

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 8일 (08.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/195250 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004395
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 27일 (27.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0078391 2015년 6월 3일 (03.06.2015) KR
- (71) 출원인: 동우화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 54631 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동), Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자: 박일우 (PARK, Il Woo); 16636 경기도 수원시 권선구 서수원로 183 번길 2 푸르지오아파트 204-1104, Gyeonggi-do (KR). 최봉진 (CHOI, Bong Jin); 17809 경기도 평택시 청북면 청북남로 277 부영아파트 215-703, Gyeonggi-do (KR). 양희광 (YANG, Hee Kwang); 10459 경기도 고양시 덕양구 마상로 108 번길 2, 3 층, Gyeonggi-do (KR). 유병목 (YU, Byung Muk); 17880 경기도 평택시 비전 1로 45-5, Gyeonggi-do (KR). 차진규 (CHA, Jin Gyu); 15483 경기도 안산시 단원구 광덕동로 26 푸르지오아파트 105-1204, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 두호특허법인 (DOOHO IP LAW FIRM); 06628 서울시 서초구 강남대로 51길 1, 7층(서초동, 대현블루타워), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

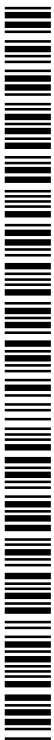
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: COVER WINDOW SUBSTRATE

(54) 발명의 명칭 : 커버 윈도우 기판

(57) Abstract: The present invention relates to a cover window substrate and, more specifically, to a cover window substrate comprising: a polymer substrate film; and an organic layer and an inorganic layer which are laminated on one side of the polymer substrate film, wherein the organic layer is thicker than the inorganic layer. Accordingly, the cover window substrate can achieve excellent hardness even with a thin layer, and thus can be applied to a thin and light image display device and can exhibit both high hardness and excellent bendability.

(57) 요약서: 본 발명은 커버 윈도우 기판에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고분자 기재 필름; 및 상기 고분자 기재 필름의 일측에 적층된 유기층 및 무기층;을 포함하며, 상기 유기층이 무기층보다 더 두꺼움으로써, 박막으로도 우수한 정도를 구현할 수 있어, 이에 따라, 박막 경량화된 화상 표시 장치에 적용될 수 있으며, 고경도 및 우수한 굴곡성을 동시에 나타낼 수 있는 커버 윈도우 기판에 관한 것이다.



WO 2016/195250 A1

명세서

발명의 명칭: 커버 윈도우 기판

기술분야

- [1] 본 발명은 커버 윈도우 기판에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 다양한 디스플레이 장치들은 스크래치 또는 외부 충격으로부터 디스플레이 패널을 보호하고자 디스플레이 패널 위에 디스플레이 보호용 윈도우 커버를 구비하고 있으며, 대부분의 경우 디스플레이용 강화 유리를 윈도우 커버로 사용하고 있다. 디스플레이용 강화 유리는 일반적인 유리 보다 얇지만, 높은 강도와 함께 굽힘에 강하게 제작되어 있는 특징이 있다.
- [3] 하지만 강화 유리는 무게가 무거워 휴대 기기의 경량화에 적합하지 못한 단점을 가지고 있을 뿐 아니라, 외부 충격에 취약하여 쉽게 깨지지 않는 성질(unbreakable)을 구현하기 어려우며, 일정 수준 이상 구부러지지 않아 구부러거나(bendable) 접을 수 있는(foldable) 기능을 가지는 휘는(flexible) 디스플레이 소재로서 적합하지 않다.
- [4] 최근에는 유연성 및 내충격성을 확보하는 동시에 강화 유리에 상응하는 강도 또는 내스크래치성을 가지는 광학용 플라스틱 커버에 대한 검토가 다양하게 진행되고 있다. 일반적으로 강화 유리에 비해 유연성을 가지는 광학용 투명 플라스틱 커버 소재로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등이 있다. 하지만, 이들 고분자 플라스틱 기판의 경우, 디스플레이 보호용 윈도우 커버로 사용되는 강화 유리에 비해 경도 및 내스크래치성 측면에서 부족한 물성을 나타낼 뿐 아니라, 내충격성도 충분하지 못하다. 때문에 이들 플라스틱 기판에 복합 수지 조성물을 코팅함으로써 요구되는 물성들을 보완하고자 하는 다양한 시도가 진행되고 있다.
- [5] 일반적인 하드 코팅의 경우, (메타)아크릴레이트((metha)acrylate) 또는 에폭시(epoxy) 등의 광경화형 관능기가 포함된 수지와 경화제 또는 경화 촉매 및 기타 첨가제로 이루어진 조성물을 이용하며, 특히 고관능기의 복합 수지의 경우, 이를 광학용 플라스틱 기재 필름 위에 코팅하여 경도 및 내스크래치성이 향상된 디스플레이 보호용 윈도우로의 사용이 가능하다.
- [6] 하지만, 일반적인 (메타)아크릴레이트 또는 에폭시 고관능기 광경화형 복합 수지의 경우, 강화 유리에 상응하는 고경도를 구현하기 어려울 뿐만 아니라, 경화 시 수축에 의한 쉘(curl) 현상이 크게 발생하고, 유연성 또한 충분하지 않아 플렉서블 디스플레이에 적용하기 위한 보호용 윈도우 기판으로는 적합하지 못한 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

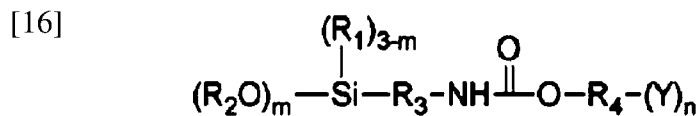
기술적 과제

- [7] 본 발명은 고경도 및 우수한 굴곡성을 동시에 구현할 수 있는 커버 윈도우 기판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 본 발명은 박막 경량화된 커버 윈도우 기판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 본 발명은 상기 커버 윈도우 기판을 포함하는 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 1. 고분자 기재 필름; 및 상기 고분자 기재 필름의 일측에 적층된 유기층 및 무기층;을 포함하며,
- [11] 상기 유기층이 무기층보다 더 두꺼운, 커버 윈도우 기판.
- [12] 2. 위 1에 있어서, 상기 유기층과 무기층의 두께비는 1: 0.05 내지 0.5인, 커버 윈도우 기판.
- [13] 3. 위 1에 있어서, 상기 유기층은 아크릴계 중합성 화합물, 광개시제 및 용제를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판.
- [14] 4. 위 1에 있어서, 상기 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 다관능성 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판:

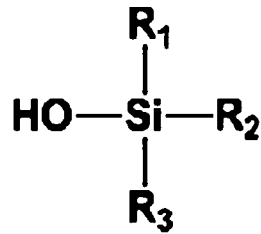
[15] [화학식 1]



- [17] (식 중, R1 및 R2는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R3는 C1 내지 C15의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R4는 C3 내지 C50 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 분자구조를 갖는 폴리올로부터 유래된 관능기이고, Y는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, n은 3 내지 21의 정수임).
- [18] 5. 위 1에 있어서, 상기 유기층은 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A) 및 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판.
- [19] 6. 위 1에 있어서, 상기 무기층은 규소, 산화규소 및 탄화규소를 포함하는 무기물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판.
- [20] 7. 위 6에 있어서, 상기 무기물은 탄화규소 결합의 비율이 전체 결합 중 30 내지 60%인, 커버 윈도우 기판.
- [21] 8. 위 1에 있어서, 상기 유기층과 무기층 사이에 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 포함하는 프라이머층을 더 포함하는, 커버 윈도우 기판:

[22] [화학식 8]

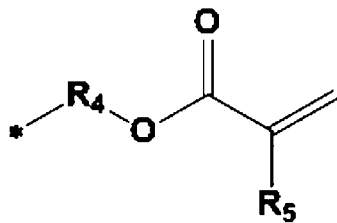
[23]



[24] (식 중, R1 및 R3은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,
 [25] R2는 하기 화학식 9 또는 10으로 표시되는 작용기임)

[26] [화학식 9]

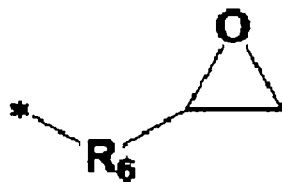
[27]



[28] (식 중에서, R4는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R5는 수소 또는 탄소수 1
 내지 6의 알킬기임)

[29] [화학식 10]

[30]

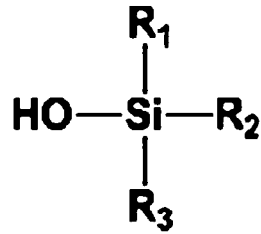


[31] (식 중에서, R6은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기임).

[32] 9. 위 1에 있어서, 고분자 기재 필름, 무기층 및 유기층의 순으로 적층되며,
 고분자 기재 필름과 무기층 사이에 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을
 포함하는 프라이머층을 더 포함하는, 커버 윈도우 기판:

[33] [화학식 8]

[34]

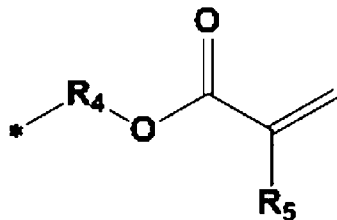


[35] (식 중, R1 및 R3은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[36] R2는 하기 화학식 9 또는 10으로 표시되는 작용기임)

[37] [화학식 9]

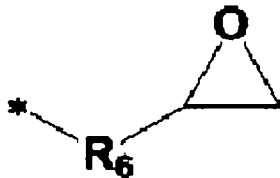
[38]



[39] (식 중에서, R4는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R5는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임)

[40] [화학식 10]

[41]



[42] (식 중에서, R6은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기임).

[43] 10. 위 1에 있어서, 상기 고분자 기재 필름의 일측에 교대로 적층된 복수의 유기층 및 무기층을 포함하는, 커버 윈도우 기판.

[44] 11. 위 1에 있어서, 상기 고분자 기재 필름의 타측에 유기층 및 무기층 중 적어도 하나를 더 포함하는, 커버 윈도우 기판.

[45] 12. 위 1에 있어서, 고분자 기재 필름의 상기 일측의 최외측에 지문방지층을 더 포함하는, 커버 윈도우 기판.

[46] 13. 고분자 기재 필름; 및 상기 고분자 기재 필름의 일측에 교대로 적층된 복수의 유기층 및 무기층;을 포함하며,

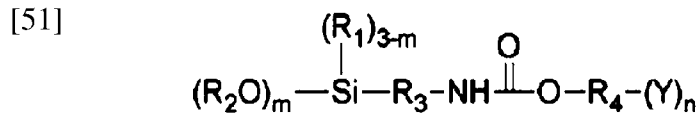
[47] 상기 유기층과 무기층의 두께비는 1: 0.05 내지 0.5인, 커버 윈도우 기판.

[48] 14. 위 13에 있어서, 상기 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 다관능성

(메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것이고,

[49] 상기 무기층은 규소, 산화규소 및 탄화규소를 포함하며, 탄화규소 결합의 비율이 전체 결합 중 30 내지 60%인, 커버 윈도우 기판.

[50] [화학식 1]



[52] (식 중, R1 및 R2는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R3는 C1 내지 C15의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R4는 C3 내지 C50 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 분자구조를 갖는 폴리올로부터 유래된 관능기이고, Y는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, n은 3 내지 21의 정수임).

[53] 15. 위 13에 있어서, 상기 유기층은 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A) 및 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것이고,

[54] 상기 무기층은 규소, 산화규소 및 탄화규소를 포함하며, 탄화규소 결합의 비율이 전체 결합 중 30 내지 60%인, 커버 윈도우 기판.

발명의 효과

[55] 본 발명의 커버 윈도우 기판은 고경도 및 우수한 굴곡성을 동시에 구현할 수 있다. 이에 따라, 플렉서블 표시 장치에 바람직하게 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[56] 본 발명은 고분자 기재 필름; 및 상기 고분자 기재 필름의 일측에 적층된 유기층 및 무기층;을 포함하며, 상기 유기층이 무기층보다 더 두꺼움으로써, 고경도 및 우수한 굴곡성을 동시에 구현하여, 플렉서블 표시 장치에 바람직하게 적용될 수 있는 커버 윈도우 기판에 관한 것이다.

[57] 이하 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[58]

[59] 본 발명의 커버 윈도우 기판은 고분자 기재 필름; 및 상기 고분자 기재 필름의 일측에 적층된 유기층 및 무기층;을 포함한다.

[60] 고분자 기재 필름은 본 발명의 커버 윈도우 기판에서 기재 역할을 수행한다.

[61] 고분자 기재 필름은 투명성이 있으면서 적정 강도를 가지는 것이라면 그 소재는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 노르보르넨이나 다환 노르보르넨계 단량체와 같은 시클로올레핀을 포함하는 단량체의 단위를 갖는 시클로올레핀계 유도체, 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스부틸레이트, 이소부틸에스테르셀룰로오스,

프로피오닐셀룰로오스, 부티릴셀룰로오스 또는 아세틸프로피오닐셀룰로오스 등에서 선택되는 셀룰로오스, 에틸렌-아세트산비닐공중합체, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴, 폴리이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 에폭시 등의 소재를 들 수 있다.

- [62] 고분자 기재 필름의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 1 내지 100 μm , 바람직하게는 10 내지 80 μm 일 수 있다. 고분자 기재 필름의 두께가 1 μm 미만이면 커버 윈도우 기관의 충분한 정도 및 내충격성 구현이 어려울 수 있고, 100 μm 초과이면 필름이 과도하게 두꺼워 가압시에 변형(anvil effect)이 발생할 수 있으며, 표시 장치의 경량화가 어려울 수 있다.
- [63] 본 발명의 커버 윈도우 기관은 상기 고분자 기재 필름의 일측에 적층된 유기층 및 무기층을 포함한다.
- [64] 통상의 커버 윈도우 기관은 고경도를 구현하기 위해 고분자 기재 필름 상에 후막의 유/무기 하이브리드층을 구비한다. 그러나, 유/무기 하이브리드층의 경우 경도 구현을 위해 후막으로 형성시 통상 결정 구조가 생성되어 반복적인 굴곡 피로를 가하는 경우 크랙이 발생할 수 있다. 따라서, 이를 포함한 커버 윈도우 기관은 플렉서블 표시 장치에는 적용되기 어려운 문제가 있다.
- [65] 그러나, 본 발명의 커버 윈도우 기관은 유/무기 하이브리드층을 사용하지 않고, 유기층 및 무기층을 포함한다.
- [66] 본 발명과 같이 고분자 기재 필름의 일측에 유기층 및 무기층이 적층되는 경우, 서로 다른 두 층이 적층된 것인 바, 각 층의 결정 성장 방향이 상이하여 크랙의 전파가 감소하게 된다. 또한, 압축 응력과 인장 응력이 모두 존재하게 되는 바, 응력이 상쇄될 수 있다. 이에 따라 굴곡성이 우수하여, 플렉서블 표시 장치에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [67] 유기층 및 무기층의 적층 순서는 특별히 한정되지 않으며, 고분자 기재 필름, 유기층 및 무기층의 순서로 적층될 수도 있고, 고분자 기재 필름, 무기층 및 무기층의 순으로 적층될 수도 있다.
- [68] 유기층은 유기층 형성용 조성물을 고분자 기재 필름 또는 무기층 상에 도포하고 경화시켜 형성된 것일 수 있다.
- [69] 유기층 형성용 조성물로는 당 분야에 공지된 조성을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 아크릴계 중합성 화합물, 광개시제, 용제 등을 포함할 수 있다.
- [70] 아크릴계 중합성 화합물로는 당 분야에 공지된 (메타)아크릴레이트계 모노머, 올리고머 등을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [71] (메타)아크릴레이트계 모노머는 자외선에 의해 중합 가능하며, 필름에

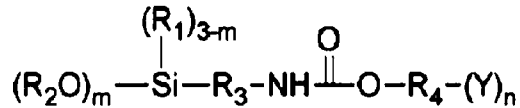
내구성을 부여하는 동시에 점탄성을 유지하며, 점도를 조절하여 조성물의 도공성을 향상시키는 역할을 한다.

- [72] (메타)아크릴레이트계 모노머는 1 내지 6 관능성 아크릴계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는, 에틸아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 2-도데실티오에틸메타크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메타)
- [73] 아크릴레이트, 하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소덱실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 테트라퍼푸릴(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 옥타데실메타크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸릴아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린 등의 1관능성 단량체; 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A-에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산디(메타)아크릴레이트, 비스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트디(메타)아크릴레이트, 디(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 알릴화 시클로헥실디(메타)아크릴레이트, 디메틸올디시클로펜타닐디아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 헥사히드로프탈산디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 아다만탄디아크릴레이트 등의 2관능성 단량체; 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트트리(메타)아크릴레이트,

트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트 등의 3관능성 단량체; 디글리세린테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트 등의 4관능성 단량체; 다이펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 등의 5관능 단량체; 다이펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 6관능 단량체; 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 6관능 단량체를 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [74] (메타)아크릴레이트계 모노머는 전체 광경화 코팅 조성물 100 중량% 내에서 5 내지 40 중량%, 바람직하기로 15 내지 30 중량%로 사용한다. 만약 그 함량이 상기 범위 미만이면 경화율이 낮거나, 저장 탄성율이 너무 낮아 응집 파괴가 발생될 우려가 있고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 경화수축이 심하여 도공성에 문제가 있을 수 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절하여 사용한다.
- [75] (메타)아크릴레이트계 올리고머는 자외선에 의해 경화가 가능한 물질로, (메타)아크릴 관능기가 3개 이상인 것을 선호하지만, 경화 후 특성에 따라 단관능 또는 2관능 (메타)아크릴 관능기를 포함하는 자외선 경화형 올리고머이다.
- [76] 올리고머는 중량평균분자량(M_w)이 1,000 내지 40,000, 바람직하기로는 1,000 내지 35,000인 것을 사용한다.
- [77] 이러한 다관능 (메타)아크릴레이트 올리고머는 상업적으로 확보가 가능한 에폭시(메타)아크릴레이트 올리고머, 우레탄(메타)아크릴레이트 올리고머, 폴리에스터(메타)아크릴레이트, 펄라민(메타)아크릴레이트 올리고머 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하고, 바람직하게는 우레탄(메타)아크릴레이트 군에서 선택하는 것이 기계적 특성 및 유연성을 부여하는데 유리하다.
- [78] 상기 다관능 (메타)아크릴레이트 올리고머는 고형분 함량으로 전체 광경화 코팅 조성물 100 중량% 내에서 10 내지 50 중량%, 바람직하기로 15 내지 40 중량%로 사용한다. 만약 그 함량이 상기 범위 미만이면 충분하게 자외선 경화로 기계적 물성을 구현하기 어렵고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 조성물의 점도가 높아져서 외관 불량 발생될 가능성이 크므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절하여 사용한다.
- [79] 본 발명에 따른 아크릴계 중합성 화합물은 다관능성 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머를 더 포함할 수 있다.
- [80] 본 발명에 따른 다관능성 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [81] [화학식 1]

[82]



[83]

(식 중, R1 및 R2는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R3는 C1 내지 C15의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R4는 C3 내지 C50 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 분자구조를 갖는 폴리올로부터 유래된 관능기이고, Y는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, n은 3 내지 21의 정수임).

[84]

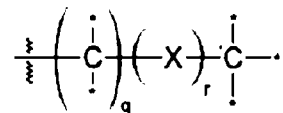
바람직하기로, 상기 R1 및 R2는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C6의 알킬기, C3 내지 C10의 사이클로알킬기, C6 내지 C10의 아릴기, 또는 C3 내지 C8의 N, O 또는 S를 포함하는 헤테로아릴기이고, 더욱 바람직하기로는 C1 내지 C6의 알킬기이고, 가장 바람직하기로는 C1 내지 C4의 알킬기이다.

[85]

또한, R3는 C1 내지 C6의 알킬렌기, C3 내지 C10의 사이클로알킬렌기, C6 내지 C10의 아릴렌기, 또는 C3 내지 C8의 N, O 또는 S를 포함하는 헤테로아릴렌기이고, 더욱 바람직하기로는 C1 내지 C6의 알킬렌기이고, 가장 바람직하기로는 C1 내지 C4의 알킬렌기이다.

[86]

R4는 -R5-R6로 표시되고, 이때 R5는 C1 내지 C6의 알킬렌기, C3 내지 C10의 사이클로알킬렌기, C6 내지 C10의 아릴렌기, 또는 C3 내지 C8의 N, O 또는 S를 포함하는 헤테로아릴렌기이고, R6는 , 또는



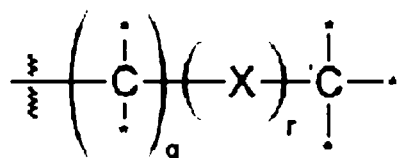
폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 분자구조를 갖는 폴리올로부터 유래되고, 이때 q 및 r은 0 이상의 정수이고, X는 O, N 또는 S이다.

[87]

상기 R6의 *표시는 Y가 연결되는 것을 의미하며, q가 0인 경우 3개의 (메타)아크릴레이트 관능기를 갖는 올리고머를 의미한다.

[88]

바람직하기로, 상기 R5는 C1 내지 C6의 알킬렌기이고, 상기 R6는 이며, 이때 $0 \leq q \leq 10$ 이고, r은 0 또는



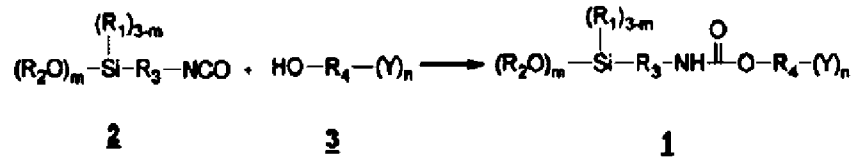
1이고, X는 O이다.

[89] Y는 아크릴레이트기 또는 메타아크릴레이트기이다.

[90] 상기 화학식 1의 다관능성 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머는 하기 반응식 1과 같이 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 이소시아네이트 화합물과, 화학식 3으로 표시되는 수산기 함유 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머와의 우레탄 반응에 의해 제조가 가능하다.

[91] [반응식 1]

[92]



[93] 상기 식에서 R1 내지 R4, Y, m, n에 대한 설명은 상기 화학식 5의 경우와 동일하다.

[94] 반응식 1에서, 화학식 2의 알콕시실란 이소시아네이트 화합물 내에 존재하는 이소시아네이트기(NCO)와 화학식 3의 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머 내에 존재하는 수산기(OH)와 반응하여 우레탄 결합(-NHC(=O)O-)이 형성된다.

[95] 화학식 2의 알콕시실란 이소시아네이트 화합물은 상기 화학식을 만족시키는 것이면 어느 것이든 사용 가능하며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않는다. 일례로, 직접 제조하거나 시판되는 것을 구입하여 사용이 가능하다. 시판되는 제품으로는, 신에츠사 KBE-9007(3-이소시아네이트프로필 트리에톡시 실란), 모멘티브사의 A-link 25(3-이소시아네이트프로필 트리에톡시 실란) A-link35(3-이소시아네이트프로필 트리메톡시 실란) 등의 사용이 가능하다.

[96] 또한, 화학식 3의 수산기 함유 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머는 상기 화학식을 만족시키는 것이면 어느 것이든 사용 가능하며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않는다.

[97] 예를 들면, 3관능 단량체는 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 다이트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤 트리(메타)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아나이드트리(메타)아크릴레이트 등이 있고, 4관능 단량체로는 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 다이트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트 등이 가능하며, 5관능 단량체로는 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트가 가능하고, 6관능 단량체는 다이펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다.

[98] 상업적으로 시판되는 제품으로는 M340, M600, PS4040, PS420, PS4500, PS460, PS4610, PS610, PS6300, PS643, SP1013, SP1106, SP1107, SP1114(미원스페살리티 케미칼), DPHA (일본화약), EBECRYL®-436, EBECRYL®-450, EBECRYL®-586,

EBECRYL®-657, EBECRYL®-810, EBECRYL®-830, EBECRYL®-811, EBECRYL®-812, EBECRYL®-870, EBECRYL®-871, EBECRYL®-890, EBECRYL®-1657, EBECRYL®-2870 (사이텍사)등 상업적으로 소개된 제품군들을 사용할 수 있으나, 수산기를 함유하고 (메타)아크릴레이트의 개수가 3개 이상인 화합물이라면 관계없이 적용이 가능하다.

- [99] 또한, 상기 화학식 3의 수산기 함유 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 분자구조를 갖는 폴리올에 Y가 결합된 폴리올 올리고머일 수 있다. 바람직하기로, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리옥시부틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜인 폴리에테르폴리올일 수 있다. 이 올리고머는 수평균분자량이 500 내지 2000인 것을 사용한다.
- [100] 이러한 폴리올 올리고머는 공지된 방법으로 제조가 가능하며, 일례로 폴리에스테르 폴리올은 디카르복실산과 다가 알코올과의 반응에 의해 제조된다.
- [101] 이때 디카르복실산은 옥살릭산, 말로닉산, 숙신닉산, 글루타릭산, 아디픽산, 피멕릭산, 수버릭산, 아제라릭산, 세바릭산, 도데칸디오릭산, 프탈릭산, 이소프탈릭산, 텔레프탈릭산, 하이드로진네이트 프탈릭산 등이 가능하다.
- [102] 또한, 다가 알코올로는 2개 이상의 수산기를 갖는 것으로, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 비시날디올, 프로판디올, 부탄디올, 헥산디올, 카프로락톤 변성 디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 자일리톨, 솔비톨, 마니톨 및 수크로오스, 폴리에틸렌 글리콜, 하이퍼 브랜치형의 다가 알코올 등이 가능하다.
- [103] 이때 하이퍼 브랜치형의 다가 알코올은 다가 알코올과 한 분자 내에 2개 이상의 알코올과 카르복실 그룹을 포함하는 물질 예를 들면 디메틸올프로피노익 엑시드 등의 단량체로 반응하며 알코올에 개수에 따라 1차 내지 2차 반응으로 제조된 것을 의미한다.
- [104] 상기 반응식 1은 촉매 존재하에 용매에 용해시켜 축합반응을 통해 제조가 가능하다.
- [105] 촉매는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 우레탄 형성을 효과적으로 촉진하는 것으로 공지된 임의의 촉매일 수 있다. 대표적으로, 촉매의 예로는 3차 아민, 주석 옥토에이트(= 주석 2-에틸헥사노에이트), 구리 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 칼륨 아세테이트 및 납 2-에틸헥사노에이트가 가능하고, 바람직하기로 3차 아민 또는 주석 옥토에이트를 사용한다. 촉매는 상기 화합물 2가지 이상의 혼합물일 수도 있다.
- [106] 3차 아민은 트리에틸렌디아민, 펜타메틸디프로필렌트리아민, 트리스(3-디메틸아미노프로필)아민, 디메틸시클로헥실아민, 메틸디시클로헥실아민, N,N-디메틸에탄올아민, 디메틸아미노프로필아민, N,N,N",N"-테트라메틸디프로필렌트리아민,

N,N-비스-(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민,
 N-(3-디메틸아미노프로필)-N,N-디이소프로판올아민,
 2-(2-디메틸아미노에톡시)에탄올,
 2-[N-(디메틸아미노에틸)-N-메틸아미노]에탄올, 트리메틸아민, 트리에틸아민,
 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 디에틸 시클로헥실아민, N-메틸모르폴린,
 N-에틸모르폴린, N-옥타데실모르폴린(N-코코모르폴린), N-메틸디에탄올아민;
 N,N-디메틸에탄올아민, N,N'-비스(2-하이드록시프로필)피페라진,
 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민,
 1,4-비스(2-하이드록시프로필)-2-메틸피페라진, N,N-디메틸벤질아민,
 N,N-디에틸벤질아민, N-에틸헥사메틸렌아민, N-에틸피페리딘,
 알파-메틸벤질디메틸아민, 디메틸헥사데실아민, 디메틸세틸아민,
 비스디메틸아미노에틸 에테르, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 과메틸화 폴리아민,
 분지쇄형 폴리아민, 2-[N-(디메틸아미노에톡시에틸)-N-메틸아미노]에탄올,
 알콕실화 폴리아민, 이미다졸-붕소, 아미노프로필-비스(아미노에틸)에테르,
 2-디메틸아미노에틸 우레아, N,N'-비스(2-디메틸아미노에틸)우레아,
 N,N-비스(2-디메틸아미노에틸)우레아, 3-디메틸아미노프로필 우레아,
 N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)우레아,
 N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)우레아, 1-(N-메틸-3-피롤리디노)메틸 우레아,
 1,3-비스(N-메틸-3-피롤리디노)메틸 우레아, 3-피페리디노프로필 우레아,
 N,N'-비스(3-피페리디노프로필)우레아, 2-피페리디노에틸 우레아,
 N,N'-비스(2-피페리디노에틸)우레아 등이 가능하다.

[107] 상기 촉매는 전체 조성물(100g 기준) 내에 중량비로 10 내지 500 중량ppm이 사용될 수 있다.

[108] 화학식 1의 올리고머는 미성숙 중합을 피하기 위해 보관시 중합 억제제를 포함한다. 이러한 중합 억제제는 페노티아진, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르, p-메톡시페놀, p-벤조퀴논, t-부틸 하이드로퀴논, 트라이페닐 스타이빈 및 o-니트로톨루엔을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 중합 억제제는 상기 화합물 2가지 이상의 혼합물일 수도 있다. 중합 억제제는 바람직하게는 상응하는 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 50 내지 5,000 중량ppm, 바람직하기로 100 내지 800 중량ppm 이내의 양으로 사용될 수 있다.

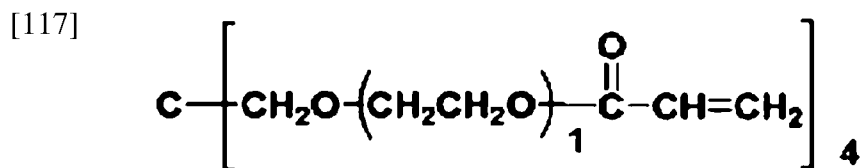
[109] 화학식 1의 올리고머의 경우 알콕시 실란기가 최대 3개 존재하여 유리나 고분자 필름과 같이 기재에 관계없이 우수한 밀착성을 보인다. 더불어 다관능 (메타)아크릴레이트기로 인해 투명한 도막을 형성하여 광학적 특성을 확보하고, 기계적 물성 또한 우수한 효과를 확보할 수 있다. 이는 종래 아크릴계 올리고머를 포함하는 광경화성 수지가 밀착성 향상을 위해 실란 커플링제를 사용한 것과 비교하여, 기계적 물성 저하를 야기하는 실란 커플링제의 사용 없이도 밀착성 향상 효과를 얻을 수 있다.

[110] 화학식 1의 올리고머를 광경화 코팅 조성물에 사용할 경우 상기 언급한 밀착성,

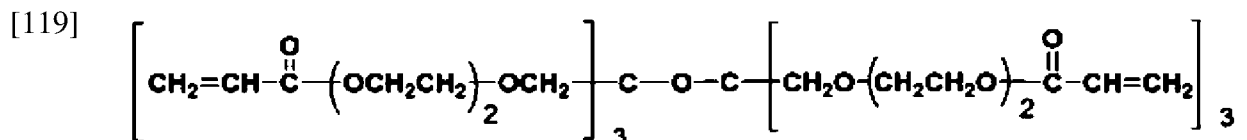
광학 특성, 기계적 강도를 고려하여 그 함량을 한정하며, 바람직하기로 고품분 함량으로 유기층 형성용 조성물 총 중량 중 20 내지 75중량%, 바람직하기로 30 내지 60중량%로 포함될 수 있다. 함량이 20중량% 미만이면 상기 물성, 특히 밀착성이 부족하여 추가의 밀착력 증진제와 같은 첨가제의 사용이 요구되고, 75중량% 초과이면 코팅 후 도막의 외관이 나빠지고 기계적 특성이 오히려 감소하는 단점이 있다.

- [111] 본 발명의 다른 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 유기층 형성용 조성물은 아크릴계 중합성 화합물로서 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A) 및 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)를 포함할 수 있다.
- [112] 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능(메타)아크릴레이트(A)는 조성 내에 유연성을 부여하고 경화 밀도를 조절하여 코팅되는 필름의 크랙 특성 및 쉼을 제어할 수 있는 성분으로서, 다가 알코올에 에틸렌옥사이드를 부가반응시켜 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 알코올을 수득하고, 상기 다관능 알코올에 (메타)아크릴산을 축합반응시켜 제조할 수 있다.
- [113] 상기 다가 알코올은 구체적으로 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [114] 상기 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A)의 구체적인 예로는, 트리메틸올프로판(EO)3 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판(EO)6 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판(EO)9 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린(EO)3 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린(EO)6 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린(EO)9 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨(EO)4 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨(EO)8 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨(EO)12 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨(EO)6 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨(EO)12 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨(EO)18 헥사(메타)아크릴레이트 등이 있다.
- [115] 상기 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능(메타)아크릴레이트(A)는 하기 화학식 4 및 5의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[116] [화학식 4]

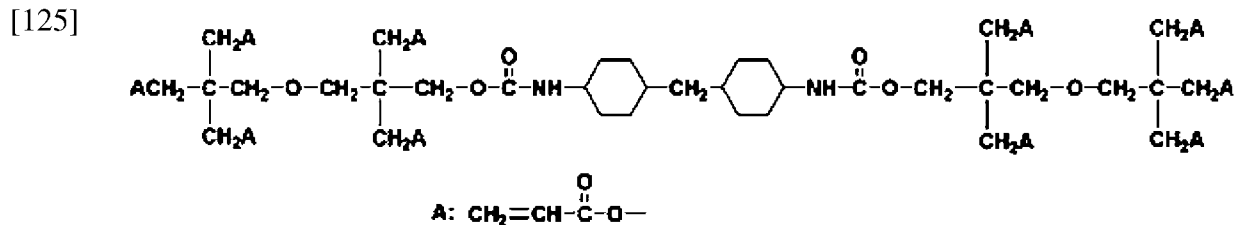


[118] [화학식 5]

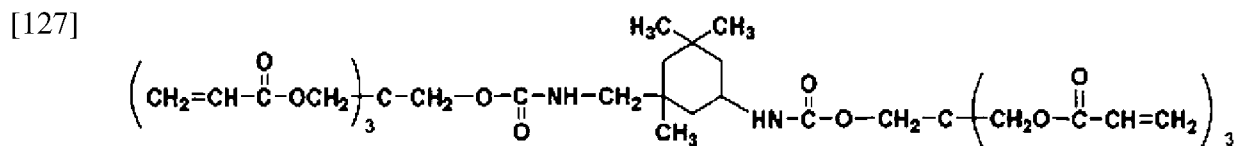


- [120] 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)는 코팅되는 필름의 기계적 물성을 개선하기 위한 성분으로서, 시클로헥실기를 갖는 다이소시아네이트와 히드록시기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트를 축합반응시켜 제조할 수 있다.
- [121] 시클로헥실기를 갖는 다이소시아네이트는 구체적으로 1,4-시클로헥실 다이소시아네이트, 이소포론 다이소시아네이트, 4,4-디시클로헥실메탄 다이소시아네이트 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [122] 히드록시기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트는 구체적으로 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [123] 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)는 하기 화학식 6 및 7의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[124] [화학식 6]



[126] [화학식 7]



- [128] 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A)와 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)는 하기 수학식 1을 만족하도록 포함될 수 있다.
- [129] [수학식 1]
- [130] $n < Y < 2n$
- [131] (식 중, Y는 (A의 (메타)아크릴 관능기 수 x A의 중량비) + (B의 (메타)아크릴 관능기 수 x B의 중량비)이고, n은 A의 에틸렌글리콜 수 x A의 중량비이며, A의 중량비 + B의 중량비는 1임).
- [132] 상기 수학식 1을 만족하는 경우, 정도 및 굴곡성이 우수하다.
- [133] 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A)와 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)는 유기층 형성용 조성물 총 중량 중 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%로 포함될 수 있다. 함량이 5중량% 미만이면 정도가 저하될 수 있고, 50중량% 초과이면 유기층의 수축이 커져 켄이나 크랙이 발생할 수 있다.

- [135] 광개시제는 당해 기술분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 화학구조 또는 분자결합 에너지의 차에 의해 분자의 분해로 라디칼이 생성되는 Type 1형 광개시제와 3차 아민과 공존하여 수소 탈환형의 Type 2형 광개시제가 있다. Type 1형 광개시제의 구체적인 예로는 4-페녹시디클로로아세트페논, 4-t-부틸디클로로아세트페논, 4-t-부틸트리클로로아세트페논, 디에톡시아세트페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 아세트페논류, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤질디메틸케탈 등의 벤조인류, 아실포스핀옥사이드류, 티타노센 화합물 등을 들 수 있다. Type 2형 광개시제의 구체적인 예로는 벤조페논, 벤조일벤조익에시드, 벤조일벤조익에시드메틸에테르, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 4-벤졸-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3'-메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논류, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한 Type 1형 광개시제와 Type 2형 광개시제를 단독으로 또는 병용하여 사용할 수도 있다.
- [136] 광개시제는 유기층 형성용 조성물 총 중량 중 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 0.1 중량% 미만인 경우 경화가 충분히 진행되지 않아 최종 얻어진 도막의 기계적 물성이나 밀착력을 구현하기 어려우며, 20 중량% 초과인 경우 경화 수축으로 인한 접착력 불량이나 깨짐 현상 및 켄 현상이 발생할 수 있다.
- [137] 용제는 당해 기술분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로, 알코올계(메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 프로필렌글리콜 메톡시 알코올 등), 케톤계(메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤 등), 아세테이트계(메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌글리콜 메톡시아세테이트 등), 셀로솔브계(메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 프로필 셀로솔브 등), 탄화수소계(노말 헥산, 노말 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등) 등을 들 수 있다. 상기 용제들은 각각 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [138] 용제는 유기층 형성용 조성물 총 중량 중 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 내지 60 중량%로 포함될 수 있다. 10 중량% 미만인 경우 점도가 높아 작업성이 떨어지고, 80 중량% 초과인 경우에는 코팅막 두께 조절이 어렵고 건조열폭이 발생하여 외관불량이 생기는 단점이 있다.
- [139] 필요에 따라, 본 발명에 따른 유기층 형성용 조성물은 기계적 특성을 보다 더

개선하기 위하여 무기 나노입자를 추가로 포함할 수 있다.

- [140] 무기 나노입자는 평균 입경이 1 내지 100nm, 바람직하게는 5 내지 50nm인 것을 사용할 수 있다. 이러한 무기 나노입자는 도막 내에 균일하게 형성되어 내마모성, 내스크래치성, 연필경도 등의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 만약, 입자 크기가 상기 범위 미만이면 조성물 내에서 응집이 발생하여 균일한 도막을 형성할 수 없으며 상기 효과를 기대할 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 최종 얻어진 도막의 광학 특성이 저하 될 뿐만 아니라, 오히려 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생한다.
- [141] 무기 나노입자의 재질은 금속 산화물일 수 있으며, 예를 들면 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 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있고, 바람직하게는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 등을 사용할 수 있다. 상기 무기 나노입자는 직접 제조하거나 시판되는 것을 구입하여 사용할 수 있다. 시판되는 제품의 경우 유기 용매에 20 내지 60 중량%의 농도로 분산된 것을 사용할 수 있다.
- [142] 무기 나노입자는 유기층 형성용 조성물 총 중량 중 10 내지 60 중량%로 포함될 수 있다. 10 중량% 미만인 경우에는 내마모성, 내 스크래치성, 연필경도 등의 기계적 물성이 충분하지 않을 수 있으며, 60 중량% 초과인 경우에는 경화성을 방해하여 오히려 기계적 물성이 저하되고, 외관이 불량해질 수 있다.
- [143] 유기층 형성용 조성물은 상기한 성분들 이외에도, 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 성분들, 예를 들어 레벨링제, 자외선 안정제, 열 안정제, 항산화제, UV 흡수제, 계면활성제, 윤활제, 방오제 등을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [144] 무기층은 규소, 산화규소($\text{SiO}_x(0 < x \leq 4)$) 및 탄화규소를 포함하는 무기물로 형성된 것일 수 있다. 바람직하게는 탄화규소 결합의 비율이 전체 결합(Si , SiC , SiO_x , SiO_2) 중 30 내지 60%일 수 있다. 탄화규소의 결합 비율이 30중량% 미만이면 경도 개선 효과가 저하될 수 있고, 60중량% 초과이면 투과율이 낮아져 커버 윈도우 기관으로의 사용이 어려울 수 있다. 탄화규소 결합 비율은 X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정될 수 있고, 이는 전구체인 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 의 기화량과 O_2 가스의 비율을 변경함으로써 조절할 수 있다.
- [145] 무기층은 당 분야에 공지된 화학증착법이나 물리증착법에 의해 형성되는 증착층일 수 있다.
- [146] 본 발명의 커버 윈도우 기관에 있어서, 상기 유기층은 무기층보다 두껍다.
- [147] 본 발명의 커버 윈도우 기관은 고분자 기재 필름의 일측에 적층된 유기층 및 무기층을 포함하는데, 무기층이 두꺼운 경우에는 결정립이 성장하여 강도 및 굴곡성이 저하될 수 있다. 따라서, 유기층이 무기층보다 더 두꺼움으로 인해서, 무기층의 결정립 성장을 억제하여 강도 및 굴곡성을 개선할 수 있다. 또한, 무기층이 두꺼워지는 경우에 투과율이 저하될 수도 있다.
- [148] 두께비는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 유기층과 무기층의 두께비가 1:

0.05 내지 0.5일 수 있다. 무기층의 두께가 너무 얇아 상기 범위 미만인 경우 경도가 저하될 수 있고, 너무 두꺼워 상기 범위 초과인 경우에는 결정립이 성장하여 굴곡성이 저하될 수 있다.

[149] 유기층, 무기층의 두께는 상기 두께비를 만족하는 범위 내라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 유기층의 두께는 0.5 내지 10 μm 일 수 있다. 무기층의 두께는 예를 들면 0.05 내지 3 μm , 바람직하게는 0.05 내지 1.5 μm , 보다 바람직하게는 0.3 내지 1.0 μm 일 수 있다.

[150] 본 발명의 커버 윈도우 기판은 유기층과 무기층 사이, 또는 고분자 기재 필름과 무기층 사이에 프라이머층을 더 포함할 수 있다.

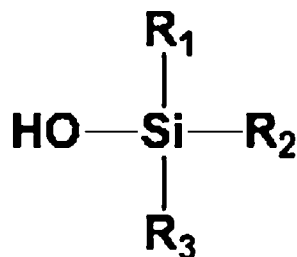
[151] 프라이머층은 유기층과 무기층, 고분자 기재 필름과 무기층간의 밀착력을 강화시켜, 경도 및 굴곡성을 개선한다.

[152] 프라이머층은 프라이머층 형성용 조성물을 도포하고 경화시켜 형성된 것일 수 있다.

[153] 프라이머층 형성용 조성물은 하기 화학식 8의 화합물을 포함할 수 있다.

[154] [화학식 8]

[155]

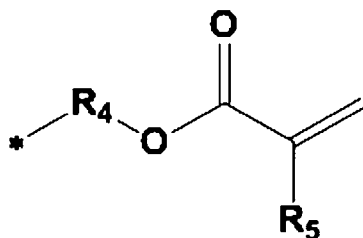


[156] (식 중, R1 및 R3은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[157] R2는 하기 화학식 9 또는 10으로 표시되는 작용기임)

[158] [화학식 9]

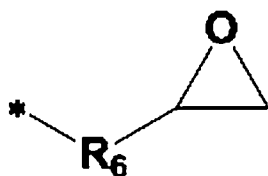
[159]



[160] (식 중에서, R4는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R5는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임)

[161] [화학식 10]

[162]



[163] (식 중에서, R6은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기임).

- [164] 화학식 8에서 규소 원자에 결합되어 있는 히드록시기는 투명 무기층 표면의 작용기와 상호작용하게 되고, (메타)아크릴레이트기 또는 에폭시기를 포함하는 R2기는 고분자 기재 필름, 또는 유기층의 유기 작용기와 상호작용하여 고분자 기재 필름과 무기층, 유기층과 무기층 사이의 밀착력을 개선시킨다.
- [165] 본 발명에 있어서, "(메타)아크릴-"은 "메타크릴-", "아크릴-" 또는 이 둘 모두를 지칭한다.
- [166] 프라이머층 형성용 조성물은 당분야에서 통상적으로 사용되는 용매를 더 포함할 수 있다.
- [167] 용매의 예를 들면, 에탄올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, 부탄올, 헥사놀, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올류; 등을 들 수 있다. 이들 용매는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [168] 밀착력 개선의 목적으로 상기 프라이머층 외에 접착층을 포함할 수도 있다.
- [169] 접착층은 접착제 조성물을 도포하고 경화시켜 형성된 것일 수 있다.
- [170] 접착제 조성물은 당 분야에 공지된 광경화성 접착제 조성물을 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면 에폭시계 광중합성 화합물 및 광 양이온 중합 개시제를 포함하는 접착제 조성물일 수 있다.
- [171] 에폭시계 광중합성 화합물은 예를 들면
 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4'-에폭시시클로헥산카복실레이트,
 비닐사이클로헥센디옥사이드 디시클로펜타디엔디옥사이드,
 비스에폭시사이클로펜틸에테르, 비스페놀 A 계 에폭시 화합물, 비스페놀 F 계 에폭시 화합물, 1,4-시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르,
 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르,
 네오펜틸디글리시딜에테르, 레조시놀디글리시딜에테르,
 디에틸렌글라이콜디글리시딜에테르, 에틸렌글라이콜디글리시딜에테르,
 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, n-부틸 글리시딜 에테르,
 2-에틸헥실글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, o-크레실(Cresyl) 글리시딜 에테르 등일 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [172] 바람직하게는 본 발명에 따른 접착제 조성물은 호모폴리머의 유리전이온도가 120°C 이상인 제1 에폭시 화합물 및 호모폴리머의 유리전이온도가 60°C 이하인 제2 에폭시 화합물을 포함할 수 있다.
- [173] 제1 에폭시 화합물은 호모폴리머의 유리전이온도가 120°C 이상인 에폭시 화합물이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 호모 폴리머의 유리전이온도가 120°C 이상인 지환족 에폭시 화합물 및/또는 방향족 에폭시가 본 발명의 제1에폭시 화합물로 사용될 수 있다. 호모폴리머의 유리전이온도가 120°C 이상인 에폭시 화합물의 구체적인 예로는,
 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4'-에폭시시클로헥산카복실레이트,
 비닐사이클로헥센디옥사이드 디시클로펜타디엔디옥사이드,
 비스에폭시사이클로펜틸에테르, 비스페놀 A 계 에폭시 화합물, 비스페놀 F계

에폭시 화합물 등을 들 수 있다. 제1에폭시 화합물은 호모폴리머의 유리전이온도가 120°C 내지 200°C 정도인 것이 보다 바람직하다.

- [174] 제2 에폭시 화합물은 예를 들면 1,4-시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 네오펜틸디글리시딜에테르, 레조시놀디글리시딜에테르, 디에틸렌글라이콜디글리시딜에테르, 에틸렌글라이콜디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, n-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, o-크레실(Cresyl) 글리시딜 에테르 등일 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 제2에폭시 화합물은 호모폴리머의 유리전이온도가 0°C 내지 60°C 정도인 것이 보다 바람직하다
- [175] 제2 에폭시 화합물은 제1 에폭시 화합물 100중량부에 대하여, 30 내지 100중량부의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다. 제2 에폭시 화합물의 함량이 100중량부를 초과할 경우, 전체 접착제 조성물의 유리전이온도가 낮아져 내열성이 저하되고, 30중량부 미만인 경우에는 접착력이 저하될 수 있기 때문이다.
- [176] 보다 바람직하게는, 제1 에폭시 화합물과 제2 에폭시 화합물의 중량비가 1:1 내지 3:1정도이며, 보다 바람직하게는, 1: 1 ~ 2:1의 중량비, 가장 바람직하게는 제1 에폭시 화합물과 제2 에폭시 화합물이 1:1의 중량비로 혼합되어 사용될 수 있다. 제1 에폭시 화합물과 제2 에폭시 화합물의 중량비율이 상기 범위를 만족할 때, 유리전이온도 및 접착력 면에서 가장 바람직한 물성을 얻을 수 있다.
- [177] 필요에 따라, 접착제 조성물은 광중합성 화합물로서 옥세탄계 화합물, 비닐계 화합물 등을 더 포함할 수 있고, 라디칼 중합성 화합물을 더 포함할 수도 있다.
- [178] 라디칼 중합성 화합물로는 예를 들면 (메타)아크릴레이트류, (메타)아크릴아미드류, 말레이미드류, (메타)아크릴산, 말레인산, 이타콘산, (메타)아크릴알데히드, (메타)아크릴로일모르폴린, N-비닐-2-피롤리돈, 트리알릴이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [179] 광 양이온 중합개시제는 활성 에너지 선의 조사에 의해 양이온(cation) 종이나 루이스산을 만들어내는 화합물로서, 예를 들면 방향족 디아조늄염, 방향족 요오드 알루미늄염이나 방향족 설포늄염과 같은 오늄염, 철-아렌 착제 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [180] 광 양이온 중합개시제는 예를 들면 제1 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [181] 접착제 조성물이 라디칼 중합성 모노머를 포함하는 경우에는 그 라디칼 중합성을 촉진하여 경화속도를 향상시키기 위해 광 라디칼 중합 개시제를 배합하는 것이 바람직하다.
- [182] 광 라디칼 중합 개시제로는 예를 들면, 아세토페논계 광 중합 개시제, 벤조인

에테르계 광 중합 개시제, 벤조 페논계 광 중합 개시제, 티오크산톤계 광 중합 개시제 등이 사용될 수 있다.

[183] 광 라디칼 중합 개시제는 예를 들면 조성물 총 중량 중 0.5 내지 20중량부, 바람직하게는 0.5 내지 15중량부, 더 바람직하게는 0.5 내지 10중량부로 포함될 수 있다.

[184] 또한, 접착제 조성물은 필요에 따라 레벨링제, 광증감제, 산화방지제, 올리고머, 부착증진제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[185] 본 발명의 커버 윈도우 기판은 상기 고분자 기재 필름의 일측에 교대로 적층된 복수의 유기층 및 무기층을 포함할 수 있다. 그러한 경우에 각각의 층의 두께를 얇게 할 수 있으므로, 결정립 성장을 억제하여 경도 및 굴곡성을 개선할 수 있고, 응력 상쇄에 의한 굴곡성 개선 효과를 극대화할 수 있다.

[186] 또한, 본 발명의 커버 윈도우 기판은 상기 고분자 기재 필름의 타측에 유기층 및 무기층 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 그러한 경우에, 고분자 기재 필름의 타측이 가압시에 변형되는 것을 방지할 수 있다.

[187] 본 발명의 커버 윈도우 기판은 이외에도 당 분야에 공지된 층 구성을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 자외선차단층, 지문방지층 등을 들 수 있다. 이들 층은 자외선 차단, 지문방지 등의 기본 기능 외에 추가로 마찰계수를 줄여 경도를 더 개선하는 효과도 갖는다. 이들 층은 고분자 기재 필름의 상기 일측의 최외면에 포함될 수 있다.

[188]

[189] 또한, 본 발명은 전술한 커버 윈도우 기판을 포함하는 화상 표시 장치를 제공한다.

[190] 이러한 커버 윈도우 기판을 포함하는 화상 표시 장치로는 액정 표시 장치, OLED, 플렉서블 디스플레이 등이 있을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 적용이 가능한 당 분야에 알려진 모든 화상 표시 장치를 예시할 수 있다.

[191] 또한, 본 발명의 화상표시장치는 상기 구성 외에 당 분야에 공지된 구성을 더 포함할 수 있다.

[192]

[193] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[194]

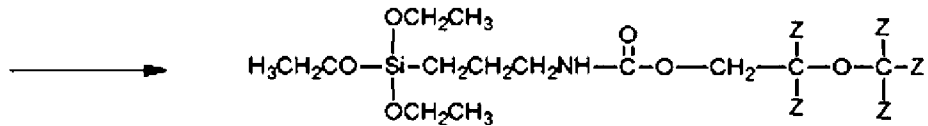
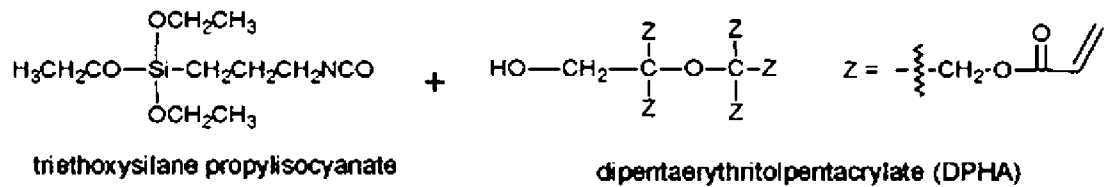
[195] 제조예. 유기층 형성용 조성물의 제조

[196] (1) 다관능 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머의 제조

[197] 하기 반응식 2를 통해 다관능 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머를 제조하였다:

[198] [반응식 2]

[199]



- [200] 교반기, 히팅멘틀, 냉각관, 온도조절 장치가 구비된 2000ml 유리 반응기에 3-이소시아나토프로필 트리에톡시 실란(신에츠사, KBE-9007) 247 중량부, 다이펜타에리스리톨헥사/펜타아크릴레이트 혼합물(일본화약사, DPHA) 1345 중량부, 다이부틸 틴 다이라울레이트(아케미사, Fascat 4202) 0.7 중량부, 메톡시 하이드로퀴논(이스트만사, HQMME) 1.5 중량부를 투입하여 60°C에서 5시간 반응시켜 상기 올리고머를 제조하였다.
- [201] 이때 반응은 FT-IR을 측정하여 이소시아네이트 특성 피크(2260cm⁻¹)가 완전히 사라지면 반응을 종결하였다.
- [202] 얻어진 화합물의 분자량은 측정 결과 741 g/cm³이었으며, FT-IR 측정을 통해 3400 cm⁻¹ 및 1190cm⁻¹에서 우레탄의 아마이드 신축 피크가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 반응이 완성된 올리고머의 점도는 25도에서 9800cps이었다.
- [203]
- [204] (2) 유기층 형성용 조성물의 제조
- [205] 하기 표 1에 기재된 성분들을 배합하여 고속 교반기로 교반하고, 자전 공전 탈포기로 탈포하여 유기층 형성용 조성물을 제조하였다. 이때 용매는 MEK/IPA(메틸에틸케톤/이소프로필알콜, 2.5:1 부피비) 혼합용매를 사용하여 78% 농도가 되도록 조성물을 제조하였다.
- [206]
- [207] 표 1

[Table 1]

구분		제조예 1
다관능 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머	제조예 (1)	23
다관능 (메타)아크릴레이트 올리고머	EB-1290 (에스케이사이텍사)	45
(메타)아크릴레이트 모노머	M300 (미원스페살리티사)	23
광개시제	I-184 (바스프사)	8
첨가제	BYK-333 (비와이케이 케미사)	1

[208] (3) 유기층 형성용 조성물의 제조

[209] 하기 표 2에 기재된 조성 및 함량(중량%)을 갖는 유기층 형성용 조성물을 제조하였다.

[210]

[211] 표 2

[Table 2]

구분		제조예 2
아크릴계 광중합성 화합물	M-4004 (미원스페살리티 케미칼)	32
	SOU-1700B (신아 T&C)	8
광개시제	I-184 (바스프사)	1.8
첨가제	BYK-333 (비와이케이 케미사)	0.2
용제	메틸에틸케톤	38
	노말 부틸 아세테이트	20

[212] 실시예 1

[213] 두께 50 μm 의 폴리에틸렌나프탈레이트 필름의 양면에 제조예 1의 유기층 형성용 조성물을 코팅하고 광경화하여 두께 3 μm 의 유기층을 형성하였다.

[214] 다음으로, 유기층 상부에 전구체로 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 를 사용하는 PE CVD를 이용하여 두께 0.5 μm 의 무기물층을 형성하여, 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[215]

[216] 실시예 2

[217] 실시예 1의 커버 윈도우 기판의 무기층 상에 동일한 방법으로 유기층, 무기층

및 유기층을 순서대로 적층하였다.

- [218] 그리고, 각 무기층 상부의 유기층 밀착력 강화를 위하여 무기층 상에 호모폴리머의 유리전이온도가 190도인 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4'-에폭시시클로헥산카복실레이트 25중량%(Dicel사의 Celloxide 2021P), 호모폴리머의 유리전이온도가 25도인 1,4-시클로헥산 디메탄올 디글리시딜에테르 25중량%, 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시메틸]옥세탄(도아 고세이 아론 옥세탄 DOX221) 50중량%를 넣어 제조한 수지 조성물 100중량부에 양이온 개시제인 CPI 100P(Sanapro사) 5 중량부를 첨가한 접착제 조성물을 코팅 후 경화하여 두께 1 μ m의 접착제층을 형성하였다.
- [219]
- [220] 실시예 3
- [221] 실시예 2의 커버 윈도우 기판의 복수개의 유기층 및 무기층이 적층된 일면 최외측에 MMT사의 PFPE Polyrimethylene oxide 및 Ethyl Nonafluoroisobutyl Ether의 조성물을 포함하는 Substance AF-COAT® Fluid (W-880, W-550)제품의 AF액을 코팅하고 80°C 30분 건조하여 두께 0.02nm의 지문방지층을 더 형성한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.
- [222]
- [223] 실시예 4
- [224] 무기층의 두께를 1.5 μ m로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.
- [225]
- [226] 실시예 5
- [227] 무기층의 두께를 1.7 μ m로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.
- [228]
- [229] 실시예 6
- [230] 무기층의 두께를 2 μ m로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.
- [231]
- [232] 실시예 7
- [233] 제조예 2의 유기층 형성용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.
- [234]
- [235] 실시예 8
- [236] 전구체인 Si(CH₃)₄의 기화량과 O₂ 가스의 비율을 변경하여 무기층의 탄화규소 결합 비율을 조절한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[237]

[238] 실시예 9

[239] 전구체인 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 의 기화량과 O_2 가스의 비율을 변경하여 무기층의 탄화규소 결합 비율을 조절한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[240]

[241] 비교예 1

[242] 고분자 기체 필름 일면에 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 $5\mu\text{m}$ 의 유기층을 형성하고, 타면에는 두께 $10\mu\text{m}$ 의 유기층을 형성하여 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[243]

[244] 비교예 2

[245] 고분자 기체 필름 일면에 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 $5\mu\text{m}$ 의 유기층을 형성하고, 타면에는 두께 $3\mu\text{m}$ 의 유기층을 형성하여 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[246]

[247] 비교예 3

[248] 고분자 기체 필름 일면에 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 $3\mu\text{m}$ 의 유기층을 형성하여 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[249]

[250] 비교예 4

[251] 고분자 기체 필름 양면에 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 $0.5\mu\text{m}$ 의 무기층을 형성하여 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[252]

[253] 비교예 5

[254] 유기층과 무기층의 두께를 동일하게 $0.5\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[255]

[256] 비교예 6

[257] 유기층과 무기층의 두께를 동일하게 $3\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[258]

[259] 비교예 7

[260] 고분자 기체 필름의 양면에 PE CVD를 이용하여 두께 $0.5\mu\text{m}$ 의 무기층을 형성하여 커버 윈도우 기판을 제조하였다.

[261]

[262] 실험예

[263] (1) 연필 경도 평가

[264] 상기 얻어진 커버 윈도우 기판의 표면 경도를 측정하였다. 표면 경도는 연필 경도 측정기(Pencil Hardness Tester)를 이용하여 미쓰비시 연필(Mitsu-Bish Pencil)을 기판에 접촉시킨 다음 그 위에 1,000g의 추를 올려놓아 하중을 증가시킨 상태에서 50mm/sec의 속도로 기판의 표면을 긁고 표면을 관찰함으로써 표면 경도를 측정하였다. 측정 기준은 연필경도에 해당하는 수준에서 표면의 마모, 벗겨짐, 찢김, 긁힘의 형상이 관찰되지 않을 때를 기준으로 평가하였고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[265]

[266] (2) 굴곡 피로에 대한 크랙 발생 여부 평가(굴곡성)

[267] 실시예 및 비교예에서 제조된 커버 윈도우 기판을 도 2과 같이 굴곡 반경(R)이 2mm가 되도록 U자형으로 굴곡 피로를 반복적으로 가한 다음, 광학 현미경으로 관찰하여 크랙의 발생 여부를 관찰하고, 크랙이 발생한 때의 횟수를 하기 표 2에 나타내었다.

[268]

[269] (3) 투과율 측정

[270] 상기 실시예 및 비교예의 커버 윈도우 기판의 투과율을 측정하였다. 투과율은 헤이즈미터기(HM-150, Murakami社)를 이용하여 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[271]

[272] (4) 헤이즈 측정

[273] 상기 실시예 및 비교예의 커버 윈도우 기판의 Haze를 측정하였다. Haze는 헤이즈미터기(HM-150, Murakami社)를 이용하여 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[274]

[275] 표 3

[Table 3]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
무기층의 탄화 요소 결합비율	48%	48%	48%	48%	48%	48%	48%	35%	28%
연필 경도	4H	6H	7H	6H	6H	7H	4H	5H	4H
굴곡 특성	2R 23만회	2R 20만회	2R 20만회	2R 18만회	2R 15만회	2R 13만회	2R 23만회	2R 20만회	2R 20만회
투과율	91.8%	91.2%	91.1%	90.8%	89.2%	88.9%	91.8%	92.1%	92.5%
헤이즈	0.6%	0.7%	0.8%	0.7%	0.8%	0.8%	0.9%	0.7%	0.8%

[276] 표 4

[Table 4]

구분	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
무기층의 탄화 규소 결합 비율	-	-	-	48%	48%	48%	62%
연필 정도	4H	1H	HB	2H	2H	8H	3H
굴곡 특성	2R 16만회	2R 23만회	2R 23만회	2R 20만회	2R 25만회	2R 1만회	2R 20만회
투과율	91.3%	92.2%	92.4%	91.1%	92.1%	87.1%	88.3%
헤이즈	0.5%	0.6%	0.7%	0.6%	0.7%	0.9%	0.8%

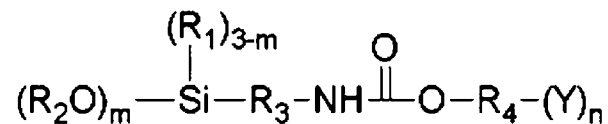
[277] 상기 표 3 및 4를 참조하면, 실시예의 커버 윈도우 기판은 우수한 정도 및 굴곡성을 동시에 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[278] 그러나, 비교예의 커버 윈도우 기판은 정도가 낮거나, 굴곡성이 낮은 것을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 고분자 기재 필름; 및 상기 고분자 기재 필름의 일측에 적층된 유기층 및 무기층;을 포함하며,
상기 유기층이 무기층보다 더 두꺼운, 커버 윈도우 기판.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 유기층과 무기층의 두께비는 1: 0.05 내지 0.5인, 커버 윈도우 기판.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 유기층은 아크릴계 중합성 화합물, 광개시제 및 용제를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 다관능성 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판:

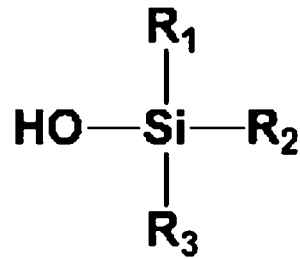
[화학식 1]



(식 중, R1 및 R2는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R3는 C1 내지 C15의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R4는 C3 내지 C50 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 분자구조를 갖는 폴리올로부터 유래된 관능기이고, Y는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, n은 3 내지 21의 정수임).

- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 유기층은 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A) 및 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 무기층은 규소, 산화규소 및 탄화규소를 포함하는 무기물로 형성된 것인, 커버 윈도우 기판.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 무기물은 탄화규소 결합의 비율이 전체 결합 중 30 내지 60%인, 커버 윈도우 기판.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 유기층과 무기층 사이에 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 포함하는 프라이머층을 더 포함하는, 커버 윈도우 기판:

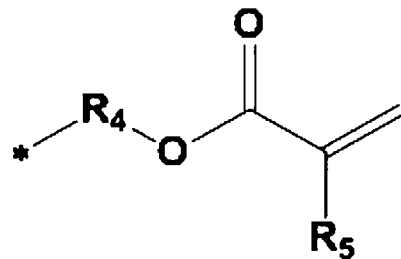
[화학식 8]



(식 중, R1 및 R3은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

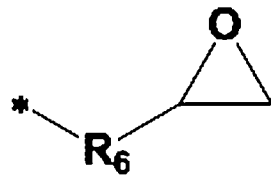
R2는 하기 화학식 9 또는 10으로 표시되는 작용기임)

[화학식 9]



(식 중에서, R4는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R5는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임)

[화학식 10]

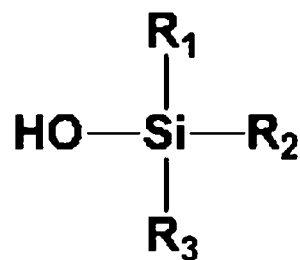


(식 중에서, R6은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기임).

[청구항 9]

청구항 1에 있어서, 고분자 기재 필름, 무기층 및 유기층의 순으로 적층되며, 고분자 기재 필름과 무기층 사이에 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 포함하는 프라이머층을 더 포함하는, 커버 윈도우 기판:

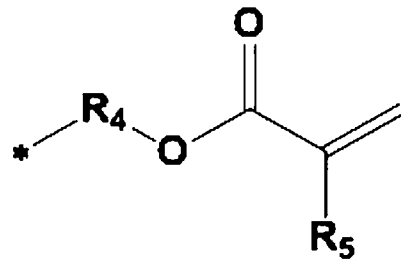
[화학식 8]



(식 중, R1 및 R3은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

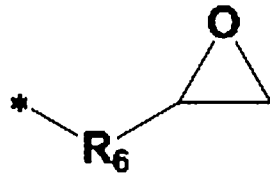
R2는 하기 화학식 9 또는 10으로 표시되는 작용기임)

[화학식 9]



(식 중에서, R4는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R5는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임)

[화학식 10]



(식 중에서, R6은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기임).

[청구항 10]

청구항 1에 있어서, 상기 고분자 기재 필름의 일측에 교대로 적층된 복수의 유기층 및 무기층을 포함하는, 커버 윈도우 기판.

[청구항 11]

청구항 1에 있어서, 상기 고분자 기재 필름의 타측에 유기층 및 무기층 중 적어도 하나를 더 포함하는, 커버 윈도우 기판.

[청구항 12]

청구항 1에 있어서, 고분자 기재 필름의 상기 일측의 최외측에 지문방지층을 더 포함하는, 커버 윈도우 기판.

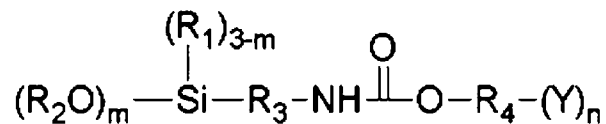
[청구항 13]

고분자 기재 필름; 및 상기 고분자 기재 필름의 일측에 교대로 적층된 복수의 유기층 및 무기층;을 포함하며,
상기 유기층과 무기층의 두께비는 1: 0.05 내지 0.5인, 커버 윈도우 기판.

[청구항 14]

청구항 13에 있어서, 상기 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 다관능성 (메타)아크릴 알콕시 실란 올리고머를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것이고,
상기 무기층은 규소, 산화규소 및 탄화규소를 포함하며, 탄화규소 결합의 비율이 전체 결합 중 30 내지 60%인, 커버 윈도우 기판.

[화학식 1]



(식 중, R1 및 R2는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R3는 C1 내지 C15의 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, R4는 C3 내지 C50 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀,

폴리아크릴레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 분자구조를 갖는 폴리올로부터 유래된 관능기이고, Y는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, n은 3 내지 21의 정수임).

[청구항 15]

청구항 13에 있어서, 상기 유기층은 에틸렌글리콜기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트(A) 및 시클로헥실기를 갖는 다관능 우레탄 (메타)아크릴레이트(B)를 포함하는 유기층 형성용 조성물로 형성된 것이고, 상기 무기층은 규소, 산화규소 및 탄화규소를 포함하며, 탄화규소 결합의 비율이 전체 결합 중 30 내지 60%인, 커버 윈도우 기판.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004395**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B32B 27/00(2006.01)i, B32B 27/30(2006.01)i, B32B 27/40(2006.01)i, G06F 3/041(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 27/00; G02B 1/11; B32B 7/02; C08F 290/08; B05D 1/26; C08G 59/17; C09D 7/12; C09D 133/04; H04B 1/38; B32B 27/30; B32B 27/40; G06F 3/041

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), STN(Registry, Caplus), Google & Keywords: cover window, organic, inorganic, silane, ethylene glycol, cyclohexyl, primer, silicon carbide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-202996 A (SEIKO EPSON CORP.) 22 July 2004 See abstract; claim 1; paragraphs [0013]-[0014]; and figure 2.	1-3,8-13
Y		4,5
A		6,7,14,15
Y	JP 2004-091765 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 25 March 2004 See abstract; claims 1, 7; and paragraphs [0059], [0061].	4
Y	KR 10-2014-0095919 A (LG DISPLAY CO., LTD.) 04 August 2014 See abstract; claims 1, 10; and paragraphs [0021]-[0058].	5
A	KR 10-0827742 B1 (TAEYANG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 May 2008 See abstract; claims 1-4; and figure 6.	1-15
A	JP 2003-270403 A (SEIKO EPSON CORP.) 25 September 2003 See abstract; paragraphs [0044]-[0061]; and figure 2.	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

“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

16 AUGUST 2016 (16.08.2016)

Date of mailing of the international search report

16 AUGUST 2016 (16.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2004-202996 A	22/07/2004	NONE	
JP 2004-091765 A	25/03/2004	JP 4363077 B2	11/11/2009
KR 10-2014-0095919 A	04/08/2014	NONE	
KR 10-0827742 B1	07/05/2008	CN 101365005 A US 2009-0040617 A1	11/02/2009 12/02/2009
JP 2003-270403 A	25/09/2003	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 27/00(2006.01)i, B32B 27/30(2006.01)i, B32B 27/40(2006.01)i, G06F 3/041(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 27/00; G02B 1/11; B32B 7/02; C08F 290/08; B05D 1/26; C08G 59/17; C09D 7/12; C09D 133/04; H04B 1/38;
B32B 27/30; B32B 27/40; G06F 3/041

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 커버 윈도우, 유기, 무기, 실란, 에틸렌글리콜, 시클로헥실, 프라이머, 탄화규소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2004-202996 A (SEIKO EPSON CORP.) 2004.07.22 요약; 청구항 1; 단락 [0013]-[0014]; 및 도면 2 참조.	1-3, 8-13
Y		4, 5
A		6, 7, 14, 15
Y	JP 2004-091765 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2004.03.25 요약; 청구항 1, 7; 및 단락 [0059], [0061] 참조.	4
Y	KR 10-2014-0095919 A (엘지디스플레이 주식회사) 2014.08.04 요약; 청구항 1, 10; 및 단락 [0021]-[0058] 참조.	5
A	KR 10-0827742 B1 ((주) 태양기전) 2008.05.07 요약; 청구항 1-4; 및 도면 6 참조.	1-15
A	JP 2003-270403 A (SEIKO EPSON CORP.) 2003.09.25 요약; 단락 [0044]-[0061]; 및 도면 2 참조.	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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 16일 (16.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 16일 (16.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2004-202996 A	2004/07/22	없음	
JP 2004-091765 A	2004/03/25	JP 4363077 B2	2009/11/11
KR 10-2014-0095919 A	2014/08/04	없음	
KR 10-0827742 B1	2008/05/07	CN 101365005 A US 2009-0040617 A1	2009/02/11 2009/02/12
JP 2003-270403 A	2003/09/25	없음	