약 10 중량부, 약 1 내지 약 8 중량부, 약 1 내지 약 6 중량부, 약 1 내지 약 4 중량부, 약 1 내지 약 2 중량부, 약 2 내지 약 10 중량부, 약 2 내지 약 8 중량부, 약 2 내지 약 6 중량부, 약 2 내지 약 4 중량부, 약 4 내지 약 10 중량부, 약 4 내지 약 8 중량부, 약 4 내지 약 6 중량부, 약 6 내지 약 10 중량부, 약 6 내지 약 8 중량부, 또는 약 8 내지 약 10 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불소화 아크릴 코폴리머는 하기 화학식 1 로 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있다:

[0042] [화학식 1]



[0043] ;

[0044] 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 하나 이상의 F에 의하여 치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기이고, R^3 는 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기이고, a 및 b는 각각 독립적으로 양의 수임.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불소화 아크릴 코폴리머를 나타내는 화학식 1에서, 상기 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 퍼플루오로 알킬기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불소화 아크릴 코폴리머를 나타내는 상기 화학식 1에서, 상기 a는 5 내지 30의 수이고, 상기 b는 10 내지 50의 수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 a 및 b의 수치 범위를 갖는 상기 불소화 아크릴 코폴리머를 포함하는 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 경화시켜 다기능성 하드 코팅막을 형성하는 경우, 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 불소 성분에 의해 접촉각을 증가시켜 이에 따른 소수성 및 내지문성 등을 향상시킬 수 있으며, 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 비닐기와 상기 기능화된 실리카 입자에 함유된 비닐기들간의 가교 결합(crosslink)에 의하여, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 하드 코팅막의 경도가 향상시킬 수 있어, 최종 다기능성 하드 코팅막의 다양한 특성을 유지하거나 향상시킬 수 있다. 따라서, 본원의 구현예들에 의하여, 상기 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머 및 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자를 포함하는 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여, 향상된 경도와 함께 내지문성(anti-finger print), 접착성(adhesion), 및/또는 반사 방지(anti-reflection)의 특성을 갖는 다기능성 막을 1 단계 공정으로 한 층의 코팅막으로서 용이하게 제조할 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 화학식 1에 있어서, a는 5 내지 30의 수, 5 내지 28의 수, 5 내지 26의 수, 5 내지 24의 수, 7 내지 30의 수, 7 내지 28의 수, 7 내지 26의 수, 7 내지 24의 수, 8 내지 30의 수, 8 내지 28의 수, 8 내지 26의 수, 또는 8 내지 24의 수이고; 상기 b는 10 내지 50의 수, 10 내지 45의 수, 10 내지 40의 수, 10 내지 35의 수, 10 내지 30의 수, 12 내지 50의 수, 12 내지 45의 수, 12 내지 40의 수, 12 내지 35의 수, 또는 12 내지 30의 수일 수 있다.

- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불소화 아크릴 코폴리머는 약 5,000 내지 약 30,000의 분자량을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 불소화 아크릴 코폴리머는 약 5,000 내지 약 30,000, 약 6,000 내지 약 25,000, 또는 약 7,000 내지 약 20,000의 분자량을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 불소화 아크릴 코폴리머의 분자량은 약 5,000 내지 약 30,000, 약 5,000 내지 약 28,000, 약 5,000 내지 약 26,000, 약 5,000 내지 약 24,000, 약 5,000 내지 약 22,000, 약 5,000 내지 약 20,000, 약 5,000 내지 약 18,000, 약 5,000 내지 약 16,000, 약 5,000 내지 약 14,000, 약 6,000 내지 약 30,000, 약 6,000 내지 약 28,000, 약 6,000 내지 약 26,000, 약 6,000 내지 약 25,000, 약 6,000 내지 약 24,000, 약 6,000 내지 약 22,000, 약 6,000 내지 약 20,000, 약 6,000 내지 약 18,000, 약 6,000 내지 약 16,000, 약 6,000 내지 약 14,000, 약 7,000 내지 약 30,000, 약 7,000 내지 약 28,000, 약 7,000 내지 약 26,000, 약 7,000 내지 약 24,000, 약 7,000 내지 약 22,000, 약 7,000 내지 약 20,000, 약 7,000 내지 약 18,000, 약 7,000 내지 약 16,000, 약 7,000 내지 약 15,000, 또는 약 7,000 내지 약 14,000일 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물은 경화성 모노머 및 경화 개시제를 추가 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 다기능성 막-형성용 조성물은 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머, 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자와 함께 상기 경화성 모노머 및 경화 개시제를 추가 포함함으로써 광경화 또는 열경화와 같은 경화에 의하여 가교 반응을 거쳐 하드 코팅 수지를 형성할 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 경화성 모노머는 UV 모노머와 같은 광경화성 모노머 또는 열경화성 모노머를 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 경화 개시제는 UV 개시제와 같은 광 개시제(photo initiator) 또는 열 개시제(thermal initiator)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물은 유기 용매를 추가 포함하는 것일 수 있고, 상기 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머, 상기 비닐기에 의해 기능화된 실리카 입자, 상기 경화성 모노머, 및 상기 경화 개시제가 상기 유기 용매에 혼합되어 있는 것일 수 있다. 상기 유기 용매는 상기 성분들을 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 제한이 없으며, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 2-하이드록시 프로피온산 에틸, 2-하이드록시-2-메틸 프로피온산 에틸, 에톡시 에틸 아세테이트, 하이드록시 에틸 아세테이트, 2-하이드록시-3-메틸부탄메틸 3-메톡시 프로피온산 메틸 3-메톡시 프로피온산 에틸 3-에톡시 프로피온산 에틸 3-에톡시 프로피온산 메틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 락테이트, 부틸 락테이트, N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로 락톤, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물 약 100 중량부를 기준으로, 상기 불소화 아크릴 코폴리머는 약 5 내지 약 30 중량부, 상기 경화성 모노머는 약 30 내지 약 90 중량부, 및 상기 경화 개시제는 약 1 내지 약 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [0054] 예를 들어, 상기 다기능성 막-형성용 조성물 약 100 중량부를 기준으로, 상기 불소화 아크릴 코폴리머는 약 5 내지 약 30 중량부, 약 5 내지 약 28 중량부, 약 5 내지 약 26 중량부, 약 5 내지 약 25 중량부, 약 5 내지 약 20 중량부, 약 7 내지 약 30 중량부, 약 7 내지 약 28 중량부, 약 7 내지 약 26 중량부, 약 7 내지 약 25 중량부, 약 7 내지 약 20 중량부, 약 10 내지 약 30 중량부, 약 10 내지 약 28 중량부, 약 10 내지 약 26 중량부, 약 10 내지 약 25 중량부, 또는 약 10 내지 약 20 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 상기 다기능성 막-형성용 조성물의 약 100 중량부를 기준으로, 상기 경화성 모노머의 함량은 약 30 내지 약 90 중량부, 약 30 내지 약 85 중량부, 약 30 내지 약 80 중량부, 약 30 내지 약 75 중량부, 약 30 내지 약 70 중량부, 약 30 내지 약 65 중량부, 약 30 내지 약 60 중량부, 약 30 내지 약 55 중량부, 약 30 내지 약 50 중량부, 약 40 내지 약 90 중량부, 약 40 내지 약 85 중량부, 약 40 내지 약 80 중량부, 약 40 내지 약 75 중량부, 약 40 내지 약 70 중량부, 약 40 내지 약 65 중량부, 약 40 내지 약 60 중량부, 약 40 내지 약 55 중량부, 또는 약 40 내지 약 50 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 상기 다기능성 막-형성용 조성물의 약 100 중량부를 기준으로, 상기 경화 개시제는 약 1 내지 약 20

중량부, 약 1 내지 약 18 중량부, 약 1 내지 약 16 중량부, 약 1 내지 약 15 중량부, 약 1 내지 약 10 중량부, 약 5 내지 약 20 중량부, 약 5 내지 약 18 중량부, 약 5 내지 약 16 중량부, 약 5 내지 약 15 중량부, 또는 약 5 내지 약 10 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 따라서, 상기 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머, 상기 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자, 경화성 모노머 및 경화 개시제의 함량 범위에서 상기 다기능성 막-형성용 조성물의 적절한 경화를 달성하여, 향상된 경도와 함께, 내지문성(anti-finger print), 접착성(adhesion), 및/또는 반사 방지(anti-reflection)의 특성을 갖는 다기능성 하드 코팅막을 1 단계 공정에 의해 한 층의 코팅막으로서 용이하게 제조할 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 경화성 모노머, 경화 개시제, 경화 방법 등은 본 기술 분야에 공지된 문헌들을 참고하여 선택하여 실시할 수 있으며, 예를 들어, 참고문헌 일본 공개특허공보 번호 2013-49802에 개시된 내용을 참고할 수 있다.

[0059] 예를 들어, 상기 다기능성 하드 코팅막은 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 기재 표면에 도포하고, 건조 후, 자외선(UV)과 같은 활성 에너지선을 조사해 경화시키거나 열을 가하여 경화시켜 하드 코팅을 형성하는 방법에 의하여 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 UV 모노머는 1 개 이상의 관능기를 함유하는 아크릴레이트계 모노머 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴레이트계 화합물은 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로페인 EO변성 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리옥시에틸아크릴레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 예를 들어, 상기 아크릴레이트계 화합물은 다관능성 (메타) 아크릴 화합물로서는, 1 분자 당 관능기 수(에틸렌성 불포화 이중결합의 수)가 2 이상이면, 특별히 제한하는 일 없이 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0062] 2 관능 (메타)아크릴레이트로서, 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트, 장쇄지방족 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 하이드록시 피바린산 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 스테아린산 변성 펜타에리트리톨 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌디아크릴레이트, 글리세롤(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜디아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌디아크릴레이트, 트리글리세롤 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판디(메타) 아크릴레이트, 알릴화 시클로헥실디(메타)아크릴레이트, 메톡시화 시클로헥실디(메타)아크릴레이트, 아크릴화 이소시아누레이트, 비스(아크릴옥시 네오펜틸글리콜) 아디페이트, 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 테트라브로모 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀S 디(메타)아크릴레이트, 부탄디올(메타)아크릴레이트, 프탈산디(메타)아크릴레이트, 인산 디(메타)아크릴레이트, 아연 디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0063] 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트로서, 예를 들어, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 에탄 트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 인산 트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시 에틸) 이소시아누레이트, 트리스(메타아크릴옥시 에틸) 이소시아누레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라 아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노하이드록시펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 우레탄 트리(메타)아크릴레이트, 에스테르 트리(메타)아크릴레이트, 우레탄 헥사(메타)아크릴레이트, 에스테르 헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0064] 이들 중, 디펜타에리트리톨헥사 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타 아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 등이 바람직하다. 특히 고경도의 경화 도막을 얻어진 내찰상성

의 관점에서 관능기 수가 많은, 디펜타에리트리톨헥사 아크릴레이트(DPHA)를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 경화 개시제로서 자외선에 의해 분해되어 래디컬을 발생해 중합을 개시시킬 수 있는 공지의 UV 개시제와 같은 광 개시제를 특별히 제한되지 않고 이용할 수 있다. 또한, 필요하면 광중합제를 첨가할 수 있다.
- [0066] 상기 광 개시제로서, 분자 내 개열형 광중합 개시제와 탈수소형 광중합 개시제로 크게 나눌 수 있다. 상기 분자 내 개열형 광중합 개시제로서는, 예를 들어, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸 프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시) 페닐-(2-하이드록시-2-프로필) 케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2-메틸-2-모르폴리노(4-티오메틸페닐)프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인계 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등의 아실포스핀옥사이드계 화합물; 벤질, 메틸페닐글리옥시에테르 등의 화합물을 들 수 있다.
- [0067] 상기 탈수소형 광 개시제로서는, 예를 들면, 벤조페논, o-벤조일 안식향산 메틸-4-페니르벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 하이드록시벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸-디페닐설파이드, 아크릴화 벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 2-이소프로필티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤 등의 티옥산톤계 화합물; 4,4'-디에틸아미노벤조페논 등의 아미노벤조페논계 화합물; 10-부틸-2-클로로아크리돈, 2-에틸 안트라퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 캄퍼 퀴논 등의 화합물을 들 수 있다. 이들 중, 벤조페논 등의 탈수소형 광중합 개시제인 것이 바람직하다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 개시제로서 포스핀(phosphine)계 광 개시제를 포함할 수 있으며, 상기 포스핀계 광 개시제는 비스(2,6-디클로르벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로르벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로르벤조일)-4-에톡시페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로르벤조일)-4-프로필페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물은 상기 기재로의 도포성을 부여 하기 위해 점도 조정용 용제를 추가 포함할 수 있다. 상기 용제로서, 특히 제한없이 공지의 것을 사용할 수 있지만, 예를 들어, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 등의 알코올류; 초산에틸, 에치르소르브아세테이트 등의 에스테르류; 메틸 에틸 케톤, 메틸이소부틸 케톤, 시클로헥산논 등의 케톤류 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 핸들링, 건조성의 점으로부터, 케톤류나 에스테르류의 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 이들의 용제는 단독으로 이용하거나, 2 종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물은, 본원의 효과를 손상시키지 않는 이상 상기 성분 이외의 다른 감광성 수지, 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지로서는, 우레탄(메타) 아크릴레이트, 폴리에스테르(메타) 아크릴레이트 등을 배합할 수 있다. 다른 첨가제로서, 실리콘계, 불소계의 소포제, 레벨링제, 공기 관용의 열중합 금지제, 자외선 흡수제, 실란커플링제, 가소제, 발포제, 난연제, 대전 방지제, 노화 방지제, 항균·방미제 등을 배합할 수 있다.
- [0071] 본원의 구현예들에 따른 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 하드 코팅막은, 단층의 막에 향상된 경도, 내지문성, 접착성, 및 반사 방지의 특성을 모두 가질 수 있어, 다양한 디바이스의 보호막으로서 적용되어 다기능의 얇고 가벼운 디바이스를 구현하는 대안이 될 수 있다. 예를 들어, 상기 본원의 구현예들에 따른 다기능성 하드 코팅막은 풍력 발전기의 표면, 디스플레이 및 태양전지용 보호층, 먼지, 물 및 기름을 제거하기 위한 자동차 유리 표면 처리, 및 다양한 디스플레이 또는 광전 디바이스의 보호막으로서 이용될 수 있으며, 특히, 터치형 디스플레이, 플렉서블 디스플레이 등 다양한 디스플레이의 보호막으로서 적용될 수 있다.
- [0073] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면의 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 코팅막을 포함하는, 다기능성 막을 제공한다. 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 경화시켜 다기능성 하드 코팅막을 형성할 수 있고, 이러한 하드 코팅막은 상기 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머 및 상기 비닐기에 의하여

기능화된 실리카 입자에 의하여 향상된 경도를 가질 수 있다.

- [0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막은, 향상된 경도와 함께, 내지문성, 접착성, 및 반사 방지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기능성을 가질 수 있다.
- [0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막은 기재에 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 도포한 후 광경화 또는 열경화시켜 형성되는 것일 수 있다.
- [0077] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 경화시켜 다기능성 막을 형성하는 과정에서, 상기 다기능성 막-형성용 조성물에 포함된 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 비닐기와 상기 기능화된 실리카 입자에 함유된 비닐기들간의 가교 결합에 의하여, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 하드 코팅막의 경도가 향상되고, 또한 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 불소 성분에 의해 접촉각을 증가시켜 이에 따른 내지문성, 접착성, 및/또는 반사 방지 특성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 예를 들어, 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 경화시켜 다기능성 하드 코팅막을 형성하는 경우, 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 불소 성분에 의해 접촉각을 증가시켜 이에 따른 소수성 및 내지문성 등을 향상시킬 수 있고, 상기 다기능성 막-형성용 조성물에 포함된 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 비닐기와 상기 기능화된 실리카 입자에 함유된 비닐기들간의 가교 결합에 의하여 경도를 향상시킴으로써, 최종 다기능성 하드 코팅막의 다양한 특성을 유지하거나 향상할 수 있다. 따라서, 본원의 구현예들에 의하여, 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머 및 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자를 포함하는 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여, 향상된 경도와 함께 내지문성, 접착성, 및/또는 반사 방지의 특성을 갖는 다기능성 하드 코팅막을 1 단계 공정으로 용이하게 제조할 수 있다.
- [0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막 형성에 사용되는 상기 다기능성 막-형성용 조성물은 상기 비닐 말단 작용기를 함유하는 불소화 아크릴 코폴리머 및 상기 비닐기에 의하여 기능화된 실리카 입자와 함께, 상기 경화성 모노머 및 경화 개시제를 추가 포함함으로써 광경화 또는 열경화와 같은 경화에 의하여 가교 반응을 거쳐 하드 코팅막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 모노머는 UV 모노머와 같은 광경화성 모노머를 포함하고, 상기 경화 개시제는 UV 경화제와 같은 광경화제 또는 열경화제를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 경화성 모노머, 경화 개시제, 경화 방법 등은 본원의 제 1 측면에 기재된 내용 본 기술 분야에 공지된 문헌들을 참고하여 선택하여 실시 할 수 있으며, 예를 들어, 참고문헌 일본 공개특허공보 번호 2013-49802에 개시된 내용을 참고할 수 있다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 따른 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성되는 다기능성 막은 향상된 경도와 함께 내지문성, 접착성, 및/또는 반사 방지의 특성을 갖는 다기능성 막을 1 단계 공정으로 한 층의 코팅막으로서 용이하게 제조할 수 있어, 다양한 디바이스의 보호막으로서 적용되어 다기능의 얇고 가벼운 디바이스를 구현하는 대안이 될 수 있다. 예를 들어, 상기 본원의 일 구현예에 따른 다기능성 막은 풍력 발전기의 표면, 디스플레이 및 태양 전지용 보호층, 먼지, 물 및 기름을 제거하기 위한 자동차 유리 표면 처리, 및 다양한 디스플레이 또는 광전 디바이스의 보호막으로서 이용될 수 있으며, 특히, 터치형 디스플레이, 플렉서블 디스플레이 등 다양한 디스플레이의 보호막으로서 적용될 수 있다.
- [0081] 더불어, 본원의 구현예들에 의하여, 상기 다기능성 하드 코팅막은 내마모성, 부식 방지, 인쇄용 페인트, 또는 감광성 코팅과 같은 다른 처리제와의 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [0082] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막은 기재(베이스 필름) 상에 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 코팅한 후 경화하여 형성될 수 있다.
- [0083] 상기 다기능성 막-형성용 조성물을 상기 기재에 코팅하는 것은, 예를 들어, 스핀-코팅, 슬롯-다이코팅, 마이크로그래비아 코팅, 웹 코팅, 이중 슬릿 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 절연 코팅, 또는 존 캐스팅에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0084] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다기능성 막의 두께는 약 0.1 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다기능성 막의 두께는 약 0.1 μm 내지 약 100 μm , 약 0.1 μm 내지 약 90 μm , 약 0.1 μm 내지 약 80 μm , 약 0.1 μm 내지 약 70 μm , 약 0.1 μm 내지 약 60 μm , 약 0.1 μm 내지 약 50 μm , 약 0.1 μm 내지 약 40 μm , 약 0.1 μm 내지 약 30 μm , 약 0.1 μm 내지 약 20 μm , 약 0.1 μm 내지 약 10 μm , 약 1 μm 내지 약 100 μm , 약 1 μm 내지 약 90 μm , 약 1 μm 내지 약 80 μm , 약 1 μm 내지 약 70 μm , 약 1 μm 내지 약 60 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 약 1 μm 내지 약 40 μm , 약 1 μm 내지 약 30 μm , 약 1 μm 내지 약 20 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 약 3 μm 내지 약 100 μm , 약 3 μm 내지 약 90 μm , 약 3 μm 내지 약 80 μm , 약 3 μm 내지 약

70 μm , 약 1 μm 내지 약 60 μm , 약 3 μm 내지 약 50 μm , 약 3 μm 내지 약 40 μm , 약 3 μm 내지 약 30 μm , 약 3 μm 내지 약 20 μm , 또는 약 3 μm 내지 약 10 μm 일 수 있다.

[0085] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 특별히 제한되지 않으나, 투명하거나, 또는 투명하고 유연성을 가지는 것일 수 있으며, 예를 들어, 유리, 금속, 산화물, 실리콘, 또는 고분자 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 기재는 폴리에틸설향(polyethylsulfone, PES), PET, PC, PMMA, 폴리에틸렌 프탈레이트(polyethylene phthalate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 싸이클릭 올레핀 공중합체(cyclic olefin copolymer), 폴리에틸렌 나프탈레이트수지(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리이미드(polyimide), 무색 폴리이미드(cPI: colorless polyimide), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0087] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 다기능성 막을 포함하는, 보호막을 제공한다. 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0088] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 보호막은 현저히 향상된 경도와 함께, 내지문성, 접착성, 및 반사 방지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기능성을 함께 갖는 것일 수 있다.

[0089] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 보호막의 두께는 약 0.1 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 보호막의 두께는 약 0.1 μm 내지 약 100 μm , 약 0.1 μm 내지 약 90 μm , 약 0.1 μm 내지 약 80 μm , 약 0.1 μm 내지 약 70 μm , 약 0.1 μm 내지 약 60 μm , 약 0.1 μm 내지 약 50 μm , 약 0.1 μm 내지 약 40 μm , 약 0.1 μm 내지 약 30 μm , 약 0.1 μm 내지 약 20 μm , 약 0.1 μm 내지 약 10 μm , 약 1 μm 내지 약 100 μm , 약 1 μm 내지 약 90 μm , 약 1 μm 내지 약 80 μm , 약 1 μm 내지 약 70 μm , 약 1 μm 내지 약 60 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 약 1 μm 내지 약 40 μm , 약 1 μm 내지 약 30 μm , 약 1 μm 내지 약 20 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 약 3 μm 내지 약 100 μm , 약 3 μm 내지 약 90 μm , 약 3 μm 내지 약 80 μm , 약 3 μm 내지 약 70 μm , 약 1 μm 내지 약 60 μm , 약 3 μm 내지 약 50 μm , 약 3 μm 내지 약 40 μm , 약 3 μm 내지 약 30 μm , 약 3 μm 내지 약 20 μm , 또는 약 3 μm 내지 약 10 μm 일 수 있다.

[0091] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 보호막을 포함하는, 디바이스를 제공한다. 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0092] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 디바이스는 현저히 향상된 경도와 함께, 내지문성, 접착성, 및 반사 방지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기능성을 함께 갖는 상기 보호막을 포함함으로써, 상기 디스플레이의 수명, 내구성 등을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0093] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 디바이스는 디스플레이 또는 광전 디바이스(photovoltaic device)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0094] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 디스플레이는 터치 스크린 패널과 같은 터치형 디스플레이, LCD 디스플레이, LED 디스플레이, OLED 디스플레이, 플랫 패널 디스플레이, 터치 스크린 패널, 플라즈마 디스플레이, 전계 발광 디스플레이, 플렉서블 디스플레이, 터치형 플렉서블 디스플레이 등일 수 있으며; 또한, CRT 디스플레이, PDP 디스플레이, 터치패널, 또는 디지털 페이퍼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0095] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 디스플레이 디바이스는 텔레비전 수상기, 각종 오디오/비디오 시스템, 홈 시어터 시스템(home theater system), 데스크톱 컴퓨터 디바이스, 컴퓨터 모니터 디바이스, 카메라 디바이스, 동화상 촬영 디바이스, 전광판 또는 휴대용 단말 디바이스 등과 같이 정지 화상 또는 동화상을 표시할 수 있는 다양한 디바이스를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 휴대용 단말 디바이스로는, 노트북 컴퓨터 디바이스, 셀룰러 폰, 스마트 폰, 태블릿 PC, 전자책 단말 디바이스, 개인용 디지털 보조 디바이스(PDA), 내비게이션 단말 디바이스, 또는 휴대용 게임기 등 다양한 디바이스를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0096] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전 디바이스는 광 에너지를 전기 에너지로 변환하거나, 또는 전기 에너지를 광 에너지로 전환할 수 있는 다양한 공지의 광전 디바이스를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 광전 디

바이스는 공지의 다양한 태양전지 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0098] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0100] [실시예]

[0101] <다기능성 막-형성용 조성물의 제조>

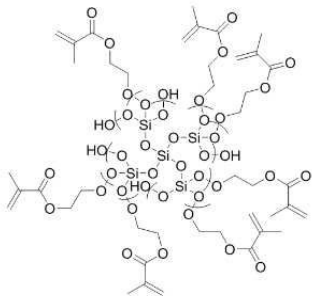
[0102] 본 실시예에 있어서 다기능성-막 형성용 조성물을 제조하기 위하여, 불소화 아크릴 코폴리머로서(분자량은 7,000 내지 20,000), UV 모노머로서 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate)와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), UV 개시제로서 Irgacure 184와 트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드(trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide, TPO), 용매로서 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK), 및 실리카 입자로서 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 혼합하여 다기능성 막-형성용 조성물을 제조하였다. 이 때, 상기 구성 성분의 함량은 하기 표 1에 기재하였다.

[0104] <실시예 1>

[0105] 비닐기에 의해 기능화된 TEOS "실리카 입자 A"를 포함하는 다기능성 막-형성용 조성물의 제조

[0106] 하기 식으로 나타내는 비닐기에 의해 기능화된 TEOS "실리카 입자 A"를 이용하여 하기 표 1에 기재된 함량으로 각 성분들을 혼합하여 다기능성 막-형성용 조성물을 제조하였다:

[0107] [실리카 입자 A]



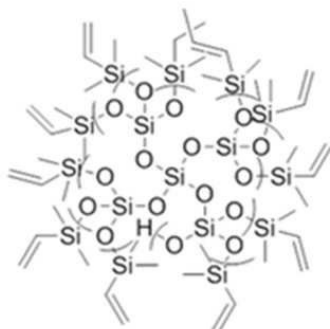
[0108]

[0110] <실시예 2>

[0111] 비닐기에 의해 기능화된 TEOS "실리카 입자 B"를 포함하는 다기능성 막-형성용 조성물의 제조

[0112] 하기 식으로 나타내는 비닐기에 의해 기능화된 TEOS "실리카 입자 B"를 이용하여 하기 표 1에 기재된 함량으로 각 성분들을 혼합하여 다기능성 막-형성용 조성물을 제조하였다:

[0113] [실리카 입자 B]



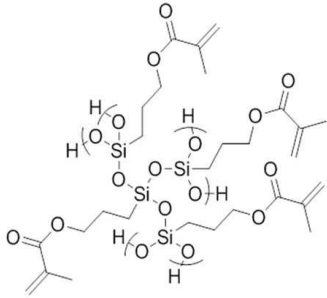
[0114]

[0116] <실시예 3>

[0117] 비닐기에 의해 기능화된 TEOS "실리카 입자 C"를 포함하는 다기능성 막-형성용 조성물의 제조

[0118] 하기 식으로 나타내는 비닐기에 의해 기능화된 TEOS "실리카 입자 C"를 이용하여 하기 표 1에 기재된 함량으로 각 성분들을 혼합하여 다기능성 막-형성용 조성물을 제조하였다:

[0119] [실리카 입자 C]



[0120]

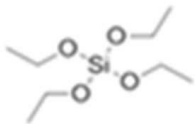
[0122] <비교예 1>

[0123] 상기 실시예 1 의 조성물의 구성 성분과 동일하되, 상기 기능화된 실리카 입자를 첨가하지 않고 비교예 1의 막-형성용 조성물을 제조하였다.

[0125] <비교예 2>

[0126] 상기 실시예 1 의 조성물의 구성 성분과 동일하되, 하기 "TEOS 실리카 입자"를 첨가하여 비교예 2의 막-형성용 조성물을 제조하였다:

[0127] [TEOS 실리카 입자]



[0128]

[0130] <다기능성 하드 코팅막의 제조>

[0131] 상기 실시예 1 내지 3 에서 각각 제조된 다기능성 막-형성용 조성물과 상기 및 비교예 1 및 2에서 각각 제조된 막 형성용 조성물을 이용하여 하드 코팅막을 제조하였다.

[0132] 우선, 기재로서 두께 125 μm 의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름[도레이첨단소재(주), XG7PL2], 바코터(bar coater), A₄ 용지, 고정 유리판, 오븐, UV 경화(UV curing) 장비를 준비하였다.

[0133] 재단기를 이용하여 상기 PET 필름을 4 인치(10x10) 크기로 재단하였고, 고정 유리판에 고정시켰다. 원하는 두께에 따른 바코터를 선택한 후(주로 사용되는 바는 3, 6, 9, 20, 및 22 번임), 피펫을 이용하여 약 1 mL의 상기 실시예 1 내지 3 에서 각각 제조된 다기능성 막-형성용 조성물과, 상기 비교예 1과 2에서 각각 제조된 막 형성용 조성물을 상기 필름에 떨어뜨린 후 코팅을 진행하였다. 이후, 상기 코팅된 필름을 오븐에서 80℃에 10 분 동안 건조시켰다. 이 때, 상기 필름의 두께는 4 μm 내지 5 μm 이다.

[0134] 상기 건조된 필름을 UV 경화 장비를 이용하여 20 mJ/cm^2 , 50 초(총 1,000 mJ) 동안 자외선(ultra-violet, UV)을 조사하여 경화시킴으로써, 실시예 1 내지 3의 다기능성 하드 코팅막 및 비교예 1 및 2의 하드 코팅막을 각각 제조하였다.

[0135] 이때, 상기 자외선 조사는 질소 분위기에서 중압 수는 램프 혹은 메탈 할라이드 램프를 이용하여 진행되며, 500 내지 2,000 mJ/cm^2 광량의 범위로 조사될 수 있고, 예를 들어, 상기 조사되는 자외선 양이 500 mJ/cm^2 이하이면, UV 불소화 아크릴 올리고머의 화학적 결합이 불충분하여 내지문 특성의 내구성을 확보할 수 없고, 상기 조사되는 자외선 양이 2,000 mJ/cm^2 이상이면, 경화가 너무 진행되어 다기능성 하드 코팅막의 경도가 감소할 수 있다.

[0137] <다기능성 하드 코팅막의 특성 분석>

[0138] 1. 접촉각(contact angle) 측정: 모델명은 Phoenix 150이고, 탈이온수를 고정된 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 다기능성 하드 코팅막 및 비교예 1과 비교예 2에 따라 제조된 하드 코팅막 각각에 한 방울 떨어뜨려 각도를 측정하였다.

[0139] 2. 경도(hardness): 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 다기능성 하드 코팅막 및 비교예 1과 비교예 2에 따라 제조된 하드 코팅막 각각을 기준이 되는 Pencil(4H)을 1 kg 하중에 45° 로 고정시킨 후, 5 cm 이상을 그어 긁힘의 유무를 판단하였다. 육안으로 조금이나마 긁힘이 있을 경우 grade가 더 낮은 pencil을 사용하여 다시 측정하였다.

[0141] 하기 표 1은, 실시예 1 내지 3 각각에 따른 다기능성 하드 코팅막 및 상기 비교예 1과 비교예 2 각각에 따른 하드 코팅막의 특성을 측정하여 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

표 1

구성성분	구성성분의 함량 및 결과				
	비교예 1	비교예 2	실시예 2	실시예 3	실시예 3
기능화된 실리카 입자		TEOS	비닐기에 의해 기능화된 TEOS 나노입자		
불소화 코폴리머	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
아크릴 모노머	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1
개시제	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
첨가제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Balance (Solvent)	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance
TEOS	-	3.7	-	-	-
기능화된 실리카 입자(A)	-	-	3.7	-	-
기능화된 실리카 입자(B)	-	-	-	3.7	-
기능화된 실리카 입자(C)	-	-	-	-	3.7
경도	3H	3H	4H	4H	4H
접촉각	100	96	105	103	105

[0142]

[0144] 상기 제조된 막들의 접촉각 측정 사진을 도 1에 나타내었으며, 도 1a는 비교예 1에 따라 제조된 하드 코팅막의 접촉각 측정 사진, 도 1b는 비교예 2에 따라 제조된 하드 코팅막의 접촉각 측정 사진, 도 1c는 실시예 3에 따라 제조된 다기능성 하드 코팅막의 접촉각 측정 사진을 나타낸다.

[0145] 상기 표 1 및 도 1에 나타낸 바와 같이, 실리카 입자를 포함하지 않는 비교예 1 및 비닐기에 의해 기능화되지 않은 TEOS 입자를 포함하는 비교예 2와 비교하여, 상기 비닐기에 의해 기능화된 TEOS 입자를 포함하는 실시예 1 내지 실시예 3은, 상기 형성된 다기능성 하드 코팅막의 경도 및 접촉각이 모두 향상 되었음을 확인할 수 있다.

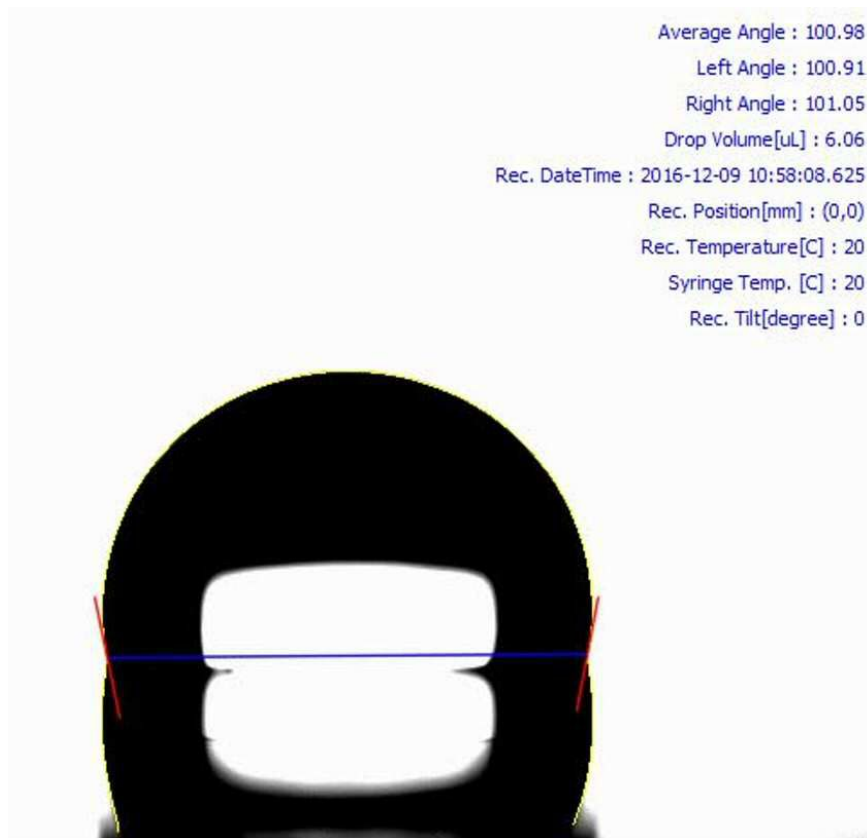
[0146] 상기와 같은 결과로 보아, 상기 실시예들에 따른 다기능성 막-형성용 조성물을 이용하여 형성된 하드 코팅막은, 상기 불소화 아크릴 코폴리머와 상기 기능화된 실리카 입자에 각각 함유된 비닐기들 간의 가교 결합에 의하여 경도가 향상된 것을 알 수 있었고, 또한 상기 불소화 아크릴 코폴리머에 함유된 불소 성분에 의해 소수성이 향상된 것을 알 수 있다.

[0148] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

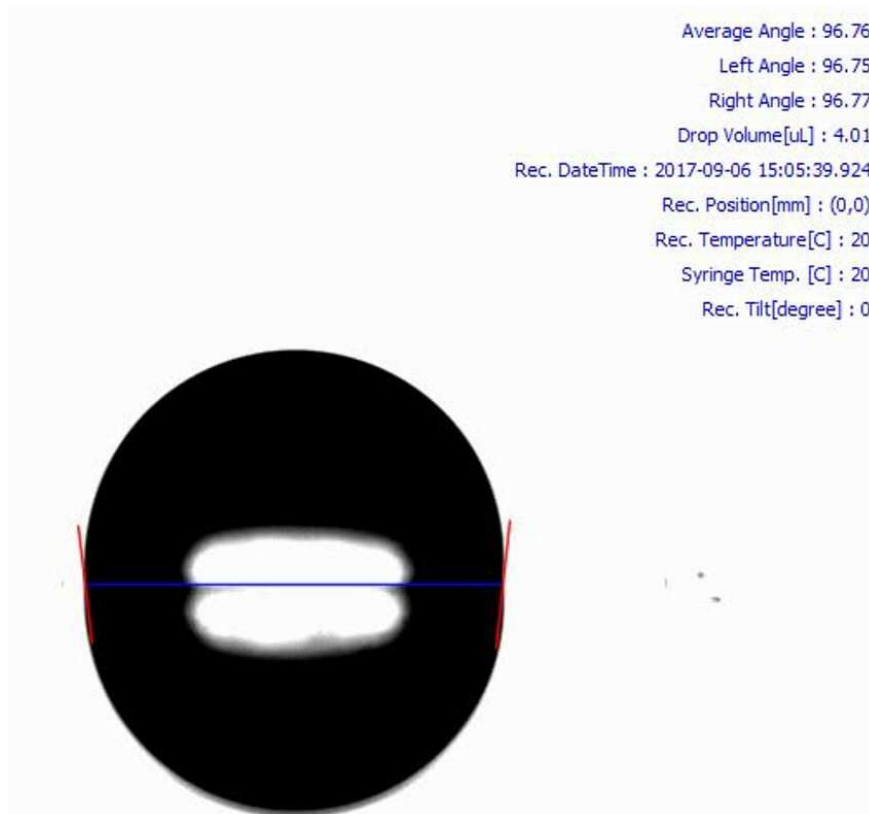
[0149] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1a



도면1b



도면1c

