

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 1월 4일 (04.01.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/005452 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 4/00 (2006.01) *C08F 230/08* (2006.01)
C09D 7/48 (2018.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C09D 135/02 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 222/10 (2006.01) *C08K 5/07* (2006.01)
C08F 222/22 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/008706

(22) 국제출원일: 2023년 6월 22일 (22.06.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0080485 2022년 6월 30일 (30.06.2022) KR

(71) 출원인: 동우 화인켐 주식회사 (**DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.**) [KR/KR]; 54631 전라북도 익산시 약촌로 132, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: 임거산 (**LIM, Geo-San**); 54631 전라북도 익산시 약촌로 132, Jeollabuk-do (KR). 최중환 (**CHOI, Jong-Han**); 54631 전라북도 익산시 약촌로 132, Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: (유)한양특허법인 (**HANYANG PATENT FIRM**); 06296 서울특별시 강남구 논현로38길 12, 한양빌딩, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

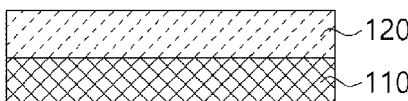
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: HARD COATING COMPOSITION, AND HARD COATING FILM, WINDOW, AND IMAGE DISPLAY DEVICE EACH EMPLOYING SAME

(54) 발명의 명칭: 하드코팅 조성물, 이를 적용한 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치

100



(57) Abstract: The present invention relates to: a hard coating composition comprising an acrylic-based silane compound and a fluorine-based UV-curable functional group-containing compound, the acrylic-based silane compound being contained in a content of 10 wt% or more relative to the total weight of the composition; and a hard coating film, a window, and an image display device, each of which employs the hard coating layer, leading to excellent scratch resistance, stain resistance, abrasion resistance, chemical resistance, adhesiveness, and bendability.

(57) 요약서: 본 발명은, 하드코팅 조성물에 아크릴계 실란 화합물; 및 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물을 포함하고, 조성물 전체 총 중량에 대하여, 상기 아크릴계 실란 화합물을 10 중량% 를 초과하여 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 하드코팅층을 적용함으로써 내스크래치성, 방오성, 내마모성, 내약품성, 밀착성 및 굴곡성이 우수한 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

WO 2024/005452 A1

명세서

발명의 명칭: 하드코팅 조성물, 이를 적용한 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 하드코팅 조성물, 이를 적용한 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 액정 표시(liquid crystal display: LCD) 장치 또는 유기 발광 표시(organic light emitting display: OLED) 장치 등과 같은, 화상 표시 장치의 박형화 및 플렉서블화가 지속되고 있다. 상기 화상 표시 장치는 스마트폰(smart phone), 태블릿(tablet) PC 뿐만 아니라, 각종 웨어러블 기기(wearable device)에 이르기까지 휴대성을 특징으로 하는 각종 스마트 기기(smart device)에 널리 적용되고 있다.
- [4] 이와 같은 플렉서블 디스플레이에는 투명하면서도 경도 등의 내구성, 휨 특성 및 방오특성 등의 기계적 특성을 갖도록 박판 유리의 편측 또는 양측에 추가적인 기재층을 윈도우층에 포함시키기도 한다.
- [5] 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0150626호는 유리기관 상에 단일 또는 복수의 충격 흡수층 및 코팅층을 포함하여 폴더블 특성을 유지한 채 내충격 특성이 개선된 윈도우를 제공하고 있다.
- [6] 그러나 상기 윈도우를 구성함에 있어서, 복수의 충격 흡수층을 배치하기 위해 점착층 등 추가 기재층을 개재함으로써 기관의 제작 공정이 복잡해지는 단점이 있다.
- [7] 따라서, 내구성을 위한 기재층을 글라스 상에 직접 형성하여 공정을 단순화하고, 밀착력이 뛰어나며, 투명하면서도 휨 특성 및 방오특성 등의 기계적 특성이 우수함으로써 플렉서블 특성 구현에 적합한 내구성을 가지는 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치에 대한 개발이 필요한 실정이다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여, 우수한 품질의 하드코팅 조성물을 제공하며, 상기 하드코팅 조성물로 형성된 하드코팅 필름을 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.
- [10] 구체적으로, 상기 하드코팅 필름을 적용함으로써, 투과율, 내스크래치성, 표면의 연필경도, 방오성, 내마모성, 내약품성, 밀착성, 고온고습 밀착성, 내굴곡성 및 하드코팅층의 비커스 경도가 뛰어난 윈도우 및 화상 표시 장치를 제공하는 것을 일 목적으로 한다.

[11] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명은, 아크릴계 실란 화합물 및 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물을 포함하는 하드코팅 조성물로, 조성물 전체 총 중량에 대하여, 상기 아크릴계 실란 화합물을 10 중량%를 초과하여 포함하는 하드코팅 조성물에 관한 것이다.

[14] 본 발명은, 상기 하드코팅 조성물로 형성된 하드코팅층의 비커스 경도가 25 kgf/mm² 이상인 것을 특징으로 한다.

[15] 본 발명은, 상기 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물이, UV 경화형 관능기를 1 내지 6개 가지는 것일 수 있다.

[16] 본 발명은, 광중합성 화합물, 개시제 및 용제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.

[17] 본 발명은, 상기 광중합성 화합물이 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트를 포함하는 것일 수 있다.

[18] 본 발명은, 상기 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트는, 광중합성 화합물 총 100 중량부에 대하여 10 중량부를 초과하여 포함되는 것일 수 있다.

[19] 본 발명은, 상기 광중합성 화합물이 무기 나노 필러를 더 포함하는 것일 수 있다.

[20] 본 발명은, 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[21] 본 발명은, 상기 첨가제가 레벨링제, 자외선 안정제 및 열 안정제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[22] 또한 본 발명은, 디스플레이용 글라스 상에 형성되기 위한 것으로, 상기 하드코팅 조성물로 형성된 하드코팅 필름에 관한 것이다.

[23] 본 발명은, 상기 디스플레이용 글라스가, UTG(Ultra Thin Glass)인 것일 수 있다.

[24] 본 발명은, 상기 디스플레이용 글라스 및 상기 하드코팅층이 별도의 층을 포함하지 않고 직접 접촉하여 형성되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[25] 본 발명은, 플렉서블 디스플레이에 적용되는 것일 수 있다.

[26] 또한 본 발명은, 디스플레이용 글라스; 및 상기 디스플레이용 글라스 상에 형성된 상기 하드코팅 필름을 포함하는 윈도우에 관한 것일 수 있다.

[27] 또한 본 발명은, 상기 윈도우를 포함하는 화상 표시 장치에 관한 것일 수 있다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물, 이를 적용한 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치는, 투과율, 내스크래치성, 연필경도, 방오성, 내마모성, 내약품성, 밀착성, 고온고습 밀착성 및 내굴곡성 및 하드코팅층의 비커스 경도 등이 우수한 물

적 특성을 가짐으로써, 플렉서블 디스플레이에 적용시 디바이스 신뢰성이 향상된 것일 수 있다.

- [30] 또한 본 발명에 따른 하드코팅 필름은, 글라스와 하드코팅 필름 사이에 별도의 층을 포함하지 않고, 직접 접촉하여 형성되어 각 기재층의 접합을 위한 공정을 생략할 수 있어, 종래 대비 제작 공정이 간소화될 수 있다.

[31]

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 필름이 적층된 디스플레이용 글라스 적층체의 적층구조를 도시한 것이다.

- [33] 상기 도에서 각 부호가 의미하는 바는 다음과 같다:

- [34] 100: 적층체

- [35] 110: 디스플레이용 글라스

- [36] 120: 하드코팅 필름

[37]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 본 발명은, 하드코팅 조성물로서 아크릴계 실란 화합물 및 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물을 포함하고, 조성물 전체 총 중량에 대하여 상기 아크릴계 실란 화합물을 10 중량%를 초과하여 포함함으로써 플렉서블 디스플레이의 사용에 호적한 하드코팅 필름 제조용 하드코팅 조성물, 이로부터 제조된 하드코팅층을 포함하는 하드코팅 필름, 상기 하드코팅 필름이 적층된 디스플레이용 글라스 적층체 및 이를 이용한 윈도우 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

[39]

- [40] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 양태를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에 통상의 지식을 가지는 자에게 있어서 자명할 것이다.

- [41] 본 명세서에서 사용되는 포함한다(comprises) 및/또는 포함하는(comprising)은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자 이외의 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 의미로 사용한다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[42]

- [43] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 조성물로 제조된 하드코팅 필름을 포함하는 적층체의 구조를 나타낸 것으로, 본 발명의 디스플레이용 글라스 적층체(100)는 도 1에 도시된 바와 같이 디스플레이용 글라스(110) 및 상기 디스플레이용 글라스(110) 상에 형성된 하드코팅 필름(120)을 포함하는 구조일 수 있다.

[44]

- [45] < 하드코팅 조성물 >

- [46] 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 조성물은, 아크릴계 실란 화합물 및 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물을 포함하며, 조성물 전체 총 중량에 대하여 상기 아크릴계 실란 화합물을 10 중량%를 초과하여 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [47] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 하드코팅 조성물은, 광중합성 화합물, 용제 및/또는 개시제 등을 더 포함할 수 있으며, 필요에 따라 첨가제로 레벨링제, 자외선 안정제 및 열 안정제 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 추가로 더 포함할 수 있다.
- [48] 본 발명의 하드코팅 조성물은, 유리, 바람직하게는 초박형 글라스에 도포되어, 디스플레이용 글라스에 대한 밀착성이 뛰어나고, 투과율, 내스크래치성, 연필 경도, 방오성, 내마모성, 내약품성, 밀착성, 고온고습 밀착성, 내굴곡성 및/또는 하드코팅층 비커스 경도 등의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 하드코팅 조성물일 수 있다.

[49]

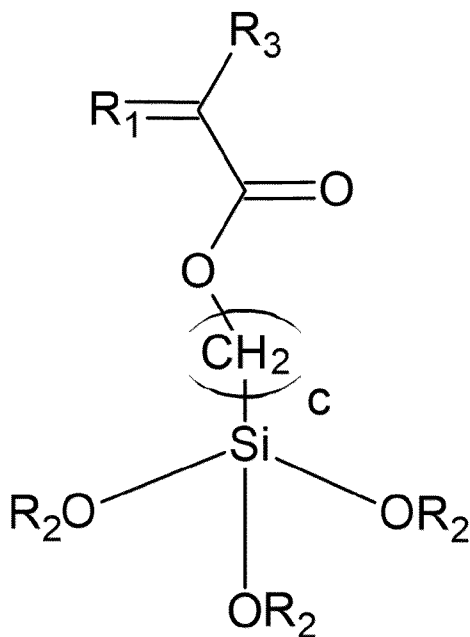
[50] 아크릴계 실란 화합물

[51] 상기 아크릴계 실란 화합물은, 구조 내에 규소(Si) 원소에 4개의 화학기가 연결되는 단량체 및 (메타)아크릴기를 포함하는 화합물을 의미한다. 아크릴계 실란의 실란기는 윈도우 적층체의 글래스와 화학적으로 결합을 형성하고, 아크릴기는 UV경화성 하드코트 조성물과 가교결합을 형성함에 따라 고온고습 내구성이 우수한 성능을 부여하여 우수한 내구성을 갖는다.

[52] 구체적으로 본 발명의 아크릴계 실란 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것일 수 있다.

[53] [화학식 1]

[54]



[55] 상기 화학식 1에서 R₁은, 이중결합을 갖는 어떠한 치환기이든 제한없이 포함할 수 있으며 예를 들어 탄소수 1 내지 5의 알케닐기 또는 산소 등일 수 있다. R₂는,

각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있다. R_3 는, 수소 또는 메틸기일 수 있다. c는 4 내지 14의 정수인 것이 본 발명의 효과 달성에 보다 바람직하다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아크릴계 실란 화합물은 상기 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여 10 중량%를 초과하여 포함될 수 있으며, 바람직하게는 11 중량% 초과 30 중량% 이하로 포함될 수 있다. 특히, 아크릴계 실란 화합물이 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여 10 중량% 이하로 포함되는 경우, 윈도우 적층체의 글래스와 아크릴계 실란 화합물의 반응성이 떨어져 고온고습 내구성이 취약한 문제점이 있다.

[57]

[58] 더 나아가, 상기 아크릴계 실란 화합물을 상기 범위로 포함함으로써 상기 하드코팅 조성물로 형성된 하드코팅층은 기재 간 밀착성이 좋고, 필름 기재층에 유연성을 부여하여 반복적인 폴딩 시 파단을 방지하는 효과를 가질 수 있으며, 내굴곡성 특성의 부여가 가능한 이점이 있다.

[59]

[60] 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물

[61] 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물은, 방오성 및 내마모성을 부여하는 성분으로서, 불소를 함유하고 있어야 하며, 이와 함께 UV 경화형 관능기를 갖고 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

[62] 구체적으로, 퍼플루오로기가 함유된 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐류 등이 사용될 수 있다. 이 때, 상기 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물은 UV 경화형 관능기를 1 내지 6개를 가지는 것이 바람직하나, 본 발명의 범위가 이들에만 한정되는 것은 아니며 UV 경화형 관능기를 가지면서 불소기를 함유하는 물질이면 적용 가능하다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물은 하드코팅 조성물 전체 총 중량에 대하여 0.01 내지 30 중량%를 포함하는 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%를 포함하는 것이 좋다. 0.01 중량% 이하이면 내마모성 및 방오성을 충분히 도모하기 어렵고 30 중량%를 초과할 경우 오히려 필름 정도 및 내마모성이 저하될 수도 있다.

[64]

[65] 광중합성 화합물

[66] 본 발명의 하드코팅층의 형성에 사용되는 광중합성 화합물은 광중합성 관능기를 포함하는 것으로서, 광중합성 모노머, 광중합성 올리고머 등일 수 있으며, 예를 들어 광 라디칼 중합성 화합물일 수 있다.

[67] 광중합성 모노머는 통상적으로 사용되는 광경화형 관능기로, 예를 들면 (메타)아크릴로일기, 비닐기, 스티릴기, 알릴기 등의 불포화기를 분자 내에 갖는 당해 기술분야에서 사용되는 모노머를 제한 없이 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로 예를 들면, 단관능 및/또는 다관능 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

- [68] 본 발명에 있어서, "(메타)아크릴-"은 "메타크릴-", "아크릴-" 또는 이 둘 모두를 지칭한다.
- [69]
- [70] (메타)아크릴레이트 모노머의 구체적인 예로는, (메타)아크릴산 에스테르로서, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤 트리(메타)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 비스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 디(메타)아크릴레이트, 상기 (메타)아크릴산 에스테르에 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 첨가 폴리(메타)아크릴레이트; 분자 중에 1 내지 3개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 올리고 에스테르 (메타)아크릴레이트, 올리고 에테르 (메타)아크릴산 에스테르, 올리고 우레탄 (메타)아크릴산 에스테르 및 올리고 에폭시 (메타)아크릴산 에스테르; 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메타)아크릴레이트 및 상기 (메타)아크릴산에스테르에 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 첨가 생성물; 및 모노(메타)아크릴산 에스테르, 가령 이소-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소-데실 (메타)아크릴레이트, 스테아릴 (메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메타)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트 등의 3관능 이하의 (메타)아크릴로일기를 갖는 단량체 및 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨히드록시펜타(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.
- [71] 광중합성 올리고머는 예를 들면, 에폭시 (메타)아크릴레이트, 우레탄 (메타)아크릴레이트 및 폴리에스테르(메타)아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로 우레탄(메타)아크릴레이트와 폴리에스테르(메타)아크릴레이트를 혼합하여 사용하거나, 2종의 폴리에스테르(메타)아크릴레이트를 혼합하여 사용할 수 있다. 경화물의 스크래치 내성 및 경도를 향상시키고, 하드코팅층의 탄성률을 증가시키기 위해 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것이 바람직하다.
- [72] 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트는 분자 내에 히드록시기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트와 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 당업계에 공지된 방법에 따라 촉매 존재 하에서 반응시켜 제조할 수 있다.
- [73] 분자 내에 히드록시기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트의 구체적인 예는, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시이소프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 개환 히드록시아크릴레이트,

펜타에리스리톨트리/테트라(메타)아크릴레이트 혼합물 및 디펜타에리스리톨펜타/헥사(메타)아크릴레이트 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[74] 또한 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 구체적인 예는, 1,4-디이소시아나토부탄, 1,6-디이소시아나토헥산, 1,8-디이소시아나토옥탄, 1,12-디이소시아나토도데칸, 1,5-디이소시아나토-2-메틸펜탄, 트리메틸-1,6-디이소시아나토헥산, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 트랜스-1,4-시클로헥센디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트, 톨루엔-2,4-디이소시아네이트, 톨루엔-2,6-디이소시아네이트, 자일렌-1,4-디이소시아네이트, 테트라메틸자일렌-1,3-디이소시아네이트, 1-클로로메틸-2,4-디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐이소시아네이트), 4,4'-옥시비스(페닐이소시아네이트), 헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 유도되는 3관능 이소시아네이트, 및 트리메탄프로판올어덕트 톨루엔디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[75] 더욱 구체적으로, 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는 분자 내에 하기 화학식 2로 표시되는 치환기 및 (메타)아크로일기를 각각 2개 이상 포함하는 화합물일 수 있다.

[76] [화학식 2]

[77] $*-OC(=O)NH-*$

[78] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머는, 하기 화학식 3으로 표시되는 디이소시아네이트 바람직하게는 1mol과 활성 수소 함유 중합성 불포화 화합물 바람직하게는 2mol을 반응하여 생성된 것일 수 있다.

[79] [화학식 3]

[80] $R_4-OC(=O)NH-R_6-NHC(=O)O-R_5$

[81] 식 중에서, R_4 및 R_5 는, 각각 독립적으로, 활성 수소 함유 중합성 불포화 화합물로부터 유도된 (메타)아크릴로일기를 포함하는 치환기이고, R_6 은 디이소시아네이트로부터 유도된 2가 치환기이다.

[82] 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머의 구체적인 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 및 2,4-톨일렌 디이소시아네이트의 반응, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 반응, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 및 2,4-톨일렌 디이소시아네이트의 반응, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 반응, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트 및 2,4-톨루엔 디이소시아네이트의 반응, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 반응, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트 및 디사이클로헥실 메탄 디이소시아네이트의 반응, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 반응, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트 및 디사이클로헥실 메탄 디이소시아네이트의 반응의 생성물일 수 있다.

- [83] 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트는 폴리에스테르 폴리올과 아크릴산을 당업계에 공지된 방법에 따라 반응시켜 제조할 수 있다.
- [84] 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트는 예를 들어, 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리에스테르 디아크릴레이트, 폴리에스테르 테트라아크릴레이트, 폴리에스테르 헥사아크릴레이트, 폴리에스테르펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 폴리에스테르 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 및 폴리에스테르 펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트로 이루어진 군에서 1종 이상 선택될 수 있으나, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [85] 특히, 높은 비커스 경도를 확보하기 위해서는 수소결합이 가능한 우레탄기를 가짐으로써 가교도를 높일 수 있는 6관능 이상의 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트; 및/또는 14 관능의 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 상기 14 관능의 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트는 다관능 화합물임에도 특유의 구조에 기인하여, 조성물에 포함된 경우 경도를 낮추는 특성을 갖는다.
- [86] 6관능 이상의 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트를 포함하여 2종 이상의 아크릴레이트를 혼합하여 사용하는 경우, 상기 6관능 이상의 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트는 광중합성 화합물 총 100 중량부에 대하여 10 중량부를 초과하여 포함되는 것일 수 있으며, 10 중량부 초과 85 중량부 미만으로 포함되는 것이 하드코팅 필름의 경도를 높일 수 있다는 측면에서 더욱 바람직하다.
- [87] 광중합성 모노머, 광중합성 올리고머는 각각 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 광중합성 모노머와 광중합성 올리고머를 혼합하여 사용하는 경우에는 하드코팅 조성물의 작업성 및 상용성을 증가시킬 수 있다.
- [88] 상기 광중합성 모노머와 광중합성 올리고머의 함량비는 특별히 한정되지 않고 하드코팅층의 저장 탄성률, 수축력 및 작업성 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있으며, 예를 들면 중합성 모노머에 대한 중합성 올리고머의 함량비가 (1:10) 내지 (10:1)의 비율로 포함될 수 있다. 중합성 모노머에 대한 중합성 올리고머의 함량비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 하드코팅층의 저장 탄성률이 감소하거나 수축력이 증가하여 경도 및 유연성이 저하됨에 따라 결이 발생할 수 있다.
- [89] 상기 광중합성 화합물의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여, 1 내지 80 중량%, 바람직하게는 5 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 중합성 화합물이 1 중량% 미만인 경우, 하드코팅층의 탄성률이 감소하여 굽힘시 하드코팅층에 크랙이 쉽게 발생할 수 있으며, 80 중량%를 초과하는 경우, 점도가 높아져 도포성이 저하되고, 표면 레벨링이 부족하여 외관 특성에 문제가 생길 수 있다.
- [90]
- [91] 상기 광중합성 화합물은 경도와 내스크래치성을 향상시키기 위하여 무기 나노 필러를 함께 사용할 수 있다. 상기 무기 나노 필러는 일반적으로 100nm 미만, 바람직하게는 10 내지 100nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 50nm의 무기 나노 필러를 사용할 수 있다. 대표적인 무기 나노 필러로는 예를들어 실리카, 알루미늄옥

사이드 입자, 티타늄옥사이드 입자 및/또는 징크옥사이드 입자 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 실리카를 사용할 수 있다. 실리카는 표면에 광반응에 참여할 수 있는 광경화성 기를 가진 것일 수 있고, 가지지 않은 것일 수도 있다.

[92] 상기 무기 나노 필러는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 함량을 조절하여 첨가가 가능하다.

[93]

[94] 용제

[95] 상기 용제는 상기 언급한 바의 조성을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것으로 본 기술분야의 코팅층 형성용 조성물의 용제로 알려진 것이라면 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[96] 사용 가능한 용제는 알코올계(메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스 등), 케톤계(메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 시클로헥사논 등), 아세테이트계(에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 노말부틸아세테이트, 터셔리부틸아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트 등), 헥산계(헥산, 헵탄, 옥탄 등), 벤젠계(벤젠, 톨루엔, 자일렌 등), 에테르계(디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등) 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 예시된 용제들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[97] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용제는 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여 10 내지 95 중량%를 사용한다. 만약, 상기 용제의 함량이 상기 함량 미만이면 점도가 높아 작업성이 떨어질 뿐만 아니라 기재필름의 스웰링을 충분히 진행시킬 수 없으며, 반대로 상기 범위를 초과할 경우에는 건조 과정에서 시간이 많이 소요되고 경제성이 떨어지는 문제가 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[98]

[99] 개시제

[100] 상기 개시제는 당해 기술분야에서 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 하이드록시케톤류, 아미노케톤류, 수소탈환형 광개시제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[101] 구체적으로, 상기 광개시제로는 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]2-모폴린프로판온-1, 디페닐케톤, 벤질디메틸케탈, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-온, 4-하이드록시시클로페닐케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논, 안트라퀴논, 플루오렌, 트리페닐아민, 카바졸, 3-메틸아세토페논, 4-크놀로아세토페논, 4,4-디메톡시아세토페논, 4,4-디아미노벤조페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 벤조페논,

디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군 으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [102] 이러한 개시제는 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 바람직 하기로 1 내지 5 중량% 범위로 사용한다. 만약 그 함량이 상기 범위 미만이면 조 성물의 경화 속도가 늦고 미경화가 발생하여 기계적 물성이 떨어지고, 이와 반대 로 상기 범위를 초과하면 과경화로 인해 도막에 크랙이 발생할 수 있다.

[103]

[104] 첨가제

- [105] 또한, 본 발명에 따른 하드코팅층의 형성에 사용되는 하드코팅 조성물은 레벨 링제, 자외선 안정제 및/또는 열 안정제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- [106] 레벨링제는 도막의 평활성 및 코팅성을 부여하는 성분이다. 상기 레벨링제는 당 업계에서 통상적으로 사용하는 레벨링제의 적용이 가능하며, 예를 들면 실리 콘계 레벨링제, 불소계 레벨링제, 아크릴 고분자계 레벨링제 등을 들 수 있다. 이 들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있지만, 반드시 이들에 한정되는 것 은 아니다.

- [107] 레벨링제는 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 1중량%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [108] 자외선 안정제는 자외선을 차단 또는 흡수하여, 경화된 하드코팅층의 자외 선 노출에 의한 분해, 변색, 부스러짐을 방지하는 성분이다. 상기 자외선 안정 제는 작용 기구에 따라 구분되는 흡수제, 소광제(Quenchers), 힌더드 아민 광안 정제(HALS, Hindered Amine Light Stabilizer) 등; 또는 화학 구조에 따라 구분되 는 페닐 살리실레이트(Phenyl Salicylates, 흡수제), 벤조페논(Benzophenone, 흡수 제), 벤조트리아졸(Benzotriazole, 흡수제), 니켈유도체(소광제), 라디칼 스캐빈저 (Radical Scavenger); 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사 용할 수 있으며 하드코팅층의 초기 색상을 크게 변화시키지 않는 자외선 안정제 라면 그 종류를 특별히 한정하지는 않는다.

- [109] 열 안정제로는 예를 들면 상업적으로 적용할 수 있는 제품으로 1차 열 안정제인 폴리페놀계, 2차 열 안정제인 포스페이트계 및 락톤계를 각각 단독 또는 혼용하 여 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [110] 상기 자외선 안정제와 열 안정제는 자외선 경화성에 영향이 없는 수준에서 적 절히 함량을 조정하여 사용할 수 있으며, 구체적으로 본 발명의 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여 0.0 내지 3 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

[111]

- [112] 상기 첨가제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 함량을 조 절하여 첨가가 가능하다.

[113]

- [114] 하드코팅층은 당해 기술분야에서 알려진 방법을 통해 제조된 것일 수 있다. 상기 하드코팅층의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 5 내지 100 μm 일 수 있다. 두께가 상기 범위 내인 경우 보다 우수한 정도를 나타낼 수 있다.
- [115]
- [116] 본 발명의 실시예에 따른 하드코팅 필름은, 디스플레이용 글라스(110) 상에 하드코팅 조성물을 도공하여 건조 및 UV 경화 단계를 거쳐 형성된 하드코팅 필름(120)을 포함하는 것일 수 있다.
- [117] 상기 하드코팅 필름을 건조하는 단계는, 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있고, 50 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 또는 50 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 온도로 수행할 수 있다.
- [118] 상기 하드코팅 필름을 경화시키는 단계는, 50 내지 1000 mJ/cm^2 , 바람직하게는 200 내지 800 mJ/cm^2 의 UV 광선 등의 활성화선을 조사한다. 조사에 사용되는 광원으로는 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 금속 할로겐화물 램프, 아르곤 가스 레이저 등을 사용할 수 있으며, 경우에 따라 X선, 전자선 등도 이용할 수 있다.
- [119]
- [120] <하드코팅 필름(120)>
- [121] 본 발명의 하드코팅 필름(120)은, 상술한 하드코팅 조성물로 제조된 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [122] 본 발명의 일 실시예에 따르면 하드코팅 필름(120)은, 아크릴계 실란 화합물; 및 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물을 포함하는, 하드코팅 조성물을 포함하여 형성된 것으로, 조성물 전체 총 중량에 대하여, 상기 아크릴계 실란 화합물을 10 중량%를 초과하여 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [123] 도 1을 참조하면, 상기 하드코팅 필름(120)은 상기 디스플레이용 글라스(110) 상에 형성되며 적층체(100)의 최외각에 형성될 수 있다. 상기 하드코팅 필름(120)은 점착층 등 별도의 기재층 등의 층이 없이 글라스 상에 직접 형성되어 기재 간 밀착성을 확보하고, 표면에 노출되어 내충격성 및 방오성 등 필름을 보호하는 기능을 부여한다.
- [124]
- [125] <디스플레이용 적층체>
- [126] 본 발명의 디스플레이용 글라스 적층체(100)는, 상술한 하드코팅 필름을 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 도 1에 도시된 바와 같이 디스플레이용 글라스(110) 및 상기 디스플레이용 글라스(110) 상에 형성된 하드코팅 필름(120)을 포함하는 구조일 수 있다.
- [127]
- [128] 디스플레이용 글라스(110)

- [129] 상기 디스플레이용 글라스(110)는, 기존의 유리 기판을 대체하여 상기 하드코팅 필름(120) 및 타 기재 혹은 패넬을 지지하기 위한 것으로, 전자기기의 디스플레이를 위하여 박형글라스 또는 곡면글라스 중 어느 하나로 이루어질 수 있다. 상기 박형글라스는 평면 글라스 및 플렉시블 글라스를 포함할 수 있다.
- [130] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디스플레이용 글라스(110)는, UTG(ultra thin glass)를 적용할 수 있다. UTG(ultra thin glass)는 디스플레이 커버 윈도우에 쓰이는 초박형 강화유리 소재의 부품으로 투명도가 높고 두께가 10 내지 100 μ m 정도로 초박형인 것으로 유연하게 폴딩이 가능한 특성을 가진다.
- [131] 본 발명에 있어서, 상기 "투명"이란 가시광선의 투과율이 70% 이상 또는 80% 이상인 것을 의미한다.
- [132] 상기 디스플레이용 글라스(110)는 내구성을 확보하기 위해 후술할 하드코팅 필름(120) 등의 추가적인 기재층을 포함할 수 있다. 일반적으로 기재층을 형성하거나 접합하기 위해 접착층 또는 점착층을 포함하게 되는데, 본 발명에 따른 하드코팅 필름에 의하면, 하드코팅층의 접합을 위해 별도의 기재층을 포함하지 않고, 디스플레이용 직접 접촉하여 형성되는 것을 특징으로 하여, 종래 적층체 대비 제작 공정이 간소화될 수 있다.
- [133]
- [134] <윈도우 및 화상 표시 장치>
- [135] 본 발명의 실시예들은 상술한 하드코팅 필름(120) 또는 이를 포함하는 적층체(100)를 포함한 윈도우 및 화상 표시 장치를 제공한다.
- [136] 예를 들면, 상술한 하드코팅 필름 또는 이를 포함하는 적층체를 포함하는 윈도우 또는 윈도우 적층체로 적용될 수 있다. 이 때 하드코팅 필름이 형성된 윈도우의 일면에는 편광층 또는 터치 센서층 중 적어도 하나가 적층될 수 있다. 이러한 윈도우 또는 윈도우 적층체는 화상 표시 장치의 최외면에 형성된 윈도우 필름으로 적용될 수 있다. 또한, 상기 하드코팅 필름은 예를 들면, 화상 표시 장치의 내부에 삽입될 수도 있다.
- [137] 상기 화상 표시 장치는 액정 표시 장치, 전계 발광 표시 장치, 플라즈마 표시 장치, 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치를 포함하며, 유연성, 굽힘 특성을 보유한 플렉서블 디스플레이 장치일 수 있다.
- [138] 이 경우, 본 발명의 실시예들에 따른 하드코팅 적층체가 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 윈도우 혹은 윈도우 적층체로 보다 효과적으로 적용될 수 있다. 본 발명의 실시예들에 따른 하드코팅 필름에 포함된 기재층 및 이접착층의 상호작용을 통해 윈도우의 유연성 및 내구성이 함께 향상되며, 대전 방지 성능이 함께 구현될 수 있다. 이에 따라, 예를 들면 상기 플렉서블 표시 장치의 내충격성, 내마모성이 향상됨과 동시에 굽힘, 벤딩(bending) 시에도 크랙, 박리 등과 같은 손상이 방지될 수 있다.
- [139]

발명의 실시를 위한 형태

[140] 이하, 구체적으로 본 발명의 실시예를 기재한다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. "%" 및 "부"는, 특별히 기재가 없는 한, 각각 질량% 및 질량부이다.

[141]

[142] **제조예: 하드코팅 조성물의 제조**

[143] 제조예 1

[144] 조성물 총 중량에 대해서, 23.1 중량% 14관능 아크릴레이트(오사카유키화학, VISCOAT #1000), 9.9 중량% 6관능 우레탄 아크릴레이트(공영사, UA-306H), 1 중량% 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 1 중량% 불소계 UV경화형 관능기 함유 화합물(신에츠사, KY-1203), 50 중량% 메틸에틸케톤, 15 중량% 아크릴계 실란 화합물(신에츠 실리콘, KR-513)을 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 이용하여 여과하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[145]

[146] 제조예 2

[147] 조성물 총 중량에 대해서, 23.1 중량% 14관능 아크릴레이트(오사카유키화학, VISCOAT #1000), 9.9 중량% 6관능 우레탄 아크릴레이트(공영사, UA-306H), 1 중량% 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 1 중량% 불소계 UV경화형 관능기 함유 화합물(신에츠사, KY-1203), 50 중량% 메틸에틸케톤, 15 중량% 아크릴계 실란 화합물(신에츠 실리콘, KBM-5803)을 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 이용하여 여과하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[148]

[149] 제조예 3

[150] 조성물 총 중량에 대해서, 9.9 중량% 14관능 아크릴레이트(오사카유키화학, VISCOAT #1000), 23.1 중량% 6관능 우레탄 아크릴레이트(공영사, UA-306H), 1 중량% 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 1 중량% 불소계 UV경화형 관능기 함유 화합물(신에츠사, KY-1203), 50 중량% 메틸에틸케톤, 15 중량% 아크릴계 실란 화합물(신에츠 실리콘, KR-513)을 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 이용하여 여과하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[151]

[152] 제조예 4

[153] 조성물 총 중량에 대해서, 9.9 중량% 14관능 아크릴레이트(오사카유키화학, VISCOAT #1000), 23.1 중량% 6관능 우레탄 아크릴레이트(공영사, UA-306H), 1 중량% 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 1 중량% 불소계 UV경화형 관능기 함유

유 화합물(신에츠사, KY-1203), 50 중량% 메틸에틸케톤, 15 중량% 아크릴계 실란 화합물(신에츠 실리콘, KBM-5803)을 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 이용하여 여과하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[154]

[155] 제조예 5

[156] 조성물 총 중량에 대해서, 31.5 중량% 14관능 아크릴레이트(오사카유키화학, VISCOAT #1000), 13.5 중량% 6관능 우레탄 아크릴레이트(공영사, UA-306H), 1 중량% 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 1 중량% 불소계 UV경화형 관능기 함유 화합물(신에츠사, KY-1203), 50 중량% 메틸에틸케톤, 3 중량% 아크릴계 실란 화합물(신에츠 실리콘, KR-513)을 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 이용하여 여과하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[157]

[158] 제조예 6

[159] 조성물 총 중량에 대해서, 31.5 중량% 14관능 아크릴레이트(오사카유키화학, VISCOAT #1000), 13.5 중량% 6관능 우레탄 아크릴레이트(공영사, UA-306H), 1 중량% 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 1 중량% 불소계 UV경화형 관능기 함유 화합물(신에츠사, KY-1203), 50 중량% 메틸에틸케톤, 3 중량% 아크릴계 실란 화합물(신에츠 실리콘, KBM-5803)을 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 이용하여 여과하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[160]

[161] 제조예 7

[162] 조성물 총 중량에 대해서, 13.5 중량% 14관능 아크릴레이트(오사카유키화학, VISCOAT #1000), 31.5 중량% 6관능 우레탄 아크릴레이트(공영사, UA-306H), 1 중량% 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 1 중량% 불소계 UV경화형 관능기 함유 화합물(신에츠사, KY-1203), 50 중량% 메틸에틸케톤, 3 중량% 아크릴계 실란 화합물(신에츠 실리콘, KR-513)을 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 이용하여 여과하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.

[163]

[164] **실시예 및 비교예: 하드코팅 필름의 제조**

[165] 디스플레이용 글라스 상에 상기 제조예 1 내지 7의 하드코팅 조성물을 하기 표 1에 기재된 구조로 적층하여 하드코팅 필름을 제조하였다. 구체적으로, 50 μ m 박형글라스 상에 하드코팅층을 형성하기 위해 각 실시예 및 비교예에 맞는 제조예의 조성물을 도공하여 하드코팅층을 형성하였다. 각 제조예의 조성물을 12번 바코터를 이용하여 하드코팅층 조성물을 도공한 후 90°C로 2분간 용제를 건조하였다. 건조된 도막에 질소를 퍼지하여 질소 조건 하에 600mJ/cm²의 광량으로 UV를 조사하여 7 μ m 하드코팅층을 형성하여, 최종 적층 하드코팅 필름을 제조하였다.

[166] [표1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
(단위: 중량%)	제조예1	제조예2	제조예3	제조예4	제조예5	제조예6	제조예7
14관능 폴리에스테르 아크릴 레이트	23.1	23.1	9.9	9.9	31.5	31.5	13.5
6관능 우레탄 아크릴 레이트	9.9	9.9	23.1	23.1	13.5	13.5	31.5
개시제	1	1	1	1	1	1	1
용제	50	50	50	50	50	50	50
불소계 UV경화 형 관능 기 함유 화학물	1	1	1	1	1	1	1
아크릴 계 실란 화합물 1	15		15		3		3
아크릴 계 실란 화합물 2		15		15		3	
총 합	100	100	100	100	100	100	100
고형분	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2

[167] - 14관능 폴리에스테르아크릴레이트: VISCOAT #1000(오사카 유키화학)

[168] - 6관능 우레탄 아크릴레이트: UA-306H (공영사)

[169] - 개시제: Micure CP4(1-하이드록시시클로헥실페닐케톤; 미원스페셜티케미칼사)

[170] - 용제: MEK(메틸에틸케톤; 대림사)

[171] - 불소계 UV경화형 관능기 함유 화학물: KY-1203 (신에츠사)

[172] - 아크릴계 실란 화합물 1: KR-513 (신에츠 실리콘사)

[173] - 아크릴계 실란 화합물 2: KBM-5803 (신에츠 실리콘사)

[174]

[175] 실험예

[176] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 하드코팅 필름의 물성을 아래와 같은 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[177]

[178] (1) 투과율

[179] 코팅 필름을 무라카미 사 헤이즈미터 HM-150N를 이용하여 투과율을 측정하였다.

[180]

[181] (2) 내스크래치성

[182] 하드코팅 면이 상부로 가도록 기재 필름을 투명접착체를 이용하여 글래스에 접합한 후 스틸울(#0000)을 이용하여 500g/cm²의 하중으로, 10회 왕복 마찰시켜 내스크래치성을 측정하였다.

[183] <평가 기준>

[184] ○: 측정부를 삼파장 램프에 투과 및 반사하여 관찰시 스크래치가 시인되지 않거나, 10개 이하의 스크래치가 시인된다.

[185] X: 측정부를 삼파장 램프에 투과 및 반사하여 관찰시 스크래치가 10개 넘게 시인된다.

[186]

[187] (3) 연필경도

[188] 하드코팅 면이 상부로 가도록 기재 필름을 글래스에 고정 후, 1kg 하중 하에서 연필경도를 측정하였다. 동일 경도의 연필로 1cm 길이로 5회 테스트 실시하여 4회 이상 OK인 경도를 연필경도로 표기하였다.

[189]

[190] (4)방오성

[191] KRUSS사의 접촉각 측정기 DSA100을 이용하여 물의 접촉각을 측정하였다. 상온에서 액체 방울량은 3 μ l로 하였다. 물의 접촉각이 110°이상일 경우를 접촉각 합격기준으로 선정하였다.

[192]

[193] (5) 내마모성

[194] 대성정밀사의 내마모 측정장비를 통해 측정을 하였다. 코팅 표면을 내마모 테스트용 지우개와 추 500g을 이용하여 3000회 문지른 후 접촉각을 측정하였다. 이때, 물의 접촉각이 95°이상일 경우를 내마모성 합격기준으로 선정하였다.

[195]

[196] (6) 내약품성

[197] 대성정밀사의 내마모 측정장비를 통해 측정을 하였다. 코팅 표면을 내마모 테스트용 지우개와 추 500g을 이용하여 3000회 문지른 후 접촉각을 측정하였다. 50

회 마다 에탄올(순도 99.8%)을 문지르는 샘플 위에 도포한다. 이때, 물의 접촉각이 95°이상일 경우를 내마모성 합격기준으로 선정하였다.

[198]

[199] (7) 밀착성

[200] 하드코팅 면이 상부로 가도록 기재 필름을 투명점착체를 이용하여 글래스에 접합한 후, 1mm 간격으로 가로 세로 100개의 정사각형 형태로 커터칼로 하드코팅면에 흠집을 낸 후 니치방 테이프를 이용하여 3회 밀착성 테스트를 실시하였다.

[201] 결과는 "밀착성 테스트 후 OK인 사각형의 수/100"로 표기하였다.

[202] <평가 기준>

[203] ○: 100/100

[204] X: 0 내지 99/100

[205]

[206] (8) 고온고습 밀착성

[207] 60°C항온항습 챔버에 240hr 투입 후 하드코팅 면이 상부로 가도록 기재 필름을 투명점착체를 이용하여 글래스에 접합한 후, 1mm간격으로 가로 세로 100개의 정사각형 형태로 커터칼로 하드코팅면에 흠집을 낸 후 니치방 테이프를 이용하여 3회 밀착성 테스트를 실시하였다.

[208] 결과는 "밀착성 테스트 후 OK인 사각형의 수/100"로 표기하였다.

[209] <평가 기준>

[210] ○: 100/100

[211] X: 0 내지 99/100

[212]

[213] (9) 내굴곡성

[214] 상기 제조된 하드코팅 필름을 하드코팅층이 서로 맞닿도록 하며, 접히는 부분의 곡률반경이 5mm 가 되도록 20만회 반복하여 폴딩 테스트를 실시하였다.

[215] <평가 기준>

[216] ○: 크랙이나 파단 미발생

[217] X: 크랙이나 파단 발생

[218]

[219] (10) 비커스 경도 측정

[220] 하드코팅 필름이 상부로 가도록 샘플을 놓고, 나노인덴터(피셔사)를 이용하여 5mN의 미소하중으로 하드코팅층의 비커스 경도를 측정하였다.

[221]

[222] [표2]

	실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	비교 예1	비교 예2	비교 예3

적층구조 및 평가 항목	제조 예1	제조 예2	제조 예3	제조 예4	제조 예5	제조 예6	제조 예7
	글라스	글라스	글라스	글라스	글라스	글라스	글라스
1) 투과율(%)	91.7	91.9	91.7	91.9	91.5	91.5	91.7
2) 내스크래치성	○	○	○	○	○	○	○
3) 연필경도	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
4) 방오성(°)	111	111	110	112	111	110	111
5) 내마모성(°)	103	102	100	102	106	104	105
6) 내약품성(°)	101	99	98	101	101	100	102
7) 밀착성	○	○	○	○	○	○	○
8) 고온고습 밀착성	○	○	○	○	X	X	X
9) 내굴곡성	○	○	○	○	○	○	○
10) 하드코팅층 비커스 경도[kgf/mm ²]	25.4	25.4	32.9	32.9	27.7	27.7	36.5

[223] 상기 표 1의 실험데이터를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 적층체를 적용한 실시예 1 내지 4의 경우, 투과율, 내스크래치성, 연필 경도, 방오성, 내마모성, 내약품성, 밀착성, 고온고습 밀착성, 내굴곡성 및 하드코팅층 비커스 경도 평가에서 모두 우수한 결과를 나타낸 반면, 본 발명의 실시예에서 벗어나는 비교예 1 내지 3은 투과율, 내스크래치성, 연필 경도, 방오성, 내마모성, 내약품성, 밀착성, 고온고습 밀착성, 내굴곡성 및 하드코팅층 비커스 경도 평가 중 하나 이상의 평가 기준이 본 발명에 미치지 못하여, 플렉서블 디스플레이용으로 적합할 만큼의 물적 특성을 나타내지 못하였다. 특히 아크릴계 실란 화합물을 하드코팅 조성물 총 중량에 대하여 10중량% 이하로 포함한 비교예의 경우, 고온 고습 조건에서의 밀착성이 현저히 떨어지는 결과를 확인할 수 있었다.

[224] 따라서, 본 발명에 따른 하드코팅 조성물 및 이를 적용한 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치는, 내구성 측면에서 특히, 고온 고습 조건에서도 우수한 물적 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[225]

[226]

산업상 이용가능성

[227] 본 발명에 따른 하드코팅 조성물, 이를 적용한 하드코팅 필름, 윈도우 및 화상 표시 장치는, 투과율, 내스크래치성, 연필경도, 방오성, 내마모성, 내약품성, 밀착성, 고온고습 밀착성 및 내굴곡성 및 하드코팅층의 비커스 경도 등이 우수한 물

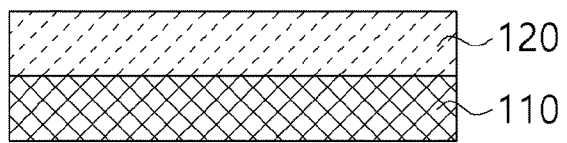
적 특성을 가짐으로써, 플렉서블 디스플레이에 적용시 디바이스 신뢰성이 향상된 것일 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 아크릴계 실란 화합물 및 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물을 포함하는 하드코팅 조성물로,
조성물 전체 총 중량에 대하여, 상기 아크릴계 실란 화합물을 10 중량%를 초과하여 포함하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 2] 상기 하드코팅 조성물로 형성된 하드코팅층의 비커스 경도가 25 kgf/mm² 이상인 것을 특징으로 하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 불소계 UV 경화형 관능기 함유 화합물은, UV 경화형 관능기를 1 내지 6개 가지는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
광중합성 화합물, 개시제 및 용제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 광중합성 화합물은, 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 6관능 이상의 우레탄(메타)아크릴레이트는, 광중합성 화합물 총 100 중량부에 대하여 10 중량부를 초과하여 포함하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 7] 청구항 4에 있어서,
상기 광중합성 화합물은, 무기 나노 필러를 더 포함하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
첨가제를 더 포함하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 첨가제는 레벨링제, 자외선 안정제 및 열 안정제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 하드코팅 조성물.
- [청구항 10] 디스플레이용 글라스 상에 형성되기 위한 것으로,
청구항 1 내지 9 중 어느 한 항에 따른 하드코팅 조성물로 형성된, 하드코팅 필름.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 디스플레이용 글라스는, UTG(Ultra Thin Glass)인 것을 특징으로 하는, 하드코팅 필름.
- [청구항 12] 청구항 10에 있어서,
상기 디스플레이용 글라스 및 상기 하드코팅층은 별도의 층을 포함하지 않고 직접 접촉하여 형성되는 것을 특징으로 하는, 하드코팅 필름.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,

- 플렉서블 디스플레이에 적용되는 것인, 하드코팅 필름.
- [청구항 14] 디스플레이용 글라스; 및
상기 디스플레이용 글라스 상에 형성된 하드코팅 필름을 포함하는 윈도우로,
상기 하드코팅 필름은 청구항 10에 따른 하드코팅 필름인, 윈도우.
- [청구항 15] 청구항 14에 따른 윈도우를 포함하는, 화상 표시 장치.

[도1]

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/008706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 4/00(2006.01)i; **C09D 7/48**(2018.01)i; **C09D 135/02**(2006.01)i; **C08F 222/10**(2006.01)i; **C08F 222/22**(2006.01)i; **C08F 230/08**(2006.01)i; **C08F 2/50**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C08K 5/07**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)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 4/00(2006.01); B32B 15/08(2006.01); B32B 27/18(2006.01); C08G 18/62(2006.01); C08J 7/04(2006.01); C08J 7/046(2020.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 183/10(2006.01); C09D 7/40(2018.01); C09D 7/47(2018.01)

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: 아크릴(acryl), 실란(silane), 하드코팅(hard coating), 디스플레이(display), 필러(filler)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0025634 A (KANG, Mun-Sik et al.) 10 March 2011 (2011-03-10) See claims 1-16; paragraphs [0002]-[0084]; and table 1.	1-15
Y	KR 10-2015-0082124 A (LG CHEM, LTD.) 15 July 2015 (2015-07-15) See claims 1-12; and paragraphs [0002]-[0109].	1-15
A	KR 10-2018-0065288 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 18 June 2018 (2018-06-18) See entire document.	1-15
A	KR 10-2321084 B1 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 03 November 2021 (2021-11-03) See entire document.	1-15
A	KR 10-2018-0025866 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 09 March 2018 (2018-03-09) See entire document.	1-15



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

25 September 2023

Date of mailing of the international search report

25 September 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

International application No.
PCT/KR2023/008706

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2011-0025634	A	10 March 2011	CN	102482534	A	30 May 2012
				JP	2013-502504	A	24 January 2013
				KR	10-1144932	B1	11 May 2012
KR	10-2015-0082124	A	15 July 2015	None			
KR	10-2018-0065288	A	18 June 2018	None			
KR	10-2321084	B1	03 November 2021	CN	114185118	A	15 March 2022
				JP	2022-048117	A	25 March 2022
				US	11718722	B2	08 August 2023
				US	2022-0081524	A1	17 March 2022
KR	10-2018-0025866	A	09 March 2018	CN	107820503	A	20 March 2018
				EP	3315545	A1	02 May 2018
				EP	3315545	A4	27 March 2019
				JP	2018-529987	A	11 October 2018
				US	2018-0196169	A1	12 July 2018
				WO	2016-208785	A1	29 December 2016
				WO	2016-208999	A1	29 December 2016
WO	2016-208999	A8	15 March 2018				

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 4/00(2006.01)i; C09D 7/48(2018.01)i; C09D 135/02(2006.01)i; C08F 222/10(2006.01)i; C08F 222/22(2006.01)i; C08F 230/08(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 5/07(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 4/00(2006.01); B32B 15/08(2006.01); B32B 27/18(2006.01); C08G 18/62(2006.01); C08J 7/04(2006.01); C08J 7/046(2020.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 183/10(2006.01); C09D 7/40(2018.01); C09D 7/47(2018.01) 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: 아크릴(acryl), 실란(silane), 하드코팅(hard coating), 디스플레이(display), 필러(filler)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0025634 A (강문식 등) 2011.03.10 청구항 1-16; 단락 [0002]-[0084]; 표 1	1-15
Y	KR 10-2015-0082124 A (주식회사 엘지화학) 2015.07.15 청구항 1-12; 단락 [0002]-[0109]	1-15
A	KR 10-2018-0065288 A (솔브레인 주식회사) 2018.06.18 전문	1-15
A	KR 10-2321084 B1 (동우 화인켐 주식회사) 2021.11.03 전문	1-15
A	KR 10-2018-0025866 A (삼성전자주식회사 등) 2018.03.09 전문	1-15
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년09월25일(25.09.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년09월25일(25.09.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2023/008706

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0025634 A	2011/03/10	CN 102482534 A	2012/05/30
		JP 2013-502504 A	2013/01/24
		KR 10-1144932 B1	2012/05/11
KR 10-2015-0082124 A	2015/07/15	없음	
KR 10-2018-0065288 A	2018/06/18	없음	
KR 10-2321084 B1	2021/11/03	CN 114185118 A	2022/03/15
		JP 2022-048117 A	2022/03/25
		US 11718722 B2	2023/08/08
		US 2022-0081524 A1	2022/03/17
KR 10-2018-0025866 A	2018/03/09	CN 107820503 A	2018/03/20
		EP 3315545 A1	2018/05/02
		EP 3315545 A4	2019/03/27
		JP 2018-529987 A	2018/10/11
		US 2018-0196169 A1	2018/07/12
		WO 2016-208785 A1	2016/12/29
		WO 2016-208999 A1	2016/12/29
		WO 2016-208999 A8	2018/03/15