



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0055968  
(43) 공개일자 2023년04월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09D 4/00* (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)  
*C08F 220/38* (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)  
*C08F 222/24* (2006.01) *C08F 230/08* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)  
*C09D 7/61* (2018.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09D 4/00* (2013.01)  
*C08F 220/18* (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2022-0133081  
 (22) 출원일자 2022년10월17일  
 심사청구일자 2022년10월17일
- (30) 우선권주장  
 17/504,019 2021년10월18일 미국(US)

- (71) 출원인  
**듀폰 일렉트로닉스, 인크.**  
 미국 19805 텔라웨어주 윌밍톤 센터 로드 974  
**룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨**  
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
- (72) 발명자  
**마이클 물저**  
 미국 43113 오하이오 서클빌 듀폰 로드 800  
**케네스 헤르난데즈**  
 미국 01752 매사추세츠 말보로우 포레스트 스트리트 455  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**특허법인한성**

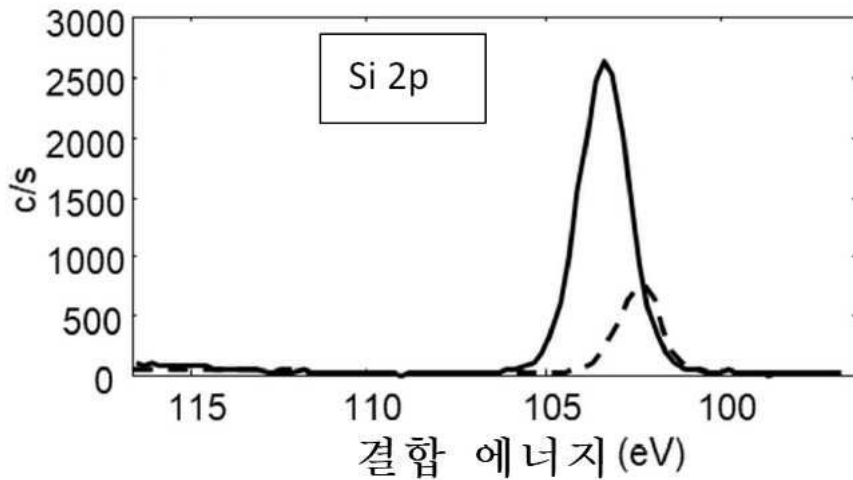
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **하드 코트 적용을 위한 UV-경화 수지 조성물**

**(57) 요약**

하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체, 하나 이상의 UV 라디칼 개시제, 표면 경화를 개선하기 위한 하나 이상의 단량체, 나노 입자; 및 하나 이상의 유기 용매를 함유하는, 광학 디스플레이용 하드 코트에서 사용하기 위한 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물이 개시되어 있다. 이러한 조성물로부터 제조된 코팅된 하드 코트 물품은 디스플레이 응용분야에서 사용하기에 개선된 특성을 나타낸다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*C08F 220/38* (2022.08)  
*C08F 222/10* (2013.01)  
*C08F 222/24* (2022.08)  
*C08F 230/085* (2022.08)  
*C08K 3/22* (2013.01)  
*C09D 7/20* (2018.01)  
*C09D 7/61* (2018.01)  
*B05D 2401/31* (2013.01)  
*B05D 2401/50* (2013.01)

(72) 발명자

**앤드류 스텔라**

캐나다 엔2엘 1에이2 온타리오 워터루 유니트 에이  
포시스 드라이브 184

**루지아 부**

미국 01752 매사추세츠 말보로 포레스트 스트리트  
455

**지에퀴안 장**

미국 01752 매사추세츠 말보로 포레스트 스트리트  
455

**데안 왕**

미국 01752 매사추세츠 말보로 포레스트 스트리트  
455

**윈지에 셴**

미국 01752 매사추세츠 말보로 포레스트 스트리트  
455

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

다음을 포함하는, 광학 디스플레이용 하드 코트에서 사용하기 위한 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물:

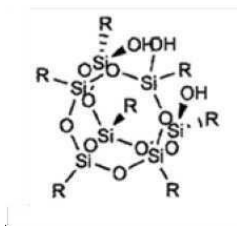
- (a) 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;
- (b) 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체;
- (c) 하나 이상의 UV 라디칼 개시제;
- (d) 표면 경화를 개선하기 위한 하나 이상의 단량체;
- (e) 나노 입자; 및
- (f) 하나 이상의 유기 용매.

**청구항 2**

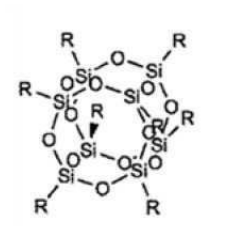
제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체는, 하기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5 중 하나 이상을 갖는 다면형 올리고머성 실세스퀴옥산으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물:

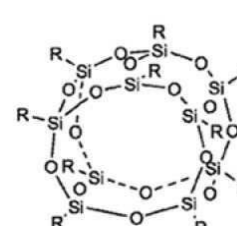
[화학식 1]



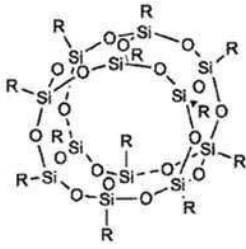
[화학식 2]



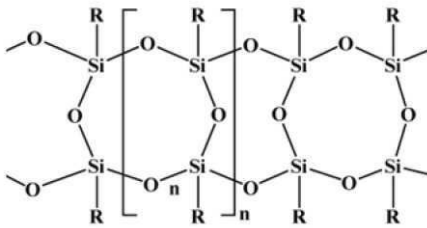
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



(식 중, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 퍼플루오로(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬, 부분적으로 플루오르화된 또는 퍼플루오르화된 폴리에테르, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 테트라히드로푸란 또는 유사한 헤테로사이클로부터 유도된 폴리에테르, 치환 또는 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬, 치환 또는 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬, 치환 또는 비치환된 (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)알케닐, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)알키닐, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)알키닐, 치환 또는 비치환된 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>)아릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>)아릴, 치환 또는 비치환된 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 트리(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 디(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 디(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬디(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬디(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴아미노, 또는 치환 또는 비치환된 중수소화 모노- 또는 디-(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴아미노로 이루어진 군으로부터 선택되거나; 또는 인접 치환체(들)에 연결되어, 중수소를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있는 치환 또는 비치환된 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>), 단환식 또는 다환식, 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며 그의 탄소 원자(들)는 N, O, 및 S로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자로 대체될 수 있다).

**청구항 3**

제2항에 있어서,

R은, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 기 및 치환 또는 비치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)알킬 기를 포함하는 티올-화합물과 반응된 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 표면 경화를 개선하기 위한 하나 이상의 단량체는, 에테르, 폴리에테르, 아민, 티올, 실란, 포스핀, 포스파이트 및 보란을 함유하는 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 조성물은, 단량체 고휘몰의 총 중량을 기준으로, 티올을 함유하는 하나 이상의 단량체를 0.5 내지 5 중량%로 포함하는, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 조성물은, 0.05 내지 2.5 중량%의 나노 입자를 포함하고, 상기 나노 입자는, 현탁된 산화규소 나노 입자 및 현탁된 산화알루미늄 나노 입자로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 유기 용매는, 케톤, 에테르, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소; 방향족 알코올, 알칸올, 에스테르, 및 상기 하나 이상의 유기 용매에 여러 작용기를 포함하는 조합을 포함하는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물.

**청구항 8**

화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물로부터 하드 코트 물품을 제조하는 방법으로서,

상기 조성물은,

- (a) 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;
- (b) 선택적으로, 이소시아누레이트기를 함유하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체;
- (c) 선택적으로, 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트기를 갖는 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머;
- (d) 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체;
- (e) 하나 이상의 UV 라디칼 개시제;
- (f) 표면 경화를 개선하기 위한 하나 이상의 단량체;
- (g) 나노 입자; 및
- (h) 하나 이상의 유기 용매

를 포함하고,

상기 방법은,

상기 조성물을 금형 또는 기판에 도포하여 필름 또는 코팅을 형성하는 단계;

선택적으로 50 내지 200℃의 온도로 가열하는 등에 의해 유기 용매를 제거하는 단계;

상기 필름 또는 코팅을 화학 방사선으로 경화하는 단계;

상기 필름 또는 코팅을 산화 환경에 노출시키는 단계;

고도로-플루오르화된 화합물의 추가 층을 상기 필름 또는 코팅에 도포하는 단계; 및

80 내지 150℃의 온도에서 상기 필름을 열 경화하되, 여기서 경화 온도가 <100℃인 경우 상대 습도는 >50%인, 단계

를 포함하는, 방법.

**청구항 9**

제8항의 방법으로 제조된 코팅된 하드 코트 물품으로서,

상기 코팅된 하드 코트 물품은 5 μm의 총 하드 코트 물품 두께에 대해 5 내지 90 nm 두께의 표면 층을 포함하고;

상기 표면 층은 플루오르, 탄소, 규소 및 산소를 포함하고;

상기 표면 층은 상기 하드 코트 조성물의 비휘발성, 미경화 성분에 비해 규소가 풍부한 조성을 갖고;

상기 표면 층은 플루오르화 지문 방지제를 추가로 포함하고;

상기 코팅된 하드 코트 물품은 115° 이상의 수 접촉각을 나타내는,

코팅된 하드 코트 물품.

### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 하드 코트 물품은 상업용 연마기 장치를 사용하는 7000 사이클의 내스크래치성 시험에 노출된 후 110° 초과 수 접촉각을 나타내고, 상기 초기 코팅에는 육안 상의 줄무늬 또는 그 외 육안 상의 광학 코팅 결함이 없는, 코팅된 하드 코트 물품.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 자외선(UV) 경화 코팅에서 사용하기 위한 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 다중-에틸렌계 불포화 (메트)아크릴레이트의 UV 경화 반응 혼합물을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 그러한 UV 경화 반응 혼합물은 뛰어난 지문 방지성 및 내마모성을 갖는 광학적으로 투명한 하드 코트로서 사용하기에 특히 적합하다.

#### 배경 기술

[0002] 스마트폰 및 다른 모바일 또는 휴대용 장치에는 유리 또는 투명한 플라스틱 필름으로 제조된 노출된 시야 표면이 있는 터치 센서를 갖는 광학 디스플레이가 구비되어 있다. 이러한 디스플레이 표면은 열등한 내충격성 또는 열등한 내마모성 중 어느 하나를 갖는다. 사용 중에, 디스플레이의 시야 면에 균열, 스크래치, 마모 및 얼룩이 생길 수 있고, 이로 인해 디스플레이는 해상도 및 투명도가 손상되어, 때때로 판독 불가 또는 작동 불가 상태가 될 수 있다. 그러한 디스플레이를 보호하기 위해, 하드 코트, 베이스 기판 및 광학 접착제를 함유하는 다층 보호 필름 또는 코팅이 사용되어 왔다. 하드 코트는 경도, 내스크래치성 및 지문 제거를 제공하며; 베이스 기판은 내충격성을 제공하고; 접착제는 필름을 장치 스크린에 단단히 부착시킨다.

[0003] 최근에, 스마트폰에서 가요성 및 만곡형 디스플레이가 등장함에 따라, 디스플레이 상단 표면을 보호하기 위한 가요성 및/또는 만곡형 하드 코트 필름에 대한 수요가 부분적으로 증가하였다. 그러한 하드 코트 필름은 다수의 방법을 통해 제조될 수 있다. 그러나, 통상적인 하드 코트 필름은 일반적으로 이러한 보다 진보된 디스플레이에서 사용하기에 너무 강성이고, 광학 디스플레이를 보호하기에는 너무 연성이어서 이들은 표면 손상되기가 매우 쉽고, 결과적으로 디스플레이 장치의 전반적인 광학 품질을 감소시킬 수 있다.

[0004] Khudyakov 등의 미국 특허 6,489,376호에는 (a) 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 50 내지 95 중량%의 단량체와 같은 방사선 경화성 올리고머, (b) 광개시제, 및 (c) (i) 적어도 하나의 1작용성 또는 2작용성 반응성 희석제 단량체 및 (ii) 적어도 하나의 다작용성 반응성 희석제를 포함하는, 5 내지 50 중량% 양의 단량체와 같은 반응성 희석제의 혼합물을 포함하는 UV-경화성 코팅 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 광학 섬유용 하드 코트를 제공한다. 둘 이상의 우레탄 연결기를 함유하는 우레탄 올리고머인 2작용성 우레탄 아크릴레이트가 개시되어 있다. 상기 조성물은 평평한 광학 디스플레이를 보호하기 위한 하드 코트의 역할을 하는 가요성 또는 만곡형 필름의 제조에서 사용하기 위해 필요한 경도 및 가요성의 적절한 조합을 제공하지 못하였다.

[0005] 미국 특허 6,265,476호에는 (a) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 중합체, 올리고머 또는 단량체, (b) (메트)아크릴레이트 작용기를 제외한, 에틸렌계 불포화 작용기를 갖는 올리고머 또는 단량체, 및 (c) 연신 촉진제를 함유하는 방사선 경화성 결합제 조성물이 개시되어 있다. 연신 촉진제는 방사선에 노출 시 (메트)아크릴레이트가 아닌 올리고머 또는 단량체와 반응할 수 있는 황-함유 연신 촉진제일 수 있다. 상기 조성물은 평평

한 광학 디스플레이를 보호하기 위한 하드 코트의 역할을 하는 가요성 또는 만곡형 필름의 제조에서 사용하기 위해 필요한 경도 및 가요성의 적절한 조합을 제공하지 못하였다.

[0006] 본 발명의 목적은 높은 지문 방지성 및 스크래치 및 마모에 대한 뛰어난 내구성을 또한 제공하는, 높은 경도를 갖는 광학 디스플레이 가요성 하드 코트의 제조에서 사용하기 위한 조성물을 제공하는 것이다. 지문 방지성은 표면의 수 접촉각(WCA)을 측정함으로써 평가될 수 있고, 100° 초과 WCA가 일반적으로 많은 응용에 대한 공칭 저항 양을 제공하는 것으로 보인다. 내스크래치성은 다수의 방식으로 결정될 수 있지만, 전형적인 시험은 (규정된 접촉 크기, 압력, 속도 등을 사용하여) 하드 코트 층 상으로 스틸 울(SW) 패드를 통과시키고, WCA의 변화를 결정하는 것을 포함한다. 전형적인 불합격 기준은 100° 미만의 점적이다. 동급 최상의 성능을 제공하는 가요성 하드 코트는 115° 이상의 초기 WCA(평평한 강성 모바일 폰에 사용되는 처리된 유리의 WCA와 유사함) 및 스틸 울 스크래치 시험 후 WCA의 최소 점적을 특징으로 할 수 있다.

[0007] 아크릴레이트계 UV-경화성 하드 코트에서 높은 WCA 및 스크래치 방지 특성을 달성하기 위한 전형적인 시도는 주어진 하드 코트 제형에 고도로-플루오르화된, 아크릴레이트-작용화된 계면활성제를 첨가하는 것이다. 표면 에너지를 코팅 과정 동안 계면활성제를 하드 코트 층의 표면으로 이동하게 한다. 몇몇 그러한 계면활성제가 상업적으로 입수 가능하며, 이 제형에 대한 시도는 현재 가요성 하드 코트 물품에서 높은 초기 WCA 및 내스크래치성을 달성하는 표준 방식이다. 전형적으로, 이러한 계면활성제에서 비교적 높은 플루오르 함량은 최종 코팅의 WCA를 증가시켰다. 그러나, 이러한 시도는 전형적인 유기 제형 용매 층의 계면활성제의 용해도에 의해 궁극적으로 제한되며, 실제로 달성가능한 최고 WCA는 110° +/- 1° 이다.

[0008] 훨씬 더 높은 초기 WCA를 달성하기 위해, 고도로-플루오르화된 실란 시약(또한 "AF" 또는 "지문 방지" 작용제로서 공지됨)이 별도의 층으로서 플루오르화된 계면활성제 없이 제형화된 경화된 하드 코트 상으로 첨가되어 대략 116°의 초기 WCA를 달성할 수 있다. 그러나, 그러한 고도로-플루오르화된 층의 하드 코트로의 접촉은 일반적으로 열등한데, 그 이유는 이러한 고도로-플루오르화된 상업적으로 입수가능한 실란 시약이 원래는 유리 표면 상에 함유된 실란을 거의 반응을 통해 유리 표면을 작용화하도록 설계되었기 때문이다. 결과적으로, 별도로 코팅된 플루오르화된 층을 함유하는 아크릴레이트 하드 코트는 스틸 울 스크래치 시험에서 다소 빠르게 불합격된다. 따라서, 처리된 유리-표면의 것(즉, 115° 이상)과 유사한 WCA 및 우수한 내스크래치성을 갖는 플라스틱 하드 코트에 대한 필요성이 명확하게 존재한다. 이러한 요구를 충족시키는 데 있어서 중요한 것은 플라스틱 하드 코트(전형적으로, 아크릴레이트계)와 고도로-플루오르화된 실란 시약 사이의 우수한 접착성을 달성하는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 도 1 및 2는 실시예 10에 기재된 실란 표면의 플라즈마 처리 전(점선) 및 후(실선)에, 각각 실란-표면 층에서 검출된 규소 및 탄소의 양을 나타내는 XPS 기록이다.

도 3 및 4는 실시예 10에 기재된 4,000 사이클보다 많은 스틸 울 스크래치 시험을 수행하기 전(점선) 및 후(실선)에, 지문 방지 층을 또한 함유하는 실란-표면 층에서 검출된 규소 및 플루오르의 양을 나타내는 XPS 기록이다.

도 5는 하드 코트 조성물의 비휘발성 미경화된 성분들의 혼합물에 초기에 함유된 규소-함량에 비해 규소가 풍부한 조성을 갖는 층을 포함하는 표면 층, 및 지문 방지 층을 포함하는, 실시예 10의 하드 코트 물품의 TEM 단면이다.

도 6은 심도의 함수로서 하드 코트에서 상대적인 원자 농도를 나타내는 실시예 10의 XPS 심도 프로파일이며, 여기서 0의 스퍼터링 시간은 하드 코트 공기-표면에 상응한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 본 발명의 적어도 하나의 실시형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 그 응용에 있어서 이하의 설명에 제시된 구성 요소 또는 단계 또는 방법론의 구성 및 배열의 세부 사항에 한정되지 않음이 이해되어야 한다. 본 발명은 다양한 방식으로 실시 또는 수행될 수 있거나 다른 실시형태가 가능하다. 또한, 본원에서 이용된 어법 및 용어는 설명을 위한 것이며, 한정하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다.

[0011] 본원에서 달리 정의되지 않는 한, 본 발명과 관련하여 사용되는 기술 용어는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥상 달리 요구되지 않는 한, 단수형 용어는 복수형을 포함할 것이고 복수형 용어는 단수형을 포함할 것이다.

- [0012] 본 명세서에 언급된 모든 특허, 공개된 특허 출원 및 비-특허 간행물은 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자의 기술 수준을 나타낸다. 본 출원의 임의의 부분에 언급된 모든 특허, 공개된 특허 출원 및 비-특허 간행물은 각각의 개별 특허 또는 간행물이 구체적으로 그리고 개별적으로 참조로 포함되는 것으로 표시된 것과 동일한 정도로 그 전체가 본원에 명백하게 참조로 포함된다.
- [0013] 본원에 개시된 모든 물품 및/또는 방법은 본 발명에 비추어 과도한 실험 없이 제조 및 실행될 수 있다. 본 발명의 물품 및 방법은 바람직한 실시형태의 관점에서 설명되었지만, 본 발명의 개념, 사상 및 범주를 벗어나지 않고서 본원에 기술된 방법(들)의 단계 또는 단계 시퀀스에서 그리고 물품 및/또는 방법에 변화가 적용될 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 당업자에게 자명한 모든 이러한 유사한 대체 및 변형이 본 발명의 사상, 범주 및 개념 내에 있는 것으로 간주된다.
- [0014] 본 발명에 따라 이용되는 바와 같이, 하기 용어는 달리 표시되지 않는 한 하기 의미를 갖는 것으로 이해될 것이다.
- [0015] 용어 "포함하는"과 함께 사용될 때 단수형("a" 또는 "an")의 사용은 "하나"를 의미할 수 있지만, 이것은 "하나 이상", "적어도 하나" 및 "하나 또는 그 이상"의 의미와도 일치한다. 본 발명은 단지 대안들 및 "및/또는"을 지칭하는 정의를 뒷받침하지만, 용어 "또는"의 사용은 대안들이 상호 배타적인 경우에만 그 대안들을 지칭하도록 명시적으로 표시되지 않는 한 "및/또는"을 의미하도록 사용된다. 본 출원 전체에 걸쳐, 용어 "약"은 값이 그 값을 결정하는 데 이용되는 방법(들), 정량화 장치에 있어서의 고유한 오차 변동, 또는 연구 대상자들 사이에 존재하는 변동을 포함함을 나타내기 위하여 사용된다. 예를 들어, 그러나 제한하지 않고서, 용어 "약"이 이용되는 경우 표기된 값은  $\pm 12\%$ , 또는  $11\%$ , 또는  $10\%$ , 또는  $9\%$ , 또는  $8\%$ , 또는  $7\%$ , 또는  $6\%$ , 또는  $5\%$ , 또는  $4\%$ , 또는  $3\%$ , 또는  $2\%$ , 또는  $1\%$  달라질 수 있다. 용어 "적어도 하나"의 사용은 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는, 1과, 1 초과 임의의 양을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 용어 "적어도 하나"는 이것이 붙여진 용어에 따라 최대 100 또는 1000 또는 그 이상까지 확장될 수 있다. 또한, 100/1000의 양은, 더 작거나 더 큰 한계치도 만족스러운 결과를 생성할 수 있기 때문에 한정하는 것으로 여겨져서는 안 된다. 또한, 용어 "X, Y, 및 Z 중 적어도 하나"의 사용은 X 단독, Y 단독, 및 Z 단독뿐만 아니라, X, Y, 및 Z의 임의의 조합을 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0016] 본원에서 사용되는 바와 같이, 단어 "포함하는"(및 "포함하다" 및 "포함하고 있다"와 같은 '포함하는'의 임의의 형태), "갖는"(및 "갖다" 및 "갖고 있다"와 같은 '갖는'의 임의의 형태), "포함시키는"(및 "포함시키고 있다" 및 "포함시키다"와 같은 '포함시키는'의 임의의 형태) 또는 "함유하는"(및 "함유하고 있다" 및 "함유하다"와 같은 '함유하는'의 임의의 형태)은 포괄적이거나 개방형이며, 추가적인, 나열되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하는 것이 아니다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "또는 이들의 조합" 및 "및/또는 이들의 조합"은 이 용어 앞의 나열된 항목들의 모든 순열 및 조합을 지칭한다. 예를 들어, "A, B, C, 또는 이들의 조합"은 A, B, C, AB, AC, BC, 또는 ABC 중 적어도 하나, 및 특정 상황에서 순서가 중요한 경우 또한 BA, CA, CB, CBA, BCA, ACB, BAC, 또는 CAB 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 의도된다. 이러한 예에 이어서, BB, AAA, AAB, BBC, AAABCCC, CBAAA, CABBB 등과 같은 하나 이상의 항목 또는 용어의 반복을 포함하는 조합이 명백하게 포함된다. 당업자는 문맥상 달리 명백하지 않는 한, 전형적으로 임의의 조합의 항목 또는 용어의 수에 제한되지 않음을 이해할 것이다.
- [0017] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로"는 후속적으로 설명되는 상황이 전적으로 발생하거나 후속적으로 설명되는 상황이 큰 규모나 정도로 발생함을 의미한다.
- [0018] 다음의 상세한 설명을 위해, 임의의 작동 실시예 이외의 경우 또는 달리 표시되는 경우, 예를 들어 명세서 및 청구범위에 사용된 성분의 양을 표현하는 숫자는 모든 경우에 용어 "약"으로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 명세서 및 첨부된 청구범위에 기술된 수치 파라미터는 본 발명의 실시에서 얻어질 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다.
- [0019] 용어 "화학 방사선"은 하나 이상의 화학 종 또는 생물학적 종에 의해 흡수될 때 광화학적 또는 광생물학적 반응을 일으킬 수 있는 전자기 방사선을 지칭한다.
- [0020] 용어 "지환족"은 방향족이 아닌 환형 기를 지칭한다. 상기 기는 포화되거나 불포화될 수 있지만 방향족 특징은 나타내지 않는다.
- [0021] 용어 "알킬"은 1 내지 50개의 탄소의 포화 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 지칭한다. 이것은 또한 치환 및 비치환 탄화수소 기 둘 모두를 포함한다. 이 용어는 추가로 헤테로알킬 기를 포함하고자 한다.

- [0022] 용어 "방향족 화합물"은  $4n+2$ 개의 비편재화 파이 전자를 갖는 적어도 하나의 불포화 환형 기를 포함하는 유기 화합물을 지칭한다. 이 용어는 탄소 원자와 수소 원자만을 갖는 방향족 화합물, 및 환형 기 내의 탄소 원자 중 하나 이상이 질소, 산소, 황 등과 같은 다른 원자로 대체된 헤테로방향족 화합물 둘 모두를 포함하고자 한다.
- [0023] 용어 "아릴" 또는 "아릴 기"는 방향족 화합물로부터 하나 이상의 수소("H") 또는 중수소("D")의 제거에 의해 형성되는 모이어티를 지칭한다. 아릴 기는 단일 고리(단환)이거나, 함께 융합되거나 공유 결합된 다중 고리(이환 이상)를 가질 수 있다. "탄소환식 아릴"은 방향족 고리(들) 내에 탄소 원자만을 갖는다. "헤테로아릴"은 적어도 하나의 방향족 고리 내에 하나 이상의 헤테로원자를 갖는다.
- [0024] 용어 "알콕시"는 R이 알킬인 -OR 기를 지칭한다.
- [0025] 용어 "아릴옥시"는 R이 아릴인 -OR 기를 지칭한다.
- [0026] 달리 지시되지 않는 한, 모든 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 알킬 또는 아릴과 같은, 그러나 이로 한정되지 않는 선택적으로 치환된 기는 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 적합한 치환체에는 알킬, 아릴, 니트로, 시아노, -N(R')(R''), 할로, 히드록시, 카복시, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 알콕시카보닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 아릴알킬, 실릴, 실록시, 실록산, 티오알콕시, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(=O)-N(R')(R''), (R')(R'')N-알킬, (R')(R'')N-알콕시알킬, (R')(R'')N-알킬아릴옥시알킬, -S(O)<sub>s</sub>-아릴(s=0~2), 또는 -S(O)<sub>s</sub>-헤테로아릴(s=0~2)이 포함된다. 각각의 R' 및 R''는 독립적으로, 선택적으로 치환된 알킬, 시클로알킬, 또는 아릴 기이다. 소정 실시형태에서, R' 및 R''는 이들에 결합된 질소 원자와 함께 고리 시스템을 형성할 수 있다. 치환체는 또한 가교결합 기일 수 있다.
- [0027] 용어 "카바메이트"는 이소시아네이트 기 RNCO와 알코올 R'OH 또는 다른 활성 수소의 반응 생성물인 우레탄 또는 (-RNCOOR'-) 기를 지칭한다.
- [0028] 용어 "코팅"은 일반적으로 "기판"으로 지칭되는 물체의 표면에 도포되는 피복을 지칭한다. 코팅은 주어진 상황에 적절한 최종 용도에 따라 다양한 두께 및 다른 특성을 가질 수 있다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 코팅/기판 조합은 단일 유닛으로 사용되는 반면, 일부 실시형태에서 코팅은 단독 사용을 위해 기판으로부터 제거된다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 이렇게 제거되는 코팅은 필름, 박막, 광학 박막 등으로 지칭된다. 코팅은 380 내지 700 nm의 파장 범위에 걸쳐 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 85%의 평균 광 투과율을 나타내는 경우에 광학적으로 투명한 것으로 간주된다.
- [0029] 용어 "하드 코트"는 당업자에게 친숙한 다수의 시험을 통해 결정할 때 특정 경도 특성을 나타내는 코팅을 지칭한다. 일부 비제한적인 실시형태에서, "연필 경도"가 한 가지 그러한 척도이다. 특정 코팅의 측정 경도는, 코팅이 사용될 수 있는 당업자에게 일반적으로 알려진 특정 응용에 어느 정도 적합하게 만들 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "코팅된 하드 코트 물품"은 일반적으로 "기판"으로 지칭되는 물체의 하나 이상의 표면에 도포되는 하드 코트 층을 지칭한다. 구체적으로 언급되지 않았지만, 눈부심 방지 또는 반사 방지 층과 같은 추가 층이 코팅된 하드 코트 물품의 일부일 수 있고, 하드 코트 상에 또는 하드 코트와 기판 사이에 위치할 수 있다.
- [0030] 용어 "공용매"는 난용성 화합물의 용해도를 증가시키기 위해 주 용매에 첨가되는 물질을 지칭한다. 당업자에게 알려진 다수의 응용에서 소수성 분자를 용해시키기 위해 알코올이 공용매로서 사용될 수 있다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 공용매는 조성물, 혼합물, 또는 제형의 용매 성분 0.05 중량% 내지 30 중량%를 구성하도록 하는 양으로 용매에 첨가된다.
- [0031] 용어 "가교결합제" 또는 "가교결합 시약"은 분자 또는 중합체의 특정 작용기에 화학적으로 부착될 수 있는 2개 이상의 반응성 말단을 함유하는 분자를 지칭한다. 가교결합된 분자 또는 중합체는 하나 이상의 공유 결합에 의해 화학적으로 함께 연결된다.
- [0032] 용어 "경화"는 화학 반응 또는 물리적 작용이 발생하여, 더 단단하거나, 더 강인하거나, 더 안정한 연결 또는 물질을 생성하는 과정을 지칭한다. 중합체 화학에서, "경화"는 구체적으로, 중합체 사슬의 가교결합을 통한 중합체의 강인화 또는 경질화를 지칭한다. 경화 과정은 전자 빔, 방사선, 열 및/또는 화학 첨가제에 의해 초래될 수 있다.
- [0033] 용어 "융합된"은 방향족 또는 지환족 고리에 적용될 때 단일 원자, 2개의 인접한 원자 또는 3개 이상의 원자를 공유할 수 있는 2개 이상의 연결된 고리를 함유하는 방향족 또는 지환족 중을 지칭한다.

[0034] 용어 "유리 전이 온도(또는  $T_g$ )"는 비정질 중합체에서 또는 반결정질 중합체의 비정질 영역에서 가역적 변화가 일어나는, 즉 경질, 유리질, 또는 취성인 상태에서 가요성 또는 탄성인 상태로 갑작스런 재료 변화가 일어나는 온도를 지칭한다. 미시적으로, 유리 전이는 정상적으로 감긴 이동성 없는 중합체 사슬들이 자유롭게 회전하게 되어 서로 지나쳐 이동할 수 있을 때 발생한다.  $T_g$ 는 시차 주사 열량측정법(DSC), 열기계 분석(TMA), 또는 동적 기계 분석(DMA), 또는 다른 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 용어 "계산된 유리 전이 온도(또는 계산된  $T_g$ )"는 단량체 1 및 2의 중량 백분율  $w_1$  및  $w_2$ 를 함유하는 중합체성 조성물에 대해 Flory-Fox 식으로부터 얻은  $T_g$ 를 지칭한다:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

[0035]

[0036] 용어 "매트릭스"는, 예를 들어 전자 장치의 형성 중에 하나 이상의 층이 침착되는 토대를 지칭한다. 비제한적 예에는 유리, 규소 등이 포함된다.

[0037] 용어 "(메트)아크릴레이트"는 임의의 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 지칭한다.

[0038] 용어 "단량체"는 중합 동안 동일하거나 상이한 종류의 하나 이상의 단량체에 화학적으로 결합하여 중합체를 형성하는 분자를 지칭한다.

[0039] 본원에서 사용되는 바와 같이, 다중-에틸렌계 불포화 (메트)아크릴레이트 조성물에서 용어 "에틸렌계 불포화 기의 수"는 단량체 또는 올리고머 공급자의 제품 문헌에 따른 해당 단량체에서 (메트)아크릴레이트 기의 개수를 지칭한다. 그러한 개수가 유효하지 않는 경우, 이는 NMR 분광법과 같은 임의의 일반적인 분광 분석 기술에 의해 결정되는 바와 같은 (메트)아크릴레이트 기의 개수를 지칭한다.

[0040] 용어 "비극성"은 공유 결합된 원자들 사이의 전자 분포가 균일하고 따라서 이들을 가로지르는 순전하가 없는 분자, 용매 또는 다른 종을 지칭한다. 일부 실시형태에서, 비극성 분자, 용매 또는 다른 종은 구성 원자가 동일하거나 유사한 전기 음성도를 갖는 경우 형성된다.

[0041] 용어 "올리고머"는 3 내지 200개, 일부 비제한적인 실시형태에서 적어도 5개, 일부 비제한적인 실시형태에서 적어도 7개; 일부 비제한적인 실시형태에서 175개 이하, 일부 비제한적인 실시형태에서 150개 이하의 중합된 단량체 단위를 갖는 분자를 지칭한다.

[0042] 용어 "극성"은 공유 결합된 원자들 사이의 전자 분포가 균일하지 않은 분자, 용매 또는 다른 종을 지칭한다. 따라서 그러한 종은 유의하게 상이한 전기 음성도에 의해 특성화되는 원자들 사이의 결합으로 인해 생길 수 있는 큰 쌍극자 모멘트를 나타낸다.

[0043] 용어 "중합체"는 공유 화학 결합에 의해 연결된 하나 이상의 유형의 단량체 잔기(반복 단위)를 포함하는 큰 분자를 지칭한다. 이 정의에 의하면, 중합체는 단량체 단위의 수의 범위가 매우 적은 것(이는 더 일반적으로 올리고머로 칭해질 수 있음)으로부터 매우 많은 것일 수 있는 화합물을 포함한다. 중합체의 비제한적인 예에는 단일 중합체 및 비-단일중합체, 예컨대 공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체 및 더 고차의 유사체가 포함된다.

[0044] 용어 "양성자성"은 산성 수소 원자를 함유하여 수소 공여체로서 작용할 수 있는 부류의 용매를 지칭한다. 일반적인 양성자성 용매에는 포름산, n-부탄올, 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 아세트산, 물, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME) 등이 포함된다. 양성자성 용매는 개별적으로 또는 다양한 조합으로 사용될 수 있다.

[0045] 용어 "일양성자성"은 단일 산 수소를 함유하는 양성자성 용매의 부류를 지칭한다.

[0046] 용어 "반응된 이소시아네이트 (카바메이트) 함량"은 우레탄을 형성하는 임의의 카바메이트(-NCOO-) 기를 의미하며, 중합체 디알과 같이 카바메이트의 상응하는 히드로카르빌 또는 활성 수소 치환체가 아닌 단일의 과잉 산소 뿐만 아니라 우레탄 중의 NCO 모이어티의 중량, 또는 이의 함량을 포함한다.

[0047] 재료의 특성 또는 특징과 관련하여 용어 "만족"은 특성 또는 특징이 사용되는 재료에 대한 모든 요건/요구를 충족시킴을 의미하고자 한다.

[0048] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "고형물"은 그의 물리적 상태와 상관 없이 사용 조건에서 휘발되지 않는 물

및 암모니아 이외의 임의의 재료를 지칭하며, 모든 올리고머, 단량체 및 비휘발성 첨가제가 포함된다. "고형물"에는 물 및 휘발성 용매가 제외된다. 따라서, 사용 조건 하에 휘발되지 않는 액체 반응물이 "고형물"로 간주된다.

[0049] 용어 "용해도"는 주어진 온도에서 용매에 용해될 수 있는 용질의 최대량을 지칭한다. 일부 실시형태에서, 용해도는 다수의 정성적 또는 정량적 방법에 의해 측정되거나 평가될 수 있다.

[0050] 용어 "기판"은 강성, 열성형성 또는 가요성일 수 있는 베이스 재료를 지칭하며, 이는 유리, 중합체, 금속 또는 세라믹 재료, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만 이들로 한정되지 않는 하나 이상의 재료로 이루어진 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 기판은 전자 구성요소, 회로, 또는 전도성 부재를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.

[0051] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "가요성 기판"은 파손, 영구 변형, 헤이즈 형성, 주름 형성, 파단, 균열 형성 등이 없이 2 mm 이하의 반경 주위에서 여러 번 구부러지거나 성형될 수 있는 기판을 지칭한다. 가요성 기판에 대한 한 가지 적합한 시험은 기판이 1 Hz의 주파수에서 2 mm 반경 주위에서 100,000회 이상의 굽힘 사이클을 견딜 수 있는지 여부이다. 예시적인 가요성 기판에는 폴리이미드 기판, 폴리에틸렌-테레프탈레이트 기판, 폴리에틸렌 나프탈레이트 기판, 폴리카보네이트 기판, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 기판, 폴리에틸렌 기판, 폴리프로필렌 기판, 환형 올레핀 공중합체 기판, 폴리설폰 기판, 폴리아미드 기판, 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 기판의 두께는 구체적으로 제한되지 않는다.

[0052] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "휘발성"은 온도 및 압력의 표준 조건으로 간주되는 조건 하에서 쉽게 증발될 수 있는 물질, 보통 액체를 지칭한다.

[0053] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "열산 발생제(thermal acid generator)"는 가열될 때 2.0 이하의 pKa를 갖는 강산 또는 강산들을 생성할 수 있는 화합물 또는 화합물들을 지칭한다. 비제한적인 일 실시형태에서, 열산 발생제는 휘발성 염기(예를 들어, 피리딘)가 초강산(예를 들어, 설포네이트)을 완충시키는 염을 포함하고, 혼합물을 염의 분해열 및 완충 염기의 비점 초과로 가열하여 완충제를 제거하고 강산을 생성한다. 또 다른 비제한적인 실시형태에서, 열산 발생제는 가열 시 분해되어 강산을 생성하는 열적으로 불안정한 완충제를 포함한다. 기술된 전자 기기 및 디스플레이 응용에서의 열산 발생제의 용도는, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 2014-0120469 호에 기술되어 있다. 다양한 열산 발생제가 상업적으로 입수가능하다.

[0054] 치환체 결합이 아래에 나타낸 바와 같이 하나 이상의 고리를 관통하는 구조에서,



[0055] 이는 치환체 R이 하나 이상의 고리 상의 임의의 이용가능한 위치에서 결합될 수 있음을 의미한다.  
 [0056] 이는 치환체 R이 하나 이상의 고리 상의 임의의 이용가능한 위치에서 결합될 수 있음을 의미한다.

[0057] 장치 내의 층을 지칭하는 데 사용되는 경우 어구 "~에 인접한"은, 반드시 하나의 층이 다른 층의 바로 옆에 있음을 의미하는 것은 아니다. 한편, 어구 "인접 R 기"는 화학식에서 서로의 옆에 있는 R 기(즉, 결합에 의해 연결된 원자 상에 있는 R 기)를 지칭하는 데 사용된다. 예시적인 인접 R 기가 아래에 나타나 있다:



[0058] 본원에서 사용되는 모든 백분율, 비 및 비율은 달리 명시되지 않는 한 중량을 기준으로 한다. 모든 작업은 달리 명시되지 않는 한 실온(20 내지 25℃)에서 이루어진다.  
 [0059] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이, 문맥에서 달리 명시하지 않는 한, 다음의 약어는 다음과 같은 의미를 갖는다: °C = 섭씨 도; g = 그램; nm = 나노미터; μm = 마이크론 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; sec. = 초; 및 min. = 분. 달리 언급되지 않는 한, 모든 양은 중량%("wt%")이고 모든 비율은 몰비이다. 모든 수치 범위는 이러한 수치 범위의 합이 100%로 제한되는 것이 명확한 경우를 제외하고는 포괄적이고 임의의 순서로 조합될 수 있다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 중합체 및 올리고머의 분자량은 중량 평균 분자량("Mw")이며, 겔 투과

크로마토그래피를 사용하여 폴리스티렌 표준물과 비교하여 결정된다.

- [0061] 다양한 요소, 성분, 영역, 층, 및/또는 부분을 설명하기 위해 제1, 제2, 제3 등의 용어가 본원에 사용될 수 있지만, 이러한 요소, 성분, 영역, 층, 및/또는 부분은 이들 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것이 이해될 것이다. 이들 용어는 하나의 요소, 성분, 영역, 층, 또는 부분을 다른 요소, 성분, 영역, 층, 또는 부분과 구별하기 위해 사용될 뿐이다. 따라서, 제1 요소, 성분, 영역, 층, 또는 부분은 본 발명의 교시에서 벗어나지 않으면서 제2 요소, 성분, 영역, 층, 또는 부분으로 지칭될 수 있다. 마찬가지로, 용어 "상부"와 "하부"는 서로에 대해 상대적일 뿐이다. 요소, 성분, 층 등이 반전되는 경우, 반전되기 전의 "하부"는 반전된 후의 "상부"가 될 것이고, 그 반대의 경우도 마찬가지임이 이해될 것이다. 한 요소가 다른 요소 "상에" 있거나 "상에 배치"되는 것으로 언급되는 경우, 그 요소는 다른 요소 바로 위에 있을 수 있거나, 이들 사이에 개재 요소가 존재할 수 있다. 이에 반해, 한 요소가 다른 요소 "바로 위에" 있거나 "바로 위에 배치"되는 것으로 언급되는 경우, 개재 요소는 존재하지 않는다.
- [0062] 본 발명은 다음을 포함하는 광학 디스플레이용 하드 코트에서 사용하기 위한 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물을 제공한다: (a) 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; (b) 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체; (c) 하나 이상의 UV 라디칼 개시제; (d) 표면 경화를 개선하기 위한 하나 이상의 단량체; (e) 나노 입자; 및 (f) 하나 이상의 유기 용매.
- [0063] 본 발명은 다음을 포함하는 광학 디스플레이용 하드 코트에서 사용하기 위한 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물을 추가로 제공한다: (a) 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; (b) 이소시아누레이트기를 함유하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체; (c) 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트기를 갖는 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머; (d) 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체; (e) 하나 이상의 UV 라디칼 개시제; (f) 표면 경화를 개선하기 위한 하나 이상의 단량체; (g) 나노 입자; 및 (h) 하나 이상의 유기 용매.
- [0064] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 반응성 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 둘 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 반응성 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 셋 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 반응성 단량체; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 넷 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 반응성 단량체를 포함한다.
- [0065] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 방향족 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 지방족 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 방향족 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체이고; 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 지방족 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 3작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 4작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 5작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 6작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 더 높은 작용성의 (메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 지방족 4작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 지방족 5작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 지방족 6작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 방향족 4작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 방향족 5작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 방향족 6작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0066] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 주로 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(Sartomer로부터의 SR399 및 SR399LV), 또는 고분지형 폴리에스테르 아크릴레이트(Sartomer로부터의 CN2301, CN2302, CN2303, CN2304, CN2300), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 (EO)<sub>3</sub> 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 (EO)<sub>6</sub> 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 (EO)<sub>9</sub> 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 (EO)<sub>15</sub> 트리아크릴레이트, 글리세린 (PO)<sub>3</sub> 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 (PO)<sub>3</sub> 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 (EO)<sub>n</sub> 테트라아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 3작용성 폴리에스테르 아크릴레이트, 4작용성 폴

리에스테르 아크릴레이트, 6작용성 폴리에스테르 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 (EO)<sub>n</sub> 헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 (EO)<sub>n</sub> 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 (PO)<sub>n</sub> 헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 (PO)<sub>n</sub> 펜타아크릴레이트, 및 이들의 조합의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. EO 및 PO는 각각 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 중합된 단위를 나타낸다.

[0067] 본원에 개시된 광학 디스플레이용 하드 코트에서 사용하기 위한 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고품질의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 5 내지 95 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 9 내지 80 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 9 내지 70 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 9 내지 60 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 10 내지 50 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 15 내지 45 중량%의 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.

[0068] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 이소시아누레이트 기를 함유하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 이소시아누레이트 기를 함유하는 둘 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 이소시아누레이트 기를 함유하는 셋 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 이소시아누레이트 기를 포함하는 넷 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.

[0069] 일부 비제한적인 실시형태에서, 이소시아누레이트 기를 함유하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체는 1,3,5-트리스(2-히드록시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0070] 일부 비제한적인 실시형태에서, 이소시아누레이트 기를 포함하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체는 2-프로펜산, 1,1',1''-[(2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3,5(2H,4H,6H)-트리일)트리-2,1-에탄디일] 에스테르 (Photomer<sup>®</sup> 4356); 2-프로펜산, 1,1'-[[디히드로-5-(2-히드록시에틸)-2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3(2H,4H)-디일]디-2,1-에탄디일] 에스테르; 2-프로펜산, 2-메틸-, 1,1',1''-[(2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3,5(2H,4H,6H)-트리일)트리-2,1-에탄디일] 에스테르; 헥산산, 6-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)옥시]-, 2-[테트라히드로-2,4,6-트리옥소-3,5-비스[2-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)옥시]에틸]-1,3,5-트리아진-1(2H)-일]에틸 에스테르; 헥산산, 6-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)옥시]-, 1,1',1''-[(2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3,5(2H,4H,6H)-트리일)트리-2,1-에탄디일] 에스테르; 2-프로펜산, 2-메틸-, 1,1',1''-[(2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3,5(2H,4H,6H)-트리일)트리스[6,1-헥산디일이미노-카보닐옥시[2-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)옥시]메틸]-2,1-에탄디일]] 에스테르; 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α, α', α''-[(2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3,5(2H,4H,6H)-트리일)트리스(6,1-헥산디일이미노카보닐)]트리스[ω-[(2-메틸-1-옥소-2-프로펜-1-일)옥시]-; 2-프로펜산, 2-[테트라히드로-3,5-비스(2-옥시라닐메틸)-2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1(2H)-일]에틸 에스테르; 2-프로펜산, 2-메틸-, 2-[테트라히드로-3,5-비스(2-옥시라닐메틸)-2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1(2H)-일]에틸 에스테르; 2-프로펜산, 및 2-메틸-, 1,1'-[[디히드로-5-(2-히드록시에틸)-2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3(2H,4H)-디일]디-2,1-에탄디일] 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된다.

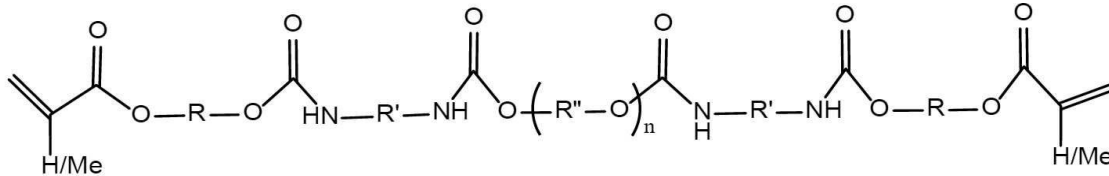
[0071] 본원에 개시된 광학 디스플레이용 하드 코트에서 사용하기 위한 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고품질의 총 중량을 기준으로, 이소시아누레이트 기를 함유하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체를 1 내지 50 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 2 내지 40 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 3 내지 30 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 10 내지 30 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 15 내지 25 중량%로 포함한다.

[0072] 본원에 개시된 조성물의 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체뿐만 아니라 하나 이상의 이소시아누레이트-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 분자량 및 양은 조성물의 점도가 본 발명에 따른 코팅 제조 방법, 및 그라비아 코팅, 슬롯-다이 코팅 등과 같은 대규모 코팅 작업을 위해 흔히 실행되는 방법의 조건에서 작동가능하게 유지되도록 제한됨을 유념해야 한다.

[0073] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머; 일부 비제한적인 실시형태에서 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 둘 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머; 일부 비제한적인 실시형태에서 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 셋 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 넷 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머를 포함한다.

[0074] 다양한 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머가 본원에 개시된 조성물에 사용될 수 있다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 그러한 올리고머는 하기 화학식 I의 화합물의 지방족 형태일 수 있고, 여기서 (메트)아크릴레이트 기는 총 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트를 제공하도록 말단에 위치하며, R, R' 및 R"는 선형 또는 분지형 디올, 트리올, 폴리올로부터 독립적으로 선택되고, 올리고머 내의 그의 시퀀스에 대해 특별히 고려하지 않으면서 동일하거나 상이할 수 있다.

[0075] [화학식 I]



[0076]

[0077] 일부 비제한적인 실시형태에서, 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 지방족 디이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄(H12MDI), 또는 지환족 트리이소시아네이트, 예컨대 삼량체 이소시아누레이트, 또는 이량체 우레트디온 구조, 알로파네이트 구조, 뷰렛 구조, 6-(이미노)-1,3,5-옥사다지탄-2,4-디온 구조로 구성된 지방족 이소시아네이트 중 하나 이상과 선형 또는 분지형 디올, 트리올, 폴리올, 티올, 또는 1차 또는 2차 아민의 반응 생성물인 우레탄을 포함한다. 추가로, 일부 비제한적인 실시형태에서, 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 이소시아네이트 기의 일부 또는 전부와 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함한다.

[0078] 일부 비제한적인 실시형태에서, 본 발명에 따른 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트에서 잔여 이소시아네이트 또는 미반응된 히드록시알킬 기를 함유하지 않는다.

[0079] 일부 비제한적인 실시형태에서, 본 발명에 따른 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 1,3-비스(6-이소시아나토헥실)-5-(5-이소시아나토펜틸)-1,3,5-트리아지탄-2,4,6-트리온으로부터 유도된다.

[0080] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 500 내지 10000; 일부 비제한적인 실시형태에서 750 내지 7500; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 1000 내지 5000의 화학식 분자량을 갖는다.

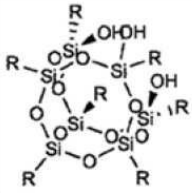
[0081] 일부 비제한적인 실시형태에서, 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 Ebecryl 1290, 1291, 5129, 8301-R, 8602, 8702, 220(Allnex), Miramer PU622, MU9800, SC2152, U360, PU5000NT, PU610NT, PU620NT, PU662NT, PU6140NT(Miwon), UV-1700B, UV-6300B, UV-7600B, UV-7605B, UV-7610B, UV-7630B, UV-7640B, UV-7650B(Nippon Gohsei), Kayarad DPCA-20, Kayarad DPCA-30, Kayarad DPCA-60, Kayarad DPCA-120(Nippon Kayaku)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0082] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고형물의 총 중량을 기준으로 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 5 내지 50 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 5 내지 45 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 10 내지 45 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 15 내지 45 중량%의 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머를 포함한다.

[0083] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 둘 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 셋 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 넷 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.

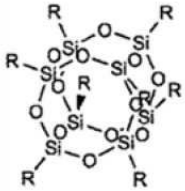
[0084] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 이상적인 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5 중 하나 이상을 갖는 다면형 올리고머성 실세스퀴옥산으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0085] [화학식 1]



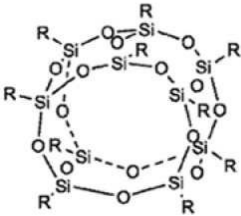
[0086]

[0087] [화학식 2]



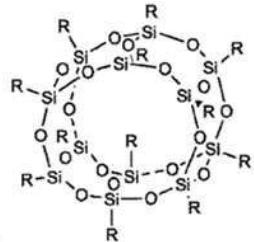
[0088]

[0089] [화학식 3]



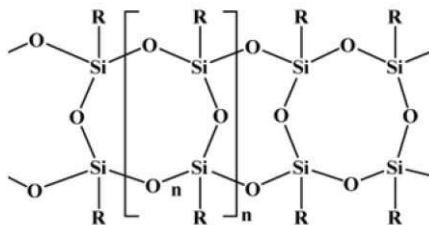
[0090]

[0091] [화학식 4]



[0092]

[0093] [화학식 5]



[0094]

[0095] 식 중, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 퍼플루오로 ( $C_1-C_{30}$ )알킬, 부분적으로 플루오르화된 또는 퍼플루오르화된 폴리에테르, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 테트라히드로푸란 또는 유사한 헤테로사이클로부터 유도된 폴리에테르, 치환 또는 비치환된 ( $C_1-C_{30}$ )알킬, 치환 또는 비치환된 중수소화 ( $C_1-C_{30}$ )알킬, 치환 또는 비치환된 ( $C_2-C_{30}$ )알케닐, 치환 또는 비치환된 중수소화 ( $C_2-$

C<sub>30</sub>)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)알킬닐, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)알킬닐, 치환 또는 비치환된 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>)아릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>)아릴, 치환 또는 비치환된 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 트리(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 디(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 디(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬디(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 중수소화 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)알킬디(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴아미노, 또는 치환 또는 비치환된 중수소화 모노- 또는 디-(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)아릴아미노로 이루어진 군으로부터 선택되거나; 또는 인접 치환체(들)에 연결되어, 중수소를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있는 치환 또는 비치환된 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>), 단환식 또는 다환식, 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며 그의 탄소 원자(들)는 N, O, 및 S로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자로 대체될 수 있다.

[0096] 일부 비제한적인 실시형태에서, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 기 및 (비)치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)알킬 기를 포함하는 티올-화합물, 알코올, 아민, 실리콘, 포스핀 또는 탄소-중심의 친핵체와 반응하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유한다. 일부 비제한적인 실시형태에서, Si-계 (메트)아크릴레이트 단량체에서 (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)알킬 기를 포함하는 티올-화합물과 반응하는 (메트)아크릴레이트 기의 대다수 또는 평균 수치는 1 내지 n의 범위이며, 여기서 n은 주어진 다면형 실세스퀴옥산 구조에서 꼭짓점의 최대 개수를 나타낸다. 일부 비제한적인 실시형태에서, R은 화학 방사선 경화성인 작용기이다. 일부 비제한적인 실시형태에서, R은 화학 방사선 경화성이 아닌 작용기이다. 일부 비제한적인 실시형태에서, R은 충분한 산화 조건의 존재 하에 부분적으로 또는 전체적으로 즉시 분해되어 휘발성 생성물을 생성하는 작용기이다.

[0097] 둘 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 갖는 일부 비제한적인 실시형태에서, Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체 중 적어도 하나는 UV-경화성이다. 둘 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 갖는 일부 비제한적인 실시형태에서, Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체 중 적어도 하나는 UV-경화성이 아니다.

[0098] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체는 R이 비닐-함유 기, 또는 (메트)아크릴레이트 함유-기, 또는 바람직하게는 티올-화합물, 또는 알코올, 아민, 실리콘, 포스핀, 또는 탄소-중심의 친핵체와 반응하는 (메트)아크릴레이트 함유-기인 화학식 2를 기반으로 한 다면형 실세스퀴옥산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 몰 기준으로 다면형 실세스퀴옥산에 함유된 (메트)아크릴레이트 단량 중 30 내지 70%가 반응하고, 생성된 다면형 실세스퀴옥산은 가능한 이성질체의 통계적 혼합물이다.

[0099] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고형물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 0.2 내지 40 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 0.25 내지 20 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 1 내지 10 중량%의 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.

[0100] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 하나 이상의 UV 라디칼 개시제; 일부 비제한적인 실시형태에서 둘 이상의 UV 라디칼 개시제; 일부 비제한적인 실시형태에서 셋 이상의 UV 라디칼 개시제; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 넷 이상의 UV 라디칼 개시제를 포함한다.

[0101] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 UV 라디칼 개시제는 알킬화된 3차 아민으로부터 유도된 것들과 같은 상승제와 함께, 케톤, 예컨대 아릴 알킬 케톤 또는 아릴 아릴 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예에는 벤질 케탈, 히드록시아세토페논, 아미노아세토페논, 포스핀 옥사이드, 벤조페논, 벤질 포르메이트, 티옥산톤, 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일 퍼옥사이드가 있다.

[0102] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 UV 라디칼 개시제는 벤조페논, 벤질 (1,2-디케톤), (2-벤질-2-디메틸아미노-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄온), 2,4,6-트리메틸-벤조일 - 디페닐 포스핀 옥사이드, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온), 올리고머성 2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판온, 디히드로-5-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-(4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐)-1H-인덴, 및 비스-벤조페논, 또는 바람직하게는, 올리고머성 2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판온, 디히드로-5-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-(4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐)-1H-인덴, 및 α-[(4-벤조일페녹시)-아세틸]-ω-[[2-(4-벤조일페녹시)-아세틸]옥시]-폴리

(옥시-1,4-부탄디일))로 이루어진 균으로부터 선택된다.

- [0103] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고형물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 40 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 1 내지 25 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 2 내지 10 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 4 내지 8 중량%의 하나 이상의 UV 라디칼 개시제를 포함한다.
- [0104] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 표면에서 하드 코트의 경화 반응에 대한 대기중 산소의 영향을 감소시켜서 표면 경화도를 개선시킬 수 있는 하나 이상의 단량체 또는 첨가제를 포함한다. 적합한 화합물은 수소 공여체, 예컨대 에테르, 폴리에테르, 아민, 티올, 실란 또는 문헌[Chem Rev. 2014, 114, 557-589]에서 언급한 다른 물질로부터 선택된다. 적합한 화합물에는 포스핀, 포스파이트 및 보란이 추가로 포함된다.
- [0105] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고형물의 총 중량을 기준으로 0.25 내지 25 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 0.5 내지 15 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 0.5 내지 10 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 0.5 내지 5 중량%의 표면에서 하드 코트의 경화 반응에 대한 대기중 산소의 영향을 감소시킬 수 있는 하나 이상의 단량체 또는 첨가제를 포함한다.
- [0106] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 표면 경화도를 개선하기 위한 하나 이상의 티올-함유 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 표면 경화도를 개선하기 위한 둘 이상의 티올-함유 단량체; 일부 비제한적인 실시형태에서 셋 이상의 티올-함유 단량체; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 넷 이상의 티올-함유 단량체를 포함한다.
- [0107] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 티올-함유 단량체는 지방족 또는 방향족 티올로 이루어진 균으로부터 선택된다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 티올-함유 단량체는 3-메르캅토프로판산, 3-메르캅토프탄산, 2-메르캅토아세트산 또는 이들 각각의 이성질체로부터 유도된 둘 이상의 티올-작용기를 포함한다.
- [0108] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 티올-함유 단량체는 프로판산, 3-메르캅토-, 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1'-(1,2-에탄디일) 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1'-[2-에틸-2-[(3-메르캅토-1-옥소프로폭시)메틸]-1,3-프로판디일] 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 옥타데실 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1'-[2-[[3-(3-메르캅토-1-옥소프로폭시)-2,2-비스[(3-메르캅토-1-옥소프로폭시)메틸]프로폭시]-메틸]-2-[(3-메르캅토-1-옥소프로폭시)메틸]-1,3-프로판디일] 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1'-[2,2-비스[(3-메르캅토-1-옥소프로폭시)메틸]-1,3-프로판디일] 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1',1'-'-[(2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3,5(2H,4H,6H)-트리일)트리-2,1-에탄디일] 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1'-[2-[(3-메르캅토-1-옥소프로폭시)메틸]-2-메틸-1,3-프로판디일] 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1'-[옥시비스(2,1-에탄디일옥시-2,1-에탄디일)] 에스테르; 프로판산, 3-메르캅토-, 1,1'-(1,4-부탄디일) 에스테르; 부탄디산, 2-메르캅토-, 1,4-비스(3-메틸부틸) 에스테르; 펜탄산, 3-메르캅토-, 시스테인, N-(1-옥소옥틸)-; 부탄산, 3-메르캅토-, 1,1'-[2,2-비스(3-메르캅토-1-옥소부톡시)메틸]-1,3-프로판디일] 에스테르; 부탄디산, 2-메르캅토-, 1,4-비스(2-메르캅토에틸) 에스테르; 헥산산, 3,6-디메르캅토-, 부탄산, 3-메르캅토-, 1,1'-[2-에틸-2-[(3-메르캅토-1-옥소부톡시)메틸]-1,3-프로판디일] 에스테르; 펜탄산, 3-메르캅토-, 에틸 에스테르; 1,2,3-프로판트리카복실산, 2-메르캅토-, 1,2,3-트리메틸 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 3-메톡시부틸 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 1,1'-[2-에틸-2-[(2-메르캅토아세틸) 옥시]메틸]-1,3-프로판디일] 에스테르; 펜탄산, 3-메르캅토-, 1,1'-(1,2-에탄디일) 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 2-에틸헥실 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 1,1'-(1,2-에탄디일) 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 1,1'-(1,4-부탄디일) 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 1,1'-[2,2-비스[(2-메르캅토아세틸)옥시]메틸]-1,3-프로판디일] 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 옥틸 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 2-메톡시에틸 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 2-(2-메톡시에톡시)에틸 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 1,1',1'-'-(1,2,3-프로판트리일) 에스테르; 1,2,6-헥산트리올과의 아세트산, 2-메르캅토-, 에스테르(1:3); 아세트산, 2-메르캅토-, 1,1'-(2-히드록시-1,3-프로판디일) 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 1,1'-[2-[[2-메르캅토아세틸)옥시]메틸]-2-메틸-1,3-프로판디일] 에스테르; 아세트산, 2-메르캅토-, 2,2-디메틸-1,3-프로판디일 에스테르 (9CI)아세트산, 2-메르캅토-, (1-메틸에틸리텐)디-4,1-시클로헥산디일 에스테르 (9CI); 아세트산, 2-메르캅토-, 2,2-디메틸-1-(1-메틸에틸)-1,3-프로판디일 에스테르 (9CI); 프로판산, 2-메르캅토-, 1,1'-(2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3,5(2H,4H,6H)-트리일)트리-2,1-에탄디일] 에스테르; 및 (메르캅토프로필)메틸실록산을 함유하는 단일중합체 및 공중합체로 이루어진 균으로부터 선택된다.

- [0109] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고형물의 총 중량을 기준으로 0.25 내지 25 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 0.5 내지 15 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 0.5 내지 10 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 0.5 내지 5 중량%의 하나 이상의 티올-함유 단량체를 포함한다.
- [0110] 일부 비제한적인 실시형태에서, 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 바람직하게는 0.05 내지 2.5 중량%, 또는 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%의 양으로 하나 이상의 유형의 나노 입자를 포함한다.
- [0111] 비제한적인 일 실시형태에서, 본원에 개시된 제형에 유용한 나노 입자는 일반적으로 상업적으로 입수가능하다. 이들은 다양한 평균 입자 직경, 표면 처리, 및 용매 시스템 또는 반응성 희석제로 입수될 수 있다.
- [0112] 경화성 수지 조성물의 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자는 실리카; 또 다른 비제한적인 실시형태에서 산화지르코늄, 또는 산화알루미늄; 또 다른 비제한적인 실시형태에서 실리카와 산화지르코늄의 혼합물이다. 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자는 형상이 거의 구형이지만 비-구형, 예를 들어 막대 형상 또는 타원형이 가능하다. 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자는 그의 제조 방법에 기반하여 콜로이드 대신에 용융 또는 건식으로 설명된다. 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자의 표면은 치환기로 작용화된다. 이들 치환기는 화학 방사선 또는 열 경화 조건 하에서 수지 조성물에 함유된 작용기와 화학적으로 반응할 수 있는 작용기(예를 들어, 에폭시, 아크릴레이트, 아미노, 비닐 에테르 등)를 포함할 수 있을 뿐만 아니라, 그러한 조건 하에서 화학적으로 불활성인 작용기(예를 들어, 알킬, 아릴, 할로겐 등)를 포함할 수 있다. 비제한적인 일 실시형태에서, 화학적으로 반응성인 치환체와 화학적으로 불활성인 치환체의 혼합물이 주어진 나노 입자의 표면 상에 존재한다.
- [0113] 경화성 수지 조성물의 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자는 둘 이상의 상이한 유형의 나노 입자의 혼합물을 포함하며; 또 다른 비제한적인 실시형태에서, 둘 이상의 상이한 유형의 나노 입자는 직경이 서로 10% 이하만큼; 또 다른 비제한적인 실시형태에서 5% 이하만큼; 또 다른 비제한적인 실시형태에서 1% 이하만큼 상이하다. 그러한 조성물 내의 둘 이상의 상이한 유형의 나노 입자는 용어 "유사한 직경을 갖는"으로 지칭될 수 있다. 비제한적인 일 실시형태에서, 둘 이상의 상이한 유형의 나노 입자는 동일한 작용기로 작용화된다. 비제한적인 일 실시형태에서, 둘 이상의 상이한 유형의 나노 입자는 상이한 작용기로 작용화된다.
- [0114] 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자들의 혼합물이 사용될 수 있는데, 여기서 나노 입자들은 유사한 평균 직경의 크기를 갖지만 입자 표면 상에 존재하는 치환체의 양 및 화학적 속성은 상이하다. 추가로, 혼합물은 화학 방사선 조건 또는 열 경화 조건 하에서 화학적으로 불활성인 치환체만을 갖는 나노 입자, 및 화학 방사선 조건 또는 열 경화 조건 하에서 화학적으로 반응성인 치환체만을 갖는 나노 입자를 포함할 수 있다.
- [0115] 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자는 투과 전자 현미경법에 의해 결정될 때 10 내지 500 nm, 바람직하게는 10 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 20 내지 60 nm의 평균 직경을 가질 수 있다. 또 다른 비제한적인 실시형태에서, 주어진 평균 직경의 둘 이상의 나노 입자는 응집되어 응집체를 형성할 수 있다. 또 다른 비제한적인 실시형태에서, 이러한 응집체의 평균 크기는 투과 전자 현미경법에 의해 결정될 때 500 nm 미만이다. 또 다른 비제한적인 실시형태에서, 초음파 처리와 같은 처리를 적용하여 나노 입자의 응집체를 파쇄할 수 있다.
- [0116] 나노 입자들의 혼합물이 본 경화성 수지 조성물에 사용될 수 있음이 이해될 것이다. 나노 입자들의 혼합물의 한 가지 예는 둘 이상의 상이한 종류의 나노 입자들의 혼합물, 예컨대 실리카와 산화지르코늄 나노 입자의 혼합물이다. 나노 입자들의 그러한 혼합물은 동일하거나 유사한 평균 직경을 갖는 둘 이상의 상이한 나노 입자들의 혼합물, 예컨대 20 nm 실리카와 20 nm 산화지르코늄의 혼합물일 수 있거나, 상이한 평균 직경을 갖는 둘 이상의 상이한 나노 입자들의 혼합물, 예컨대 10 nm 실리카와 50 nm 산화지르코늄의 혼합물일 수 있다. 나노 입자들의 혼합물의 다른 예는 상이한 평균 직경을 갖지만 동일한 둘 이상의 나노 입자들의 혼합물, 예컨대 평균 직경이 10 nm인 제1 실리카 나노 입자와 평균 직경이 50 nm인 제2 실리카 나노 입자의 혼합물이다.
- [0117] 비제한적인 일 실시형태에서, 나노 입자는 분산제 또는 계면활성제, 또는 수지 조성물에서 입자의 분산을 개선시키는 다른 작용제로 처리될 수 있다. 바람직한 분산제는 인-함유 분자, 예컨대 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 및 포스파이트, 이들 각각의 염, 산, 및 유기 에스테르를 기반으로 한다.
- [0118] 나노 입자에 대한 임의의 상기 실시형태는 상호 배타적이지 않는 한 하나 이상의 다른 실시형태와 조합될 수 있다. 예를 들어, 나노 입자가 실리카인 실시형태는 나노 입자가 작용화된 실시형태와 조합될 수 있다. 당업자는 어떤 실시형태들이 상호 배타적인지를 이해할 것이므로, 본 출원에 의해 고려되는 실시형태들의 조합을 용이하

게 결정할 수 있을 것이다.

- [0119] 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 하나 이상의 유기 용매; 일부 비제한적인 실시형태에서 둘 이상의 유기 용매; 일부 비제한적인 실시형태에서 셋 이상의 유기 용매; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 넷 이상의 유기 용매를 포함한다.
- [0120] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 유기 용매는 케톤, 에테르, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소; 방향족 알코올, 알칸올, 락톤, 아마이드, 에스테르, 페놀성 에테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 용매는 한 사슬 상에서 여러 작용기의 조합을 포함하며, 예를 들어 에테르 및 히드록실 작용기를 함유하는 벤젠 고리, 또는 추가의 알코올 기를 또한 함유하는 지방족 에테르가 있다.
- [0121] 일부 비제한적인 실시형태에서, 하나 이상의 유기 용매는 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 메틸 이소부틸 케톤, 2-펜탄온, 2-히드록시이소부티르산 메틸 에스테르("HBM"), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르("PGME"), 에틸 락테이트, 메틸시클로펜탄올, 감마-부티로락톤, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트("EEP"), 1,2-디메톡시벤젠, 벤질 프로피오네이트, n-부틸 벤조에이트 및 다른 용매로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0122] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 5 내지 95 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 10 내지 90 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 25 내지 75 중량%의 하나 이상의 유기 용매를 포함한다.
- [0123] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 1차 용매 (즉, 제형 용매의 블렌드에서 51 내지 100 중량%를 구성함), 및 2차 용매 (즉, 제형 용매의 블렌드에서 0 내지 49 중량%를 구성함)를 포함한다. 바람직한 1차 용매에는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 2-히드록시이소부티르산 메틸 에스테르(HBM), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 에틸 락테이트, 메틸 이소부틸케톤, 2-펜탄온, 시클로펜탄올이 있다. 바람직한 2차 용매에는 감마-부티로락톤, 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP), 1,2-디메톡시벤젠, 벤질 프로피오네이트, n-부틸 벤조에이트가 있다.
- [0124] 일부 비제한적인 실시형태에서, 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물은 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 첨가제는 플루오르화 첨가제 및 실리콘-함유 첨가제, 예컨대 금형-이형제, 슬립제, 지문 방지제, 산화 방지제, 가수분해 방지제 등 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴성 조성물의 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 단량체 고형물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%; 일부 비제한적인 실시형태에서 0.05 내지 5 중량%; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 0.1 내지 2 중량%의 하나 이상의 첨가제를 포함한다.
- [0125] 일부 비제한적인 실시형태에서, 산화 방지제는 페놀-, 포스파이트-, 포스페이트-, 티오에스테르-, 아민류-, 아미녹실 라디칼-, 작용기, 또는 예를 들어 미국 특허 8,921,441B2호 및 문헌[Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1789-1798]에 기재된 바와 같은 다른 화학 성분으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0126] 일부 비제한적인 실시형태에서, 가수분해 방지제는 아세탈-, 비닐-에테르-, 비닐-에스테르-, 무수물-, 또는 카보디이미드-작용기를 기반으로 한 분자로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그러한 가수분해 방지제의 비제한적인 예에는 비스(2,6-다이소프로필페닐)카보디이미드, Bruggolen H3337(Bruggemann), Eustab HS-700(Eutec Chemical), Stabaxol<sup>®</sup> 1 LF(Lanxess), Stabaxol<sup>®</sup> KE 9193(Lanxess), Stabaxol<sup>®</sup> P(Lanxess), Stabaxol<sup>®</sup> P200(Lanxess), Stabaxol<sup>®</sup> P100(Lanxess), Stabaxol<sup>®</sup> P110(Lanxess), Stabilizer 7000(Raschig), Stabilizer 9000(Raschig)이 포함된다.
- [0127] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물에 대한 임의의 상기 실시형태는 상호 배타적이지 않는 한 하나 이상의 다른 실시형태와 조합될 수 있다. 예를 들어, 조성물이 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 5 내지 50 중량%의 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머를 포함하는 실시형태는 조성물이 지문 방지제를 포함하는 실시형태와 조합될 수 있다. 당업자는 어떤 실시형태들이 상호 배타적 인지를 이해할 것이므로, 본 출원에 의해 고려되는 실시형태들의 조합을 용이하게 결정할 수 있을 것이다.
- [0128] 본 발명은 (a) 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; (b) 선택적으로, 이소시아누레이트 기를 함유하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체; (c) 선택적으로, 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는

하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머; (d) 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체; (e) 하나 이상의 UV 라디칼 개시제; (f) 표면 경화를 개선하기 위한 하나 이상의 단량체; (g) 나노 입자; 및 (h) 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물로부터 하드 코트 물품을 제조하는 방법을 추가로 제공하며, 상기 방법은 조성물을 금형 또는 기판에 도포하여 필름 또는 코팅을 형성하는 단계, 선택적으로 50 내지 200°C의 온도로 가열하는 등에 의해 유기 용매를 제거하는 단계, 필름 또는 코팅을 화학 방사선으로 경화하는 단계, 필름 또는 코팅을 산화 환경에 노출시키는 단계, 고도로-플루오르화된 화합물의 추가 층을 필름 또는 코팅(바람직하게는 실리콘-반응성 기를 포함함)에 도포하는 단계, 및 80 내지 200°C의 온도에서 필름을 열 경화하고, 여기서 경화 온도가 <100°C인 경우 상대 습도는 바람직하게는 50% 이상인, 단계를 포함한다.

[0129] 하드 코트 물품을 제조하는 방법에 대해서, (a) 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; (b) 선택적으로, 이소시아누레이트 기를 함유하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체; (c) 선택적으로, 6 내지 24개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 하나 이상의 지방족 우레탄 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머; (d) 하나 이상의 Si-함유 (메트)아크릴레이트 단량체; (e) 하나 이상의 UV 라디칼 개시제; (f) 하나 이상의 티올-함유 단량체; 및 (g) 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물과 관련된 실시 형태는 조성물 그 자체와 관련하여 본원에 기재된 것과 동일하다.

[0130] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물로부터 하드 코트 물품을 제조하는 방법의 일부 비제한적인 실시형태에서, 필름 또는 코팅을 형성하기 위해 조성물을 금형 또는 기판에 도포하는 임의의 적합한 수단이 사용될 수 있다. 그러한 것에는 드로다운 바 코팅, 와이어 바 코팅, 슬릿 코팅, 플렉소그래픽 인쇄, 각인, 분무 코팅, 딥 코팅, 스핀 코팅, 플러드 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 그라비아 코팅, 슬롯 다이 코팅 등 및 이들의 조합이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 임의의 적합한 기판이 본 방법에 사용될 수 있고, 바람직하게는 그러한 기판은 가요성 디스플레이에서 사용되는 임의의 것이다. 적합한 기판에는, 제한 없이 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(환형 올레핀), 폴리(비닐 플루오라이드), 유리 등이 포함된다. 다른 적절한 기판이 일반적으로 당업자에게 알려져 있다. 조성물을 금형 또는 기판에 도포하는 단계는 일반적으로 사용되는 조성물 및 금형 또는 기판을 고려하여 적합한 온도에서 수행된다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 조성물은 20°C 내지 150°C; 일부 비제한적인 실시형태에서 30°C 내지 150°C; 일부 비제한적인 실시형태에서 40°C 내지 150°C; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 50°C 내지 150°C의 온도에서 도포된다.

[0131] 조성물이 금형 또는 기판에 도포된 후, 유기 용매가 코팅으로부터 선택적으로 제거될 수 있다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 이러한 건조 단계는 20°C 내지 250°C; 일부 비제한적인 실시형태에서 50°C 내지 200°C; 일부 비제한적인 실시형태에서 75°C 내지 150°C; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 80°C 내지 120°C의 온도에서 수행될 수 있다. 건조 단계의 적절한 기간은 코팅의 속성, 코팅의 두께, 및 적절한 경우 다른 인자에 따라 당업자에 의해 일반적으로 평가될 수 있다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 이러한 건조 단계는 대략 30초; 일부 비제한적인 실시형태에서 대략 60초; 일부 비제한적인 실시형태에서 대략 90초; 일부 비제한적인 실시형태에서 대략 120초; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 120초를 초과하는 기간 동안 수행된다.

[0132] 임의의 적합한 화학 방사선이 본 조성물의 코팅을 경화하는 데 사용될 수 있다. 예시적인 화학 방사선은 100 내지 780 nm 범위의 파장을 갖는 임의의 방사선, 일부 비제한적인 실시형태에서 100 내지 400 nm 범위에서 최대 피크를 갖는 화학 방사선, 예컨대 UV이다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 화학 방사선은 고압 UV 램프, 중간압 UV 램프, 용합 UV 램프, 및 LED 램프에 의해 제공된다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 본 조성물로부터 형성된 필름은 0.24 m/s의 속력에서 D 램프를 구비한 Fusion Systems UV 벨트 시스템 장치(Heraeus Noblelight American, LLC, 미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재)를 사용하여 UVA, UVB, UVC 및 UVV 영역에서, 각각 480, 120, 35 및 570 mJ/cm<sup>2</sup>의 UV 선량에 노출되어 경화된다.

[0133] 경화 단계 후에, 경화된 코팅 또는 필름은 산화 환경에 노출되고, 여기에서 산화물 층이 코팅 표면에서 우선적으로 현상된다. 이는 경화된 필름 또는 코팅의 산소 플라즈마 대기로의 노출, 오존, 단파장 자외 광으로의 노출 (예를 들어, 미국 특허 8,163,357호에 기재된 바와 같음), 전자 빔 방사선 또는 유사한 수단을 통해 달성될 수 있다. 노출 시간은 우선적으로 300초 이하이다.

[0134] 비제한적인 실시형태에서, 산화 환경으로의 노출은 코팅의 공기-면으로부터 보여지는 바와 같고, X-선 광전자 분광법(XPS)에 의해 결정되는 바와 같이 (5 μm의 총 하드 코트 두께에 대해) 코팅의 첫 번째 100 nm 심도 내에서 상대적인 산소 함량을 증가시킨다. 또 다른 비제한적인 실시형태에서, 산화 환경으로의 노출은 투과 전자 현

미경법(TEM) 또는 원자력 현미경법(AFM)에 의해 결정되는 바와 같이 상대적인 표면 조도를 증가시킨다. 또 다른 비제한적인 실시형태에서, 코팅의 공기-면으로부터 보여지는 바와 같고, X-선 광전자 분광법(XPS)에 의해 결정되는 바와 같이 (5 μm의 총 하드 코트 두께에 대해) 코팅의 첫 번째 100 nm 심도 내에서 원자 조성은 하드 코트 조성물의 비휘발성, 미경화된 성분들의 혼합물에 초기에 함유된 규소- 및 산소-함량에 비해 규소 및 산소가 풍부한 조성, 및 상응하는 탄소 고갈 조성을 갖는다.

[0135] 표면 산화 단계 후에, 고도로-플루오르화된 화합물의 하나 이상의 추가 층이 상기 제조된 바와 같은 필름 또는 코팅에 도포된다. 그러한 화합물의 비제한적인 예에는 실리콘-반응기를 포함하는 고도로-플루오르화된 화합물, 또는 실리콘-반응기 및 지방족 또는 방향족 탄화수소를 포함하는 비플루오르화된 화합물이 포함된다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 고도로-플루오르화된 실란 화합물은 퍼플루오로폴리에테르를 기반으로 한 실란: Shin-Etsu Subelyn® KY-1900 시리즈, 예컨대 KY-1901, 및 KY-100 시리즈, 예컨대 KY-108(Shin Etsu), Optool DSX, Optool UD120, Optool UD509(Daikin Industries, Ltd.); 퍼플루오로알칸을 기반으로 한 실란: 실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실)-; 실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)-; 실란, (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실) 트리에톡시-; 실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)-; 실란, 트리클로로(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)-; 실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실)-; 및 실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실)-로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0136] 일부 비제한적인 실시형태에서, 도포될 고도로-플루오르화된 실란 화합물은 먼저 적절한 휘발성 용매, 예컨대 플루오르화 폴리에테르 또는 플루오르화 탄화수소로 희석된다.

[0137] 고도로-플루오르화된 화합물의 하나 이상의 추가 층이 도포된 후, 코팅된 그 상태의 코팅 또는 필름은 열 경화 단계로 가해진다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 열 경화는 20 내지 200°C에서, 바람직하게는 1시간 이하 동안 수행된다. 다른 비제한적인 실시형태에서, 열 경화는 50 내지 95% 범위의 상대 습도의 수준에서 수행된다. 다른 비제한적인 실시형태에서, 열-안정화된 기관이 사용된다. 다른 비제한적인 실시형태에서, 경화는 산소 부재 대기에서 수행된다. 이러한 경화 조건의 개별적인 요소는 이들이 상호 배타적이지 않는 한 조합될 수 있다(예를 들어, 1시간 동안 60°C 및 90% 상대 습도에서의 경화).

[0138] 고도로-플루오르화된 화합물의 하나 이상의 추가 층의 도포 및 경화 후에, 코팅의 공기-면으로부터 보여지는 바와 같고, X-선 광전자 분광법(XPS)에 의해 결정되는 바와 같이 (5 μm의 총 하드 코트 두께에 대해) 코팅의 첫 번째 100 nm 심도 내에서 원자 조성은 처음에는 상대적으로 많은 플루오르가 나타나고, 이어서 산소, 다음으로 탄소, 다음으로 규소 또는 플루오르, 다음으로 플루오르 또는 실리콘(순서대로)이 주로 풍부한 층이 나타난다. 100 nm보다 훨씬 큰 심도에서, 원자 조성은 탄소, 산소, 질소가 주로 풍부하고, 규소 및 플루오르는 거의 고갈된다.

[0139] 본원에 개시된 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물로부터 하드 코트 물품을 제조하는 방법에 대한 임의의 상기 실시형태는 상호 배타적이지 않는 한 하나 이상의 다른 실시형태와 조합될 수 있다. 예를 들어, 건조 단계가 50°C 내지 200°C의 온도에서 수행되는 실시형태는 고도로-플루오르화된 실란 화합물이 퍼플루오로 폴리에테르를 기반으로 한 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시형태와 조합될 수 있다. 당업자는 어떤 실시형태들이 상호 배타적인지를 이해할 것이므로, 본 출원에 의해 고려되는 실시형태들의 조합을 용이하게 결정할 수 있을 것이다.

[0140] 본 발명은 본원에 개시된 바와 같이 제조된 코팅된 하드 코트 물품을 추가로 제공한다. 코팅된 하드 코트 물품에 있어서, 화학 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 조성물 및 하드 코트 물품을 제조하는 방법과 관련된 실시형태는 상기 본원에 기재된 것과 동일하다.

[0141] 본원에 개시된 코팅된 하드 코트 물품과 관련된 특성은 일반적으로 광학-디스플레이 응용에서 유용하다. 그러한 다수의 특성은 당업자에게 일반적으로 알려진 측정 방법을 통해 평가될 수 있다.

[0142] 본원에 개시된 하드 코트 물품 상의 실란 표면 층의 두께는 일반적으로 TEM 또는 XPS에 의해 측정될 수 있다. 본원에 개시된 하드 코트 물품의 일부 비제한적인 실시형태에서, 실란 표면 층의 두께는 1 내지 200 nm; 일부 비제한적인 실시형태에서 2 내지 150 nm; 일부 비제한적인 실시형태에서 3 내지 100 nm; 일부 비제한적인 실시형태에서 3 내지 90 nm; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 5 내지 50 nm이다.

[0143] 본원에 개시된 하드 코트 물품 상의 표면 층과 관련된 수 정점측각은 일반적으로 정적(sessile drop) 기법에 의

해 측정될 수 있다. 본원에 개시된 하드 코트 물품의 일부 비제한적인 실시형태에서, 본원에 개시된 하드 코트 물품 상의 실란 표면 층과 관련된 수 접촉각은 110° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 111° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 112° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 113° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 114° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 115° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 116° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 117° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 118° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 119° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 120° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 121° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 122° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 123° 이상; 일부 비제한적인 실시형태에서 124° 이상; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 125° 이상이다.

[0144] 본원에 개시된 하드 코트 물품 상의 표면 층과 관련된 헤이즈는 일반적으로, 예를 들어 BYK-Gardner에 의한 Haze-Gard Plus 기기, 모델 4725를 사용하여 ASTM D1003에 따라 측정될 수 있다. 하드 코트 물품의 투과율은 유사하게 측정될 수 있다. 본원에 개시된 하드 코트 물품의 일부 비제한적인 실시형태에서, 본원에 개시된 하드 코트 물품 상의 실란 표면 층과 관련된 헤이즈는 5% 미만; 일부 실시형태에서 4% 미만; 일부 실시형태에서 3% 미만; 일부 실시형태에서 2% 미만; 일부 실시형태에서 1% 미만; 및 일부 실시형태에서 0.5% 미만이다.

[0145] 본원에 개시된 코팅된 하드 코트 물품의 임의의 상기 실시형태는 상호 배타적이지 않는 한 하나 이상의 다른 실시형태와 조합될 수 있다. 예를 들어, 코팅된 하드 코트 물품이 두께가 5 내지 90 nm인 실란 표면 층을 갖는 실시형태는 코팅된 하드 코트 물품이 125° 초과인 수 접촉각을 나타내는 실시형태 및 하드 코트 물품 상의 실란 표면 층과 관련된 헤이즈가 1% 미만인 실시형태와 조합될 수 있다. 당업자는 어떤 실시형태들이 상호 배타적이지 않을지 이해할 것이므로, 본 출원에 의해 고려되는 실시형태들의 조합을 용이하게 결정할 수 있을 것이다.

[0146] 본원에 개시된 하드 코트 물품 상의 표면 층과 관련된 내스크래치성은 당업자에게 알려진 다수의 방법에 의해 일반적으로 평가될 수 있다. 비제한적인 일 실시형태에서, Taber Reciprocating Abrader #5900이 사용될 수 있다. 하드 코트-코팅된 기판의 조각을 유리 패널 상에서 평평하게 놓고, 3M Magic™ 테이프를 사용하여 유리 패널에 접촉한다. 스틸 울 조각(2 x 2 cm, Bonstar의 #0000, 1 kgf, 40 사이클/분, 스크래치 길이 4 cm에서 50 사이클 동안 PET Melinex® 462 상에서 슬라이딩함으로써 전처리함)을 하드 코트 상에 놓고, 1 kgf, 40 사이클/분, 및 스크래치 길이 4 cm를 사용하여 최대 10,000 사이클 동안 하드 코트 상에서 슬라이딩한다. 마지막으로, 하드 코트 표면의 수 정점접촉각을 하드 코트 상의 마모된 및 비마모된 영역 둘 모두에서 결정한다. 두 영역에서 유사한 WCA는 우수한 내스크래치성을 반영한다. 반대로, 마모 후 WCA의 감소는 표면 층이 마모에 대해 비교적 덜 저항적임을 나타낸다. 수 정점접촉각은 정적 기법을 사용하여 23°C에서 Kruss DSA 100 상에서 측정된다. 코팅 상에 놓인 점적의 부피는 2 µL이고, 1100 마이크로리터/분으로 분배된다. 기록된 값은 마모된 영역의 중간 1/3 또는 관심 있는 다른 정해진 영역을 따라 놓인 여러 개의 개별 점적의 평균이며, 선형 기준선으로 가정한다. 본원에 개시된 다른 특성은 또한 이러한 방법 및 관련된 방법을 통해 마모 전 후에 평가될 수 있다. 예를 들어, 높은 내스크래치성을 갖는 표면 층에는 일반적으로 이러한 마모 조건에 노출된 후 육안 상의 줄무늬 또는 결함이 또한 부재할 것이다.

[0147] 투과 전자 현미경법(TEM)을 사용하는 최종 하드 코트 물품의 특성화를 위해, 샘플을 작은 쿠폰으로 절단하고, Buehler Epoxi-cure 2 에폭시에 넣고, 이어서 99 nm의 단 크기로 0.4 mm/s에서 작동하고 35도 크라이오(cryo)-습윤 다이아몬드 나이프가 구비된 마이크로톰을 사용하여 단면을 만들 수 있다. 단면은 실온에서 제조되어 물 위로 부상하거나, 에탄올 중 -90°C에서 제조된 후 물에 부을 수 있다. 이어서, 단면을 탄소 지지 필름을 갖는 200-메쉬 얇은 막대 구리 TEM 그리드 상으로 들어올리고, 잔여 물을 여과지를 사용하여 흡수 제거한 후 주변 조건 하에 건조시킬 수 있다. TEM 이미지는 콘덴서 조리개 2, 대물 조리개 3, 고-콘트라스트 조리개 2, 및 20 eV 에너지 필터 슬릿을 갖고 Gatan OneView 카메라가 장착된 200-kV 가속 전압에서 작동하는 JEOL JEM 2200FS TEM 을 사용하여 얻을 수 있다.

[0148] X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하는 하드 코트 물품의 표면 화학 조성의 특성화를 위해, Physical Electronics Versaprobe II 기기를 사용하여 Al Kα 애노드 단색 X-선 공급원으로 45° 출구각(약 7 nm의 샘플링 심도)에서 분석할 수 있다. 심도 프로파일은 3 mm x 3 mm 스퍼터 크레이터를 갖는 10kV20nA 조건 하에서 Ar 가스 클러스터 이온 빔을 사용하여 수행될 수 있다. 분석 면적은 200 x 200 µm<sup>2</sup>일 수 있다.

[0149] 본원에 개시된 하드 코트 물품의 일부 비제한적인 실시형태에서, 본원에 개시된 하드 코트 물품 상의 실란 표면 층과 관련된 수 접촉각은 상업용 연마기 장치를 사용하는 7000 사이클의 내스크래치성 시험에 노출된 후 100° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 101° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 102° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 103° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 104° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 105° 초

과; 일부 비제한적인 실시형태에서 106° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 107° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 108° 초과; 일부 비제한적인 실시형태에서 109° 초과; 및 일부 비제한적인 실시형태에서 110° 초과이다. 본원에 개시된 하드 코트 물품의 일부 비제한적인 실시형태에서, 상업용 연마기 장치를 사용하는 3000 사이클의 내스크래치성 시험에 노출된 후 코팅에는 육안 상의 줄무늬 또는 결함이 없다.

[0150] 본 발명은 본원에 개시된 바와 같은 코팅된 하드 코트 물품을 포함하는 디스플레이 장치를 추가로 제공한다. 일부 비제한적인 실시형태에서, 디스플레이 장치는 OLED, AMOLED, PMOLED, 가요성 OLED, 말릴 수 있는(rollable) OLED, 및 접힐 수 있는(foldable) OLED로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0151] 본원에 기재된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 하기에 기재된다. 또한, 재료, 방법, 및 예는 단지 예시적인 것이며, 제한하고자 하는 것은 아니다. 본원에 언급된 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참조 문헌은 전체적으로 참조로 포함된다.

[0152] 실시예

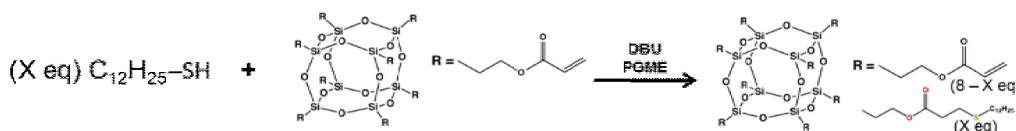
[0153] 본원에 기재된 개념이 다음의 실시예에서 추가로 예시되지만, 이는 청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[0154] 실시예 1 내지 4: Si-함유 아크릴레이트 단량체 M1 내지 M4의 합성

[0155] Si-함유 아크릴레이트 단량체 M1, M2, M3, M4의 합성을 위한 일반적인 절차: Teflon™ 교반 막대를 수용하는 유리 용기에서 POSS® MA0736(Hybrid Plastics, CAS 1620202-27-8, 하기 반응식 1에서와 같이 나타낸 구조)과 1-메톡시-2-프로판올("PGME", CAS 107-98-2)을 15분 동안 혼합하여 균질 혼합물을 제공함으로써 Si-함유 아크릴레이트 단량체 M1 내지 M4를 합성하였다. 1-도데칸티올(CAS 112-55-0)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 5분 동안 20°C에서 교반하여 균질 혼합물을 제공하였다. 1,8-디아자비스클로[5.4.0]-운데크-7-엔("DBU", CAS 6674-22-2)을 혼합물에 첨가하고, 용기를 밀봉하고, 3시간 동안 20°C 및 300 rpm에서 계속 교반하였다. 이후에, 아세트산(CAS 64-19-7)을 반응 혼합물에 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물의 pH 값이 7 미만인 것으로 확인하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실리카-알루미나 분말(실리카-알루미나 촉매 지지체, 등급 135, CAS 1335-30-4)의 플러그, 5 µm Nylon 필터, 및 1 µm PTFE-주사기 필터를 통해 여과하여 최종 생성물을 제공하였고, 이의 정체는 <sup>1</sup>H-NMR 분광법을 사용하여 확인하였다.

[0156] 반응식 1에서 Si-함유 아크릴레이트 단량체 M1 내지 M4의 합성에 사용되는 원료의 상대적인 양이 표 1에 기록되어 있다.

[0157] [반응식 1] 단량체 M1(X=3), M2(X=4), M3(X=5), 및 M4(X=6)의 합성



[0158]

[0159] [표 1]

| 화학물질    | 실시예 1:<br>단량체 M1 (X = 3) |                       | 실시예 2:<br>단량체 M2 (X = 4) |                       | 실시예 3:<br>단량체 M3 (X = 5) |                       | 실시예 4:<br>단량체 M4 (X = 6) |                       |
|---------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
|         | 질량(g)                    | 물                     | 질량(g)                    | 물                     | 질량(g)                    | 물                     | 질량(g)                    | 물                     |
| MA0736  | 120.29                   | 0.091                 | 120.29                   | 0.091                 | 120.29                   | 0.091                 | 120.29                   | 0.091                 |
| 1-도데칸티올 | 55.26                    | 0.273                 | 73.67                    | 0.364                 | 92.09                    | 0.455                 | 110.51                   | 0.546                 |
| PGME    | 803.92                   | -                     | 803.92                   | -                     | 803.92                   | -                     | 803.92                   | -                     |
| DBU     | 1.52                     | 9.96x10 <sup>-3</sup> | 1.52                     | 9.96x10 <sup>-3</sup> | 1.52                     | 9.96x10 <sup>-3</sup> | 1.52                     | 9.96x10 <sup>-3</sup> |
| 아세트산    | 0.66                     | 0.011                 | 0.66                     | 0.011                 | 0.66                     | 0.011                 | 0.66                     | 0.011                 |

[0160]

[0161] 하기 실시예에서, 다음의 재료를 사용하였다:

[0162] SR399(Sartomer): 디펜타에리트리톨의 테트라-, 펜타- 및 헥사-아크릴레이트 에스테르의 혼합물. 최종 제형에서 10 내지 25 중량%의 고형물.

- [0163] Photomer® 4356(트리스 (2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트). 최종 제형에서 18 내지 25 중량%의 고형물.
- [0164] Omnirad 184(1-히드록시시클로헥실페닐 케톤) 또는 KTO 46(디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2,3-디히드로-6-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-[4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐]-1H-인덴, 2,3-디히드로-5-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-[4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐]-1H-인덴, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논의 혼합물). 최종 제형에서 1 내지 10 중량%의 고형물.
- [0165] Ebecryl™ LED02: 에톡실화 트리메틸올프로판의 트리-아크릴레이트 에스테르와 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)의 혼합물. 최종 제형에서 1 내지 20 중량%의 고형물.
- [0166] Nanobyk 3601 (BYK): (1-메틸-1,2-에탄디일)비스[옥시(메틸-2,1-에탄디일)] 디아크릴레이트에 현탁된 알루미늄 나노 입자. 최종 제형에서 0.1 내지 2 중량%의 고형물.
- [0167] Si-함유 화합물: POSS® MA0736 또는 OL1170(Hybrid Plastics), 또는 단량체 M1 내지 M14. 최종 제형에서 0.1 내지 2 중량%의 고형물.
- [0168] Ebecryl™ 8602: 펜타에리트리톨의 트리- 및 테트라-아크릴레이트 에스테르, 디펜타에리트리톨의 헥사-아크릴레이트 에스테르와, 펜타에리트리톨의 트리 아크릴레이트 에스테르와 1,3-비스(6-이소시아나토헥실)-5-(5-이소시아나토펜틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온의 반응 생성물의 혼합물. 최종 제형에서 30 내지 55 중량%의 고형물.
- [0169] 용매: 1차 용매(즉, 제형 용매의 블렌드에서 51 내지 100 중량%를 구성함)로서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 및 2차 용매(즉, 제형 용매의 블렌드에서 0 내지 49 중량%를 구성함)로서 에틸 3-에톡시프로피오네이트. 전체 제형의 40 내지 99 중량%.
- [0170] Optool DAC-HP(Daikin Industries, Ltd.) - 비교예로서만 사용됨: 1-메톡시-2-프로판올 및 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄에서 알코올-말단기를 갖는 아크릴레이트된 퍼플루오르화 폴리에테르를 포함하는 플루오로중합체.
- [0171] KY-1901(Shin Etsu Silicones of America Inc.) - 용매 Novec 7200(3M) 중 퍼플루오로폴리에테르 실란 화합물 (20 중량%).
- [0172] 산화 방지제: 페놀-, 포스파이트-, 포스페이트-, 티오에스테르-, 아민류-, 아미녹실 라디칼-, 작용기, 또는 미국 특허 8,921,441B2호 또는 문헌[Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1789-1798]에 기재된 바와 같은 다른 화학 성분을 기반으로 한 첨가제. 최종 제형에서 0 내지 2 중량%의 고형물.
- [0173] 가수분해 방지 첨가제: 아세탈-, 비닐-에테르-, 비닐-에스테르-, 무수물-, 또는 카보다이미드-작용기를 기반으로 한 분자. 가수분해 방지 첨가제의 예에는 비스(2,6-디이소프로필페닐)카보다이미드, Bruggolen H3337(Bruggemann), Eustab HS-700(Eutec Chemical), Stabaxol® 1 LF(Lanxess), Stabaxol® KE 9193(Lanxess), Stabaxol® P(Lanxess), Stabaxol® P200(Lanxess), Stabaxol® P100(Lanxess), Stabaxol® P110(Lanxess), Stabilizer 7000(Raschig), Stabilizer 9000(Raschig)이 포함된다. 최종 제형에서 0 내지 2 중량%의 고형물.
- [0174] 실시예 5: 제형 A-1: 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(39.59 중량%, Sigma-Aldrich)에서 Ebecryl™ 8602(26.65 중량%, Allnex), Photomer® 4356(11.85 중량%, IGM Resins), Sartomer SR399(8.88 중량%, Arkema), Ebecryl™ LED 02(8.88 중량%, Allnex), KTO 46(2.96 중량%, IGM Resins)과, 하나 이상의 Si-함유 화합물(예컨대, POSS® MA0736(CAS 1620202-27-8, Hybrid Plastics), POSS® OL1170(1,3,5,7,9,11,13,15-옥타비닐-2,4,6,8,10,12,14,16,17,18,19,20,21-트리테카옥사-115,315,5,7,9,11,13,15-옥타실라헥사시클로[9.5.1.11.3.13,9.15,15.17,13]헤니코산, Hybrid Plastics), 또는 단량체 M1 내지 M4(0.59 중량%, PGME에서 고형물 또는 원액으로서 첨가됨)를 조합함으로써 제형 A-1을 제조하였다. 생성된 균질 혼합물을 여과하고(기공 크기 0.2 μm, Whatman™), 이어서 NANOPYK 3601(0.59 중량%, BYK USA Inc.)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 여과하였다(기공 크기 1.0 μm, Whatman™). 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 및 필요하다면 또 다른 공-용매로 추가로 희석하여 최종 제형의 농도 범위를 20 내지 59 중량% 고형물로 조정하였다.
- [0175] 실시예 6: 제형 A-2: 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(39.59 중량%, Sigma-Aldrich)에서 Ebecryl™

8602(26.65 중량%, Allnex), Photomer® 4356(11.85 중량%, IGM Resins), Sartomer SR399(8.88 중량%, Arkema), Ebecryl™ LED 02(8.88 중량%, Allnex), KTO 46(2.96 중량%, IGM Resins)과, 단량체 M2(0.59 중량%, PGME에서 원액으로서 첨가됨)를 조합함으로써 제형 A-2를 제조하였다. 이어서, 생성된 균질 혼합물을 여과하고(기공 크기 0.2 μm, Whatman™), 이어서 NANOBYK 3601(0.59 중량%, BYK USA Inc.)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 여과하였다(기공 크기 1.0 μm, Whatman™). 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트로 추가로 희석하여 최종 제형의 농도 범위를 40 중량% 고형물로 조정하였고, 이어서 제형 중 총 용매 함량의 3.90 중량%를 구성하도록 EEP를 첨가하였다.

[0176] **실시예 8: 제형 C:** 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(166.67 중량부, Sigma-Aldrich)에서 Ebecryl™ 8602(45 중량부, Allnex), Photomer® 4356(20 중량부, IGM Resins), Sartomer SR399(15 중량부, Arkema), Ebecryl™ LED 02(15 중량부, Allnex), KTO 46(5 중량부, IGM Resins)을 조합하여 제형 C를 제조하였다. 생성된 혼합물을 여과하고(기공 크기 0.2 μm, Whatman™), 이어서 Optool DAC-HP(1 중량부, Daikin Industries, Ltd.) 및 NANOBYK-3601(1 중량부, BYK USA Inc.)을 첨가한 후에, 생성된 혼합물을 여과하였다(기공 크기 1.0 μm, Whatman™). 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(Sigma-Aldrich), 메틸 이소부틸 케톤(Sigma-Aldrich), 또는 2-헥탄온(Sigma-Aldrich) 중 어느 하나로 추가로 희석하여 최종 제형의 농도 범위를 20 내지 59 중량% 고형물로 조정하였다.

[0177] **하드 코트 물품의 제조를 위한 일반적인 절차:** 다음의 일반적인 방식으로 전술한 제형으로부터 하드 코트 물품을 제조하였다: PET Melinex® 462(2 mil 두께; Tekra, LLC)를 사용 전에 실험실 공기로 여과하여 세정하였다. 자동 Elcometer 드로-다운 코팅기를 사용하여 실온에서 기판 상으로 제형을 캐스팅하였다. 보다 상세하게는, 5 μm의 원하는 코팅 두께를 얻기 위해 다양한 겹으로 드로-다운 바를 사용하였다. 침착된 코팅을 폼 후드 중 스테인리스 스틸 핫플레이트 상에서 3분 동안 90°C에서 가열한 후, Fusion UV F300S 공급원(방사조도 약 3000 mW/cm<sup>2</sup>)을 갖는 Fusion LC6B Benchtop Conveyor 시스템을 사용하여 UV 경화하였다. 각각의 필름을 램프에 매번 47 피트/분으로 1회, 2회 또는 4회 통과시켰다. 47 fpm에서의 에너지 밀도의 평균 값은 UVA, UVB, UVC, 및 UVV 영역에서 각각 대략 480, 120, 35, 및 570 mJ/cm<sup>2</sup>이다. Mitsutoyo로부터의 마이크로미터를 사용하여 필름 두께를 확인하였다(마이크로미터는 측정 전 다시 0으로 맞추었고, 이어서 주어진 필름 상의 여러 위치를 측정하였다). 제형 C의 경우, 최종 하드 코트 물품이 이에 따라 수득되었다. 제형 A-1 및 A-2의 경우, 이에 따라 생성된 하드 코트 물품을 이어서 Nordson AP-300 플라즈마 시스템(RF 전력 250 W, 기본 압력 250 mTorr, 공정 압력 300 mTorr, N<sub>2</sub> 0 sccm, O<sub>2</sub> 100 sccm, 300초의 플라즈마 시간)에서 처리하였고, 처리된 물품을 처리 후 12시간 이내에 사용하였다. 이에 따라 처리된 하드 코트 물품을 3M Magic™ 테이프를 사용하여 규소 웨이퍼(200 mm 직경, 두께 725 μm) 상에 실장하고, 스핀 코팅기(Laurell WS-650MZ-8NPPB) 상에 놓았다. 플루오르화 용매 Opteon™ SF10(The Chemours Company FC, LLC) 또는 Vertrel™ MCA(The Chemours Company FC, LLC)를 사용하여 추가로 25배 희석된 상업적으로 입수가능한 고도로-플루오르화된 실란(Shin-Etsu Subelyn® KY-1901)을 하드 코트 물품 상으로 스핀 캐스팅하였다(코팅 조건: 250 내지 750 rpm). 이어서, 처리된 하드 코트를 1시간 동안 150°C에서 폼 후드 중 스테인리스 스틸 핫플레이트 상에서 경화시켰다. 선택적으로, 추가의 지문 방지 층을 갖는 최종 하드 코트 물품을 이어서 SF10 또는 Vertrel MCA 중 어느 하나에 의해 습윤된 티슈로 닦아 임의의 과량의 미경화 실란제를 제거하였다. 타원편광법을 사용하여, 실란 AF-층의 두께는 5 내지 100 nm의 범위인 것으로 추정되었다.

[0178] **내스크래치성 시험을 사용한 성능 평가를 위한 일반적인 절차:**

[0179] 모든 하드 코트 물품의 내스크래치성을 Taber Reciprocating Abrader #5900을 사용하여 평가하였다. 하드 코트-코팅된 기판의 조각을 유리 패널 상에서 평평하게 놓고, 3M Magic™ 테이프를 사용하여 유리 패널에 접착하였다. 스틸 울 조각(2 x 2 cm, #0000, 1 kgf, 40 사이클/분, 스크래치 길이 4 cm에서 50 사이클 동안 PET Melinex® 462 상에서 슬라이딩함으로써 진처리함)을 하드 코트 상에 놓고, 1 kgf, 40 사이클/분, 및 스크래치 길이 4 cm를 사용하여 최대 10,000 사이클 동안 하드 코트 상에서 슬라이딩하였다. 마지막으로, 하드 코트 표면의 수 접촉각을 하드 코트 상의 마모된 및 비마모된 영역 둘 모두에서 결정하였다. 정적 기법을 사용하여 23°C에서 Kruss DSA 100 상에서 수 접촉각을 측정하였다. 코팅 상에 놓인 점적의 부피는 2 μL였고, 1100 마이크로리터/분으로 분배하였다. 기록된 값은 마모된 영역의 중간 1/3 또는 관심 있는 다른 정해진 영역을 따라 놓인 여러 개의 개별 점적의 평균이었으며, 선형 기준선으로 가정하였다.

[0180] **실시예 10: (제형 A-1 + 단량체 M2의 내스크래치성):** 전술한 절차에 따라 Si-함유 화합물로서 단량체 M2를 함유

하는 하드 코트 제형 A-1을 제조하였다. 일반적인 절차에 따라, 하드 코트 물품을 제조하였다. 이어서, 제조된 하드 코트 물품의 소량의 분취량을 사용하여 하드 코트 물품의 화학 표면 조성 및 그러한 표면 조성이 하드 코트 물품의 표면의 산소-함유 플라즈마로의 노출에 따라 어떻게 변하는지를 설명하였다. 보다 구체적으로, XPS를 이용하여 상기 하드 코트 분취량의 산화 플라즈마 환경으로의 노출에 따른 하드 코트 물품의 표면 근처에서 규소 및 산소 함량의 변화를 탐침하였다. 규소 및 탄소에 대한 XPS 결과가 각각 도 1 및 2에 나타나 있다. 하드 코트 물품의 표면 근처에서 규소 함량은 플라즈마 처리에 따라 증가하였지만, 탄소 함량은 감소하였다. 추가로, 규소 피크는 더 높은 결합 에너지로 이동하였고, 이는 Si-함유 단량체 M2의 SiO<sub>x</sub>-유사 재료로의 변형을 나타낸다. 이어서, 일반적인 절차에 따라, 제조된 하드 코트 물품 상에 KY-1901(Shin Etsu)을 기반으로 한 추가의 지문 방지 층을 침착시켰다. 생성된 물품은 117°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 추가의 지문 방지 층 및 전술한 규소 풍부 층을 포함하는 하드 코트 물품의 표면 층의 두께를 이해하기 위해서, 생성된 하드 코트 물품의 분취량을 TEM 단면화로 처리하였다. 결과는 도 5에 나타나 있고, 공기-표면 계면으로부터 더욱 멀리 위치한 나머지 하드 코트 물품("HC"로 나타냄)에 비해 최종 하드 코트 물품의 표면의 일부로서 56 ± 35 nm 두께의 뚜렷한 표면 층("SL"로 나타냄)의 존재가 명확하게 나타났다. 추가로, 최종 하드 코트 물품의 분취량의 원소 조성을 XPS를 사용하여 탐침하였다. 도 6은 하드 코트의 조성이 공기-하드 코트 계면으로부터 출발하여 하드 코트 물품을 심도 방향으로 탐침할 때 상당히 변한다는 것을 보여준다. 산소, 플루오르 및 규소의 상대적인 농도는 모두 하드 코트 물품의 표면에 근접할 때 그의 최고 값에 도달한 후, 감소하였다. 반대로, 탄소 및 질소의 상대적인 농도는 하드 코트 물품의 표면으로부터 더욱 멀어질 때 그의 최고 값으로 가정하였다. 이러한 결과에 의해 하드 코트 물품에서 뚜렷한 표면 층의 존재가 더욱 입증되었다. 일반적인 절차에 따라, 추가의 지문 방지 층을 함유하는 하드 코트 물품 상에서 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후에 115°의 수 접촉각 값을 수득하였다. 10,000 사이클 동안 별도의 샘플 상에서 동일한 스틸 울 마모 시험을 수행하여 116°의 수 접촉각을 생성하였다. 추가적으로, 동일한 스틸 울 마모 시험을 4,000 사이클 초과 동안 또 다른 별도의 샘플 상에서 수행하였고, XPS를 사용하여 하드 코트 샘플의 화학 표면 조성 변화를 설명하였다. 보다 구체적으로, XPS를 이용하여 하드 코트 샘플 상에서 수행한 스크래치 시험에 따른 하드 코트 물품의 표면 근처에서 탄소 및 플루오르 함량의 변화를 구체적으로 탐침하였다. XPS 결과는 도 3 및 4에 나타나 있고, 하드 코트 물품의 표면 근처에서 탄소 및 플루오르의 양은 둘 모두 스틸 울 스크래치 시험에 따라 거의 변화를 겪지 않았고, 따라서 스틸 울 스크래치 시험은 하드 코트 물품의 표면에 거의 손상을 끼치지 않았음을 나타낸다.

- [0181] 실시예 11: (제형 A-2 + 단량체 M2의 내스크래치성): 전술한 절차에 따라 Si-함유 화합물로서 단량체 M2를 함유하는 하드 코트 제형 A-2을 제조하였다. 일반적인 절차에 따라, 하드 코트 물품을 제조하였고, KY-1901(Shin Etsu)을 기반으로 한 추가의 지문 방지 층을 그 위에 침착시켰다. 생성된 물품은 117°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 일반적인 절차에 따라, 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후 114°의 수 접촉각 값을 수득하였다.
- [0182] 실시예 12: (제형 A-1 + 단량체 M1의 내스크래치성): 전술한 절차에 따라 Si-함유 화합물로서 단량체 M1을 함유하는 하드 코트 제형 A-1을 제조하였다. 일반적인 절차에 따라, 하드 코트 물품을 제조하였고, KY-1901(Shin Etsu)을 기반으로 한 추가의 지문 방지 층을 그 위에 침착시켰다. 생성된 물품은 127°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 일반적인 절차에 따라, 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후 113°의 수 접촉각 값을 수득하였다.
- [0183] 비교예 1: (상업용 POSS<sup>®</sup> OL1170을 갖는 제형 A-1의 내스크래치성): 전술한 절차에 따라 Si-함유 화합물로서 옥타비닐 다면형 올리고머성 실세스퀴옥산(POSS<sup>®</sup> OL1170, Hybrid Plastics)을 함유하는 하드 코트 제형 A-1을 제조하였다. 일반적인 절차에 따라, 하드 코트 물품을 제조하였고, KY-1901(Shin Etsu)을 기반으로 한 추가의 지문 방지 층을 그 위에 침착시켰다. 생성된 물품은 125°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 일반적인 절차에 따라, 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후 <100°의 수 접촉각 값을 수득하였다.
- [0184] 비교예 2: (상업용 POSS<sup>®</sup> MA0736을 갖는 제형 A-1의 내스크래치성): 전술한 절차에 따라 Si-함유 화합물로서 POSS<sup>®</sup> MA0736(Hybrid Plastics)을 함유하는 하드 코트 제형 A-1을 제조하였다. 일반적인 절차에 따라, 하드 코트 물품을 제조하였고, KY-1901(Shin Etsu)을 기반으로 한 추가의 지문 방지 층을 그 위에 침착시켰다. 생성된 물품은 125°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 일반적인 절차에 따라, 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후 <100°의 수 접촉각 값을 수득하였다.
- [0185] 비교예 3: (단량체 M3을 갖는 제형 A-1의 내스크래치성):

[0186] 전술한 절차에 따라 Si-함유 화합물로서 단량체 M3을 함유하는 하드 코트 제형 A-1을 제조하였다. 일반적인 절차에 따라, 하드 코트 물품을 제조하였고, KY-1901(Shin Etsu)을 기반으로 한 추가의 지문 방지 층을 그 위에 침착시켰다. 생성된 물품은 116°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 일반적인 절차에 따라, 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후 <math><100^\circ</math>의 수 접촉각 값을 획득하였다.

[0187] **비교예 4:** (POSS<sup>®</sup>의 혼합물을 갖는 제형 A-1의 내스크래치성): 전술한 절차에 따라 Si-함유 화합물로서 POSS<sup>®</sup> OL1170 및 단량체 M2(1:1 중량비)를 함유하는 하드 코트 제형 A-1을 제조하였다. 일반적인 절차에 따라, 하드 코트 물품을 제조하였고, KY-1901(Shin Etsu)을 기반으로 한 추가의 지문 방지 층을 그 위에 침착시켰다. 생성된 물품은 133°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 일반적인 절차에 따라, 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후 <math><100^\circ</math>의 수 접촉각 값을 획득하였다.

[0188] **비교예 5:** (제형 C의 내스크래치성): 전술한 절차에 따라 하드 코트 제형 C를 제조하였다. 생성된 물품은 111°의 초기 수 접촉각을 나타냈다. 일반적인 절차에 따라, 스틸 울 마모 시험을 수행하여 7,000 사이클 후 <math><100^\circ</math>의 수 접촉각 값을 획득하였다. 내스크래치성 시험 결과가 표 2에 기록되어 있다.

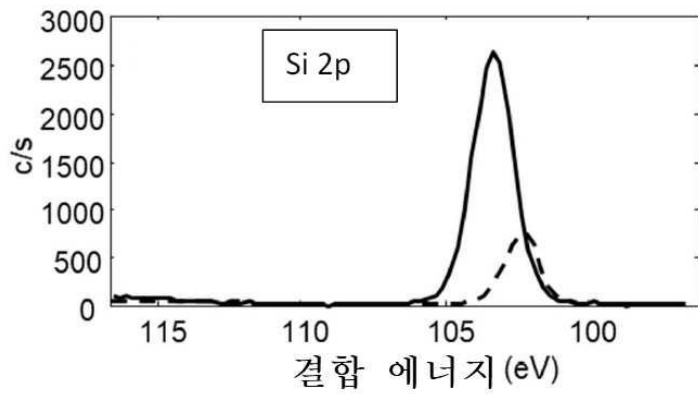
[0189] [표 2]

| 엔트리    | 하드 코트 제형 | Si-함유 아크릴레이트 단량체      | 초기 WCA[°] | 7,000 사이클 스크래치 시험 후 WCA[°] | 플라즈마 처리 전/후 헤이즈 [%]   | 투과율 [%]    |
|--------|----------|-----------------------|-----------|----------------------------|-----------------------|------------|
| 비교예 1  | A-1      | OL1170                | 125       | < 100                      | 0.7 ± 0.1 / 0.7 ± 0.1 | 시험되지 않음    |
| 비교예 2  | A-1      | MA0736                | 113       | < 100                      | 0.5 ± 0.1 / 0.5 ± 0.1 | 시험되지 않음    |
| 비교예 3  | A-1      | M3                    | 116       | < 100                      | 0.7 ± 0.1 / 0.7 ± 0.1 | 시험되지 않음    |
| 비교예 4  | A-1      | OL1170 + M2 (1:1 w/w) | 133       | < 100                      | 0.8 ± 0.1 / 1.3 ± 0.1 | 91.4 ± 0.3 |
| 비교예 5  | C        | -                     | 111       | < 100                      | 0.4 ± 0.1 / 시험되지 않음   | 시험되지 않음    |
| 실시예 10 | A-1      | M2                    | 117       | 115 / 116 (10,000 사이클)     | 0.6 ± 0.1 / 0.6 ± 0.1 | 90.7 ± 0.3 |
| 실시예 11 | A-2      | M2                    | 117       | 114                        | 시험되지 않음               | 시험되지 않음    |
| 실시예 12 | A-1      | M1                    | 127       | 113                        | 0.5 ± 0.1 / 3 ± 0.1   | 시험되지 않음    |

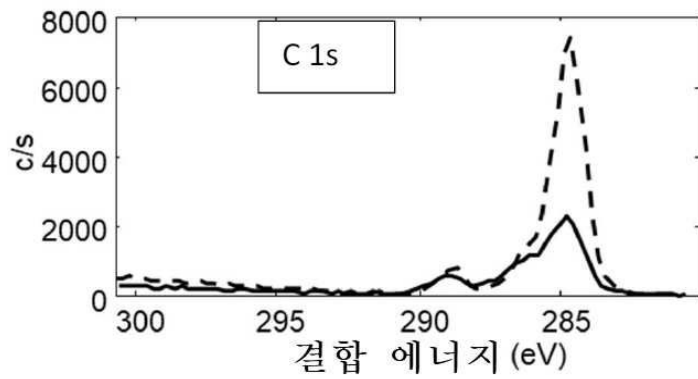
[0190]

도면

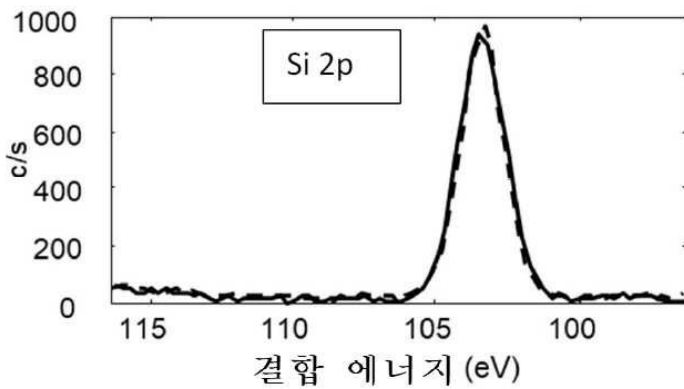
도면1



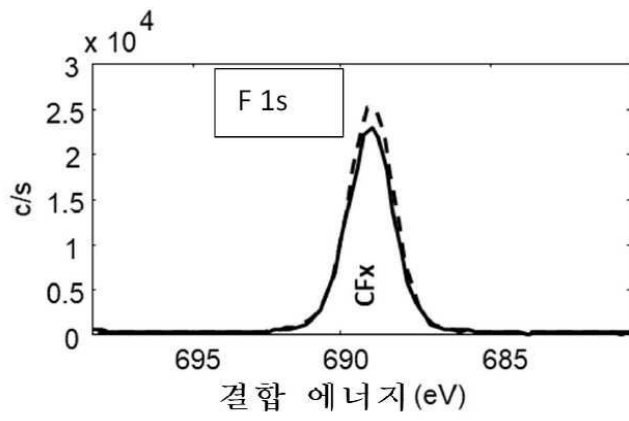
도면2



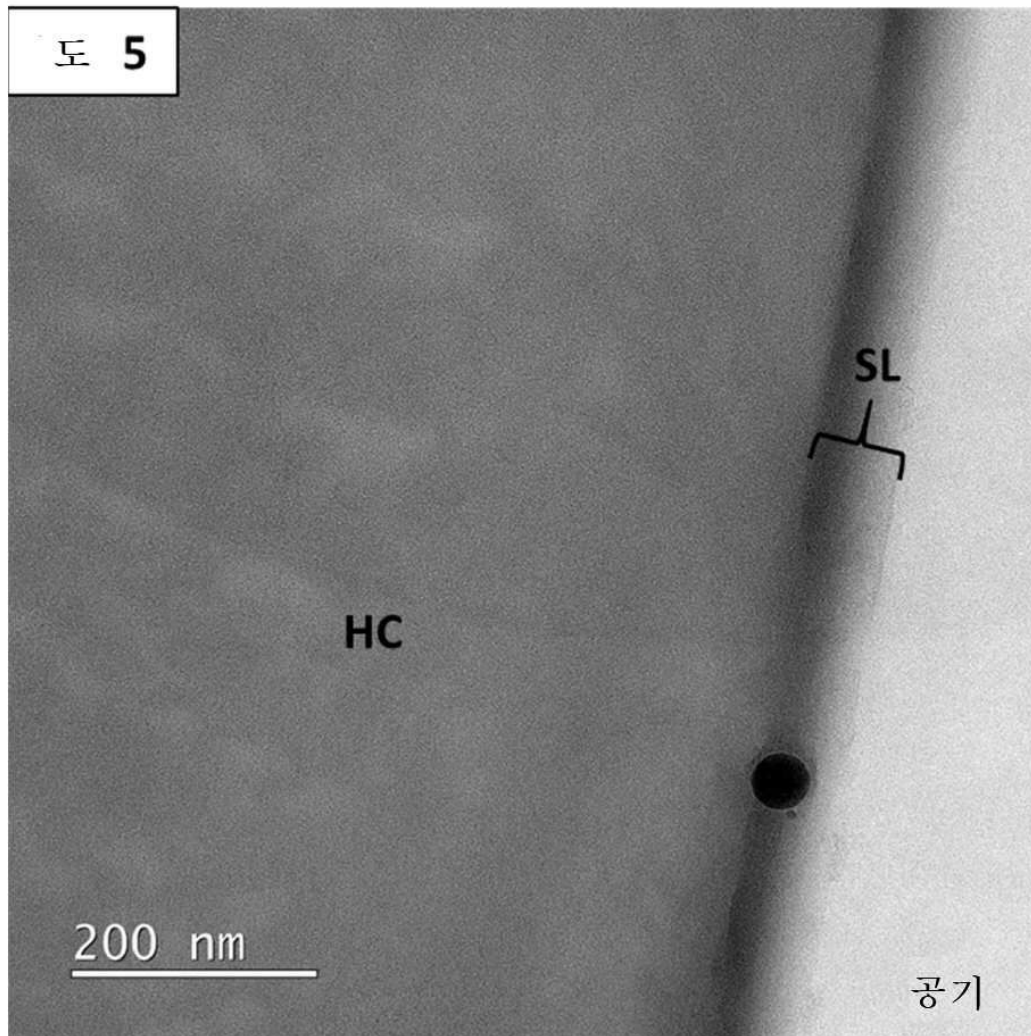
도면3



도면4



도면5



도면6

