



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0097401
 (43) 공개일자 2017년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 11/06 (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 11/06 (2013.01)
B32B 7/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0019100
 (22) 출원일자 2016년02월18일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)

(72) 발명자
이승우
 경기도 화성시 동탄중앙로 189, 333동 701호 (반송동, 동탄시범다은마을 월드메르디앙반도유보라)

(74) 대리인
특허법인다래

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 접착제 조성물, 이로부터 형성되는 접착제층, 접합 필름 및 화상표시장치**

(57) 요약

본 발명은 광경화성 접착제 조성물, 이로부터 형성되는 접착제층 및 화상표시장치에 관한 것으로서, 구체적으로 화학식 1로 표시되는 광산발생제를 포함하는 광경화성 접착제 조성물, 이로부터 형성되는 접착제층, 접합 필름 및 화상표시장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09J 11/04 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

C09J 7/02 (2013.01)

C09J 2203/318 (2013.01)

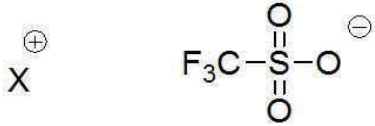
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 광산발생제를 포함하는 광경화성 접착제 조성물:

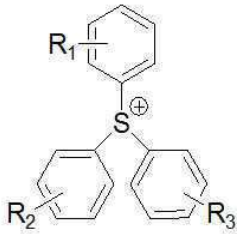
[화학식 1]



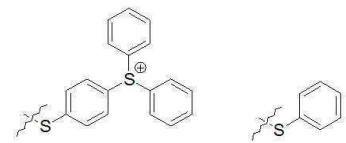
상기 화학식 1에서,

X^+ 는 화학식 2로 표시되고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,



R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 1 내지 6의 알킬카르보닐기, 또는 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고,

상기 아릴기는 결합된 벤젠 고리와 함께 융합된 고리를 형성할 수 있으며,

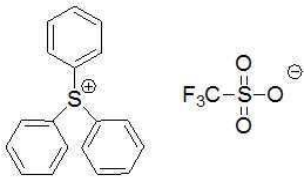
R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 하나의 고리에 적어도 1회 치환될 수 있고, 1회 이상 치환되는 경우 서로 다른 치환기일 수 있다.

청구항 2

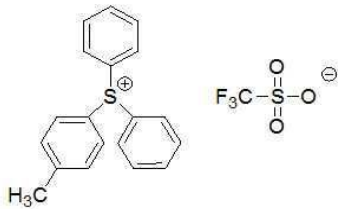
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 광산발생제는 하기 화학식 1-1 또는 화학식 1-2로 표시되는 것인 광경화성 접착제 조성물:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광산발생제는 상기 광경화성 접착제 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함되는 것인 광경화성 접착제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

에폭시계 바인더 수지 및 광경화형 양이온 중합 개시제를 더 포함하는 것인 광경화성 접착제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

반응성 작용기를 갖는 무기나노입자를 더 포함하는 것인 광경화성 접착제 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 무기나노입자는 상기 광경화성 접착제 조성물 전체 100 중량부에 대하여 5 내지 60 중량부로 포함되는 것인 광경화성 접착제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 광경화성 접착제 조성물의 경화물을 포함하는 접착제층.

청구항 8

제1 기재 필름의 일면에 하드코팅층이 형성된 하드코팅 필름;

상기 제1 기재 필름의 타면에 형성된 접착제층; 및

상기 접착제층에 형성된 제2 기재 필름을 포함하고,

상기 접착제층은 제7항에 따른 접착제층인 접합 필름.

청구항 9

제8항에 따른 접합 필름이 구비된 화상표시장치.

청구항 10

제8항에 따른 접합 필름이 구비된 플렉시블(flexible) 표시장치의 윈도우.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광산발생제를 포함하는 광경화성 접착제 조성물, 이로부터 형성되는 접착제층, 접합 필름 및 화상표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬림화 뿐만 아니라, 접을 수 있는 디스플레이까지 개발하려는 시도가 있다.

[0003] 이러한 모바일 기기의 디스플레이용 윈도우 또는 전면판에는 기계적 특성이 우수한 소재로 유리가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 유리는 외부 충격에 의한 파손의 문제가 있으며, 접는 디스플레이에는 적용이 어려운 단점이 있다.

[0004] 따라서, 디스플레이용 윈도우 또는 전면판의 표면을 보호하고 스크래치 등을 방지하기 위해 기능성 하드코팅을 형성하고 유리기판 대신에 플라스틱 등과 같이 유연성 있는 재료를 사용하려는 시도가 있다.

[0005] 하드코팅 필름은 접착제를 사용하여 다른 기재 필름에 접합할 경우, 크랙이 발생하지 않고, 그 필름에 대한 우수한 접착력, 밀착력 및 유연성을 요구한다.

[0006] 대한민국 공개특허공보 제2015-0043596호는 에폭시계 수지를 포함하는 접착제 조성물을 개시하고 있으나, 상기 접착제 조성물은 플렉서블 하드코팅 필름을 다른 기재에 접합할 때 접착력, 밀착력 및 유연성이 부족한 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2015-0043596호 (2015.04.23)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 접착력 및 경화속도를 향상시킬 수 있는 광경화성 접착제 조성물을 제공하는 데 있다.

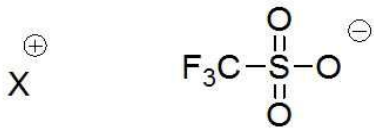
[0009] 또한, 본 발명의 목적은 접착력, 내구성, 굴곡성, 유연성 및 경화속도를 향상시킬 수 있는 접착제층을 제공하는 데 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 전술한 접착제층을 포함하는 접합필름, 화상표시장치 또는 표시장치의 윈도우를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 광경화성 접착제 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 광산발생제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] [화학식 1]

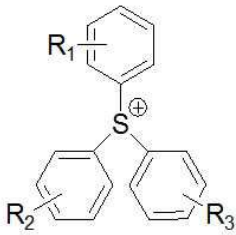


[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] X^{\oplus} 는 화학식 2로 표시되고,

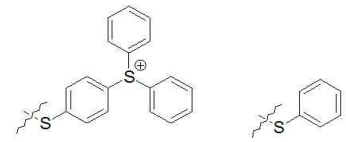
[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] 상기 화학식 2에서,

[0019] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기,



탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 1 내지 6의 알킬카르보닐기, 또는 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고,

[0020] 상기 아릴기는 결합된 벤젠 고리와 함께 융합된 고리를 형성할 수 있으며,

[0021] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 하나의 고리에 적어도 1회 치환될 수 있고, 1회 이상 치환되는 경우 서로 다른 치환기일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 전술한 광경화성 접착제 조성물의 경화물을 포함하는 접착제층을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 제1 기재 필름의 일면에 하드코팅층이 형성된 하드코팅 필름; 상기 제1 기재 필름의 타면에 형성된 접착제층; 및 상기 접착제층에 형성된 제2 기재 필름을 포함하고, 상기 접착제층은 전술한 접착제층인 접합 필름을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 전술한 접합 필름을 포함하는 화상표시장치를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 전술한 접합 필름을 포함하는 표시장치의 윈도우를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 광경화성 접착제 조성물은 특정 광산발생제를 포함하기 때문에 기재 간 접착력 및 밀착력을 향상시키는 이점이 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 전술한 광경화성 접착제 조성물로 형성된 접착제층은 내구성, 굴곡성, 유연성 및 경화속도가 향상된 이점이 있으며, 따라서 이는 화상표시장치는 물론 플렉시블 표시장치의 윈도우에 적용이 가능하다.


발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[0029] 본 발명에서 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는

경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0030] 본 발명에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0031] 본 발명에서,  는 다른 치환기 또는 결합부에 결합되는 부위를 의미한다.

[0033] <광경화성 접착제 조성물>

[0034] 본 발명의 광경화성 접착제 조성물은 특정 광산발생제를 포함하며, 에폭시계 바인더 수지 및 광경화형 양이온 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.

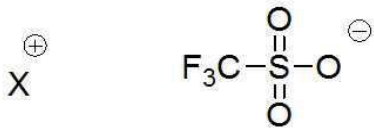
[0035] 본 발명에서 광경화성 접착제 조성물의 총 고형분 함량이란 광경화성 접착제 조성물로부터 용제를 제외한 나머지 성분의 총 함량을 의미한다.

[0036] 상기 광경화성 접착제 조성물에는 무기나노입자와 같은 첨가제가 더 포함된 상태일 수 있다. 이때, 상기 무기나노입자가 분산되어 있는 경우, 상기 광경화성 접착제 조성물의 총 고형분 함량에는 상기 무기나노입자만이 고려된다.

[0038] 광산발생제

[0039] 본 발명의 한 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 광산발생제를 포함하는 광경화성 접착제 조성물에 관한 것이다. 구체적으로, 상기 광산발생제는 하기 화학식 1로 표시되는 설폰닐 염화합물을 포함할 수 있다.

[0040] [화학식 1]

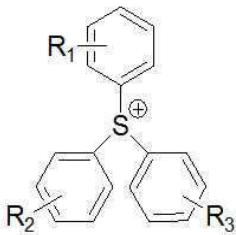


[0041]

[0042] 상기 화학식 1에서,


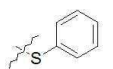
[0043] X^{\oplus} 는 화학식 2로 표시되고,

[0044] [화학식 2]



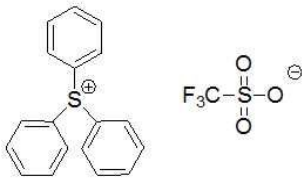
[0045]

[0046] 상기 화학식 2에서,

[0047] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, , , 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 1 내지 6의 알킬카르보닐기, 또는 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고,

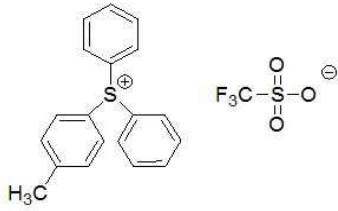
- [0048] 상기 아릴기는 결합된 벤젠 고리와 함께 융합된 고리를 형성할 수 있으며,
- [0049] R₁ 내지 R₃ 는 각각 독립적으로 하나의 고리에 적어도 1회 치환될 수 있고, 1회 이상 치환되는 경우 서로 다른 치환기일 수 있다.
- [0050] 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 1 내지 12인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 사이클로펜틸메틸, 사이클로헥틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0051] 상기 사이클로 알킬기는 탄소수 3 내지 12인 것이 바람직하며, 구체적인 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 3-메틸사이클로펜틸, 2,3-디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2,3-디메틸사이클로헥실, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실, 4-tert-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있으며, 탄소수는 1 내지 6일 수 있다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 알킬카르보닐기는 화학식 -COR의 기(이때 R은 수소 또는 C1-C5의 알킬기임)를 나타내며 탄소수 1 내지 6인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는, 포르밀기, 이세틸기 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 아릴기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 14인 것이 바람직하며, 단환식 또는 다환식일 수 있다.
- [0055] 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 콰이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₃는 수소 원자일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 메틸기일 수 있다.
- [0059] 이론에 의해 구속되는 것을 바라지는 않으나, 상기 화학식 1로 표시되는 광산발생제(photoacid generator; PAG)를 포함하는 경우 상기 광산발생제가 자외선 등의 광 조사에 의해 광분해 되면서 강산을 발생시키고 발생한 산은 촉매로서 작용하여 산 반응성 화합물과 반응하여 연쇄반응을 개시하게 되며 요구되는 화학결합을 생성함으로써 경화율을 향상시키는 효과를 나타내는 것으로 추측된다.
- [0060] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 광산발생제는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시될 수 있다.

[0061] [화학식 1-1]



[0062]

[0063] [화학식 1-2]



[0064]

[0065] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 광산발생제는 상기 광경화성 접착제 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 광산발생제가 상기 범위로 포함되는 경우 경화율의 측면에서 바람직하다. 상기 광산발생제가 0.1 중량부 미만으로 포함되는 경우 강산의 발생이 다소 미비하여 촉매로서 작용하기 부족할 수 있으며, 10 중량부를 초과하여 포함되는 경우 경화율은 보다 우수해질 수 있으나, 과도한 산이 발생함으로써 광경화성 접착제 조성물에 영향을 끼칠 수 있는 문제점이 있다.

[0066] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광산 발생제는 직접 제조하여 사용할 수도 있고, 시판되고 있는 형태를 사용하여도 무방하다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광산 발생제의 시판되고 있는 예는 WPAG-281, WPAG-336 (Wako Pure Chemical사) 등이 있을 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[0067] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 광경화성 접착제 조성물은 에폭시계 바인더 수지 및 광경화형 양이온 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.

[0069] **에폭시계 바인더 수지**

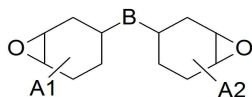
[0070] 본 발명에 따른 에폭시계 바인더 수지는 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 가지며, 경화 반응이 가능한 화합물 또는 이의 중합체일 수 있다. 상기 에폭시기는 적어도 1개는 지환식 에폭시기일 수 있으며, 이때, 탄소수 5 내지 7의 고리를 갖는 것이 바람직하고, 탄소수가 6인 시클로헥산 고리를 갖는 지환식 에폭시기(에폭시시클로헥실기)가 보다 바람직하다. 또한, 상기 지환식 에폭시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 치환되어 있는 것일 수 있다.

[0071] 상기 에폭시계 바인더 수지는 특별히 한정되지 않고 공지된 에폭시 수지 화합물을 사용할 수 있으나, 광경화성이 양호하며 경화시간을 단축시키고 접착력 및 밀착력을 향상시키기 위해 방향족 고리를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0072] 또한, 상기 에폭시계 바인더 수지는 분자 내에 탄소수 1 내지 8의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 에스테르기, 에테르기, 케톤기 또는 카보네이트기를 더 포함할 수 있으며, 점도를 낮춰 기재에 대한 밀착력을 향상시키기 위해 탄소수가 8 이하인 것이 바람직하다. 또한, 탄소수가 8 이하인 경우 도공시 취급이 용이한 이점이 있다.

[0073] 본 발명에 따른 에폭시계 바인더 수지는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0074] [화학식 2]



[0075]

[0076] 상기 화학식 2에서,

[0077] A1 및 A2는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기 이고,

[0078] B는 산소원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알칸디일기이다.

[0079] 보다 상세하게 화학식 2에서 A1과 A2가 알킬기인 경우, 지환식 고리에 결합하는 위치는 고리의 1 내지 6의 임의의 위치일 수 있다. 상기 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 직쇄(straight) 및 지환식 고리이거나, 분지(branched) 형태 일 수 있으며, 상기 알킬기가 탄소수 1 내지 6일 경우 경화 속도를 향상시킬 수 있다.

[0080] 상기 화학식 2에서 B가 탄소수 1 내지 20의 알칸디일기일 경우, 점도가 낮아진다는 점에서 유리하다.

- [0081] 상기 에폭시계 바인더 수지는 광경화성 접착제 조성물 100 중량부에 대하여 60 내지 90 중량부로 포함되는 것이 바람직하고 65 내지 85 중량부로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 에폭시계 바인더 수지의 함량이 상기 범위 미만일 경우에는 경화율 저하로 인한 접착력 및 밀착력 향상을 나타내기 어렵고 에폭시계 바인더 수지의 함량이 상기 범위를 초과할 경우에는 경화율 상승으로 인한 굽힘 특성을 부여하기 어렵게 된다.
- [0083] **광경화형 양이온 중합 개시제**
- [0084] 상기 광경화형 양이온 중합 개시제는 특별한 제한 없이 당해 분야에 공지된 양이온 광개시제를 사용할 수 있으며, 예컨대 광조사에 의해 루이스산을 방출하는 오늄염인 복염 또는 그 유도체를 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 광경화형 양이온 중합 개시제를 상기 에폭시계 바인더 수지와 함께 사용하는 경우 접착제 조성물을 보존시 경화가 억제되어 우수한 보존 안정성이 부여될 수 있는 이점이 있다. 또한, 열경화성의 중합 개시제를 사용하는 경우 발생하는 열이력에 의해 생기는 접착제 자체 및 접착 대상물의 열화, 변색을 방지할 수 있으므로 바람직하다.
- [0086] 상기 광경화형 양이온 중합 개시제는 예컨대, 광조사에 의해 루이스산을 방출하는 오늄염 또는 그 유도체를 들 수 있다.
- [0087] 이러한 화합물은 일반식 $[X]^{x+}[Y]^{x-}$ 로 나타내는, 양이온과 음이온으로 이루어진 염 형태이며, 양이온의 구체적인 예로는 방향족디아조늄염, 방향족요오도늄염, 방향족 할로늄염, 방향족숯포늄염 등을 들 수 있고, 음이온의 구체적인 예로는 테트라플루오로보레이트(BF_4), 헥사플루오로포스페이트(PF_6), 헥사플루오로안티모네이트(SbF_6), 헥사플루오로아루세네이트(AsF_6), 헥사클로로안티모네이트($SbCl_6$) 등을 들 수 있다. 이들 광경화형 양이온 중합 개시제는 1종으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0088] 상기 광경화형 양이온 중합 개시제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 고형분 함량을 기준으로 접착제 조성물 전체 100 중량부에 대해 0.01 내지 10 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다. 그 함량이 0.01 중량부 미만인 경우에는 접착제 조성물의 경화가 불충분하여 충분한 접착력 및 밀착력을 얻기 어렵고, 10 중량부를 초과하는 경우에는 접착제층의 이온성 물질 함량 과다에 의해 흡습성이 증가하여 내구성이 저하될 수 있다.
- [0089] 상기 광개시제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 이에 제한되지 않으며, 예컨대 BASF사의 Igacure 250 등을 사용할 수 있다.
- [0091] **반응성 작용기를 갖는 무기나노입자**
- [0092] 상기 반응성 작용기를 갖는 무기나노입자는 접착제 조성물의 내구성 향상을 위해 선택적으로 첨가할 수 있다. 구체적으로, 상기 무기나노입자는 표면이 수산기로 치환되어 있으며, 광경화 반응에 참여할 수 있는 특징을 가진다. 더불어 상기 접착제 조성물에 상기 무기나노입자가 포함되는 경우 기계적 특성을 보다 개선할 수 있는 이점이 있다.
- [0093] 상기 무기나노입자는 평균 입경이 1 내지 100nm, 구체적으로 1 내지 80nm, 더욱 구체적으로 5 내지 50nm인 것을 사용할 수 있다. 상기 무기나노입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우 조성물 내에서 응집이 발생하는 현상을 방지함으로써 균일한 광경화가 가능하다는 이점이 있다.
- [0094] 상기 반응성 작용기는 수산기일 수 있으며, 상기 "반응성 작용기를 갖는 무기나노입자"란, 무기나노입자의 표면의 적어도 일부가 상기 수산기로 치환된 것을 일컫는다.
- [0095] 상기 무기나노입자는 표면의 적어도 일부에 반응성 작용기를 갖는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , $BaTiO_3$, TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ITO, IZO, ATO, $ZnO-Al$, Nb_2O_3 , SnO , MgO 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 1 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고 당업계에서 일반적으로 사용되는 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0096] 구체적으로, 상기 무기나노입자는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 일 수 있다. 상기 무기나노입자는 직접 제조하거나 시판되는 것을 구입하여 사용할 수 있으며, 시판되는 제품의 경우 유기 용매에 10 내지 80 중량%의 농도로 분산된 것을 사용할 수 있다. 시판되는 제품은 예컨대, IPA-ST, IPA-ST-L, IPA-ST-UP, IPA-ST-ZL (Nissan chemical사) 등이

있을 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0097] 상기 반응성 작용기를 갖는 무기나노입자는 상기 접착제 수지 혼합물에 대하여 5 내지 20 중량부, 바람직하게는 8 내지 17 중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 15 중량부로 포함될 수 있다. 상기 무기나노입자가 상기 범위로 포함되는 경우 기계적 물성의 부여면에서 바람직하다. 상기 무기나노입자가 5 중량부 미만인 경우 내구성 등의 기계적 물성이 충분하지 않을 수 있으며, 20 중량부를 초과하는 경우 경화성을 방해하여 오히려 기계적 물성이 저하되고, 내구성이 악화될 수 있다.

[0099] **첨가제**

[0100] 본 발명에 따른 광경화성 접착제 조성물은 필요에 따라 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 용제, 증감제, 접착 촉진제, 레벨링제, 자외선 흡수제, 노화 방지제, 염료, 가공 보조제, 이온 트랩제, 산화 방지제, 접착 부여제, 충전제, 가소제, 발포 억제제, 대전방지제, 방향제 등을 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0101] 상기 첨가제의 함량은 특별히 한정되지는 않으나, 예컨대 상기 광경화성 접착제 조성물 전체 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 첨가제가 상기 범위내로 포함될 경우 안정성의 향상, 변색방지, 경화 속도의 향상, 양호한 접착성 또는 밀착력을 확보할 수 있는 이점이 있다.

[0103] **접착제층**

[0104] 본 발명의 또 다른 양태는, 전술한 광경화성 접착제 조성물의 경화물을 포함하는 접착제층에 관한 것이다. 상기 접착제층의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 통상적인 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예컨대, 기재의 일면에 상기 광경화성 접착제 조성물을 도포한뒤 경화시킴으로써 제조할 수 있다. 이때, 도포 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 닥터 블레이드, 와이어 바, 다이 코터, 콤파 코터, 그라비아 코터 등 여러 가지의 도포 방식을 이용할 수 있다.

[0105] 상기 접착제층은 광경화성 접착제 조성물을 경화하여 형성될 수 있으며, 0.5 내지 50 μ m인 것이 바람직하고, 1 내지 20 μ m인 것이 보다 바람직하다. 이때, 접착제층의 두께가 상기 범위 미만일 경우에는 접착력이 미미할 수 있으며, 접착제층의 두께가 상기 범위를 초과하는 경우 접착제층의 두께에 비례하여 효과가 향상되지 않을 수 있으므로, 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0106] 본 발명의 또 다른 양태는, 제1 기재 필름의 일면에 하드코팅층이 형성된 하드코팅 필름; 상기 제1 기재 필름의 타면에 형성된 접착제층; 및 상기 접착제층에 형성된 제2 기재 필름을 포함하고, 상기 접착제층은 전술한 접착제층인 접합 필름에 관한 것이다. 즉, 상기 접착제층은 전술한 광경화성 접착제 조성물의 경화물을 포함하는 것이다.

[0107] 예컨대, 제1 기재 필름의 일면에 하드코팅층이 형성된 하드코팅 필름; 상기 제1 기재 필름의 타면에 형성된 접착제층; 및 상기 접착제층에 형성된 제2 기재 필름을 포함하는 접합 필름에 포함될 수 있다.

[0108] 상기 접합필름은 상기 광경화성 접착제 조성물을 미경화 상태로 제2 기재 필름에 도공하여 광경화성 접착제층을 형성하는 도공 공정과, 상기 제2 기재 필름의 광경화성 접착제층에 하드코팅 필름을 접착하는 접착 공정과, 상기 광경화성 접착제 조성물을 경화하는 경화 공정을 포함하는 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0109] 상기 기재 필름은 투명한 고분자 필름이라면 한정되지 않는다. 본 발명에서 상기 기재 필름은 전술한 제1 기재 필름 및 제2 기재 필름을 포함하는 용어일 수 있다.

[0110] 본 발명에 있어서, 상기 "투명"이란 가시광선의 투과율이 70 % 이상 또는 80% 이상인 것을 의미한다. 또한, 전체 면적이 모두 투명하지 않고, 개구율이 60% 이상인 경우도 포함할 수 있다.

[0111] 상기 고분자 필름은 제조 공법에 따라 제막 공법 또는 압출 공법으로 제조할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 투명한 고분자 필름은 노르보르넨이나 다환 노르보르넨계 단량체와 같은 시클로올레핀을 포함하는 단량체의 단위를 갖는 시클로올레핀계 유도체, 셀룰로오스(디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스부틸레이트, 이소부틸에스테르셀룰로오스, 프로피오닐셀룰로오스, 부틸셀룰로오스, 아

세틸프로피오닐셀룰로오스), 에틸렌아세트산비닐공중합체, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에테르 이미드, 폴리아크릴, 폴리이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리우레탄 및 에폭시 중에서 선택하여 사용할 수 있으며, 미연신, 1축 또는 2축 연신 필름을 사용할 수 있다.

[0112] 더욱 구체적으로, 상기 예시한 투명한 기재 중에서도 투명성 및 내열성이 우수한 1축 또는 2축 연신 폴리에스테르 필름이나, 투명성 및 내열성이 우수하면서 필름의 대형화에 대응할 수 있는 시클로올레핀계 유도체 필름, 투명성 및 광학적으로 이방성이 없는 트리아세틸셀룰로오스 필름, 높은 투명성과 저가인 아크릴계 공중합체 필름이 적합하게 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 당업계에서 일반적으로 사용되는 투명성이 있는 플라스틱을 포함하는 기재를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0113] 본 발명의 또 다른 양태는, 전술한 접합 필름이 구비된 화상표시장치에 관한 것이다.

[0114] 상기 화상표시장치로는 액정 표시 장치, OLED, 플렉서블 디스플레이 등이 있을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 적용이 가능한 당분야에 알려진 모든 화상 표시 장치를 예시할 수 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 다른 양태는, 전술한 접합 필름이 구비된 플렉서블(flexible) 표시장치의 윈도우에 관한 것이다.

[0117] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세히 설명한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 또한, 이하에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[0119] **실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3 : 광경화성 접착제 조성물**

[0120] 하기 표 1에 나타난 바와 같은 구성성분으로 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3에 따른 조성물을 제조하였다. 이때, 광산발생제로서 화학식 1-1의 화합물(WPAG-281, Wako Pure Chemical사)과 화학식 1-2의 화합물(WPAG-336, Wako Pure Chemical사), b-1은 셀록사이드-2021P(Celloxide-2021P, 다이셀사), b-2는 YD-128(국도화학), b-3는 셀록사이드-2081(Celloxide-2081, 다이셀사)였으며, 양이온 개시제는 Irgacure 250(BASF 사), 무기나노입자로 IPA-ST(Nissan chemical사)를 사용하였다.

표 1

[0121]	광산발생제		에폭시 수지		광경화형 양이온 중합 개시제	무기나노입자
	화학식 1-1	화학식 1-2	성분	중량부		
실시예1	1	1	b-1	75	3	12
실시예2	2	1	b-1	80	3	12
실시예3	1	2	b-1	70	3	13
실시예4	1	1	b-2	66	2	15
실시예5	1	2	b-2	60	3	10
실시예6	2	1	b-3	77	1	10
실시예7	2	0	b-3	80	3	10
실시예8	0	2	b-3	70	3	10
비교예1	-	-	b-1	80	3	10
비교예2	-	-	b-2	80	3	10
비교예3	-	-	b-3	80	3	10

[0123] **실험예**

[0124] 10 중량부의 우레탄아크릴레이트(10관능, 미원상사, SC2153), 10 중량부의 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 50 중량부의 나노 실리카 졸(12nm, 고희분 40%, 촉매화성사, V8802), 20중량부의 메틸에틸케톤(대정화금), 7중량부의 프로필렌글리콜모노메틸에테르(대정화금), 2.7 중량부의 광개시제(시바사, I-184), 0.3중량부의 레벨링제(BYK 케미사, BYK-UV3570)를 교반기를 이용하여 배합하고 PP재질의 필터를 통해 여과하여 하드코팅층 형성용 조성물을 수득하였다.

[0125] 상기에서 수득한 하드코팅층 형성용 조성물을 폴리이미드 필름(50 μ m, 제1 기재 필름)의 일면에 경화 후 두께가 20 μ m가 되도록 코팅한 후, 용제를 건조하고 자외선 경화를 수행하여 하드코팅층을 형성하였다.

[0126] 상기 필름의 타면에 상기 표 1에 기재된 조성 및 함량을 갖는 광경화성 접착제 조성물을 두께가 5 μ m가 되도록 도포하여 접착제층을 형성한 후, 상기 접착제층 상에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(50 μ m, 제2 기재 필름)을 접합하고 자외선 조사(1500mJ/cm²)로 경화시켜 접합 필름을 제조하였다.

[0128] **(1) 초기 접착력 발현 시간 평가**

[0129] 상기 실험예에서 제조된 접합 필름을 23 $^{\circ}$ C, 상대 습도 55%에서 24시간 방치한 후에, 기재 필름 사이에 5분 간격으로 커터의 날을 밀어 넣었을 때, 커터의 날이 기재 필름 사이에 2mm 이하로 들어갔을 때의 시간을 초기 접착력 발현 시간으로 측정하였으며, 측정 기준은 하기와 같다.

[0130] ◎ : 1시간 이내

[0131] ○ : 3시간 이내

[0132] △ : 6시간 이내

[0133] × : 6시간 초과

[0135] **(2) 접착성 평가**

[0136] 상기 실험예에서 제조된 접합 필름을 23 $^{\circ}$ C, 상대 습도 55%에서 24시간 방치한 후에, 기재 필름 사이에 커터의 날을 밀어넣었을 때 날이 들어가는 정도로 접착성을 평가하였다.

[0137] ◎ : 커터의 날이 접합한 필름 사이에 들어가지 않음

[0138] ○ : 커터의 날이 접합한 필름 사이에 2mm 이하로 들어감

[0139] △ : 커터의 날이 접합한 필름 사이에 2mm 초과 내지 5 mm 이하로 들어감

[0140] × : 커터의 날이 접합한 필름 사이에 무리 없이 끝까지 들어감

[0142] **(3) 만도렐 평가**

[0143] 접합 필름의 굽힘 특성 및 크랙성을 평가하기 위하여 상기 실험예에서 제조된 접합 필름을 1cm × 10cm의 크기로 절단하여 각각의 지름의 쇠 막대(만도렐) 위에 놓고 손으로 꺾어 표면에 크랙이 생기지 않는 가장 작은 지름을 표시하였다.

표 2

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	비교예1	비교예2	비교예3
초기 접착력 발현 시간	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
접착성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	△
만도렐	6 ϕ	5 ϕ	4 ϕ	5 ϕ	4 ϕ	4 ϕ	5 ϕ	5 ϕ	12 ϕ	12 ϕ	11 ϕ

- [0147] 상기 표 2를 참조하면, 실시예에 따른 광경화성 접착제 조성물을 이용하여 형성된 접착 필름은 초기접착력 발현 시간, 접착성 및 만도렐 특성이 우수한 반면, 비교예에 따른 접착 필름은 초기접착력 발현시간, 접착성 및 만도렐 특성이 모두 우수하지 않은 것을 알 수 있다.