



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0088171
(43) 공개일자 2020년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
B32B 33/00 (2020.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2013.01)
B32B 27/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0004839
(22) 출원일자 2019년01월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김하늘
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이은선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

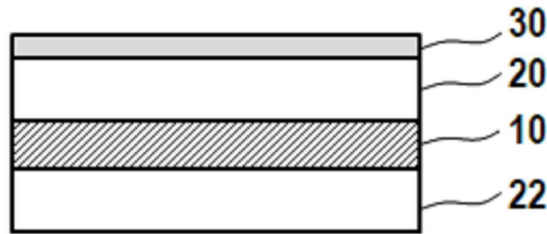
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **광학 적층체**

(57) 요약

본 발명에서는 투명 지지 기재층 및 하드 코팅층을 포함한 하드 코팅막 상에 상기 하드 코팅층과 접착력이 뛰어나고 오염 방지 기능을 갖는 유기실란을 포함한 지문 방지층을 더 포함함으로써, 우수한 경도 및 내지문성 특성과 함께, 향상된 접착력 및 내스크래치성을 나타내는 광학 적층체가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/283 (2013.01)

B32B 27/36 (2013.01)

B32B 33/00 (2013.01)

B32B 2255/10 (2013.01)

B32B 2255/26 (2013.01)

B32B 2307/42 (2013.01)

B32B 2310/0831 (2013.01)

B32B 2457/20 (2013.01)

(72) 발명자

백승일

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김세정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김우한

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최영규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

30 내지 100 μm 의 두께를 갖는 지지 기재층;

상기 지지 기재층의 양면에 각각 위치하고 60 내지 100 μm 의 두께를 갖는 하드 코팅층; 및

상기 하드 코팅층의 적어도 어느 한면에 위치하고 10nm 내지 5 μm 의 두께를 갖는 지문 방지층을 포함하고,

상기 지문 방지층은 바인더 수지; 및 에폭시, (메타)아크릴옥시, 메르캡토기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 유기 관능기를 갖는 유기 실란 화합물의 경화물을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 실란 화합물은 상기 바인더 수지 및 유기 실란 화합물을 포함한 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5.0 중량%를 포함하는 광학 적층체.

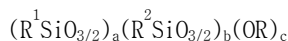
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바인더 수지는 퍼플루오로 폴리에테르 화합물 및 플루오로 변성 실리콘 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 광학 적층체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 하드 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산을 포함하는, 광학 적층체:

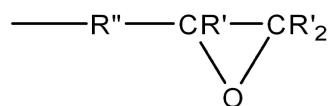
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 은 하기 화학식 2로 표시되는 글리시딜기이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R' 은 각각 독립적으로, 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아크릴기, 메타크릴기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택되고,

R'' 은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이며,

R^2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치

환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 에폭시기, 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되고,
R은 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
 $0 < a < 1$, $0 \leq b < 1$ 및 $0 < c < 1$ 이다.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 화학식 2에서 $0.7 \leq a/(a + b) \leq 1$ 이고, $0 \leq b < 0.5$ 및 $0 < c < 0.5$ 인, 광학 적층체.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 화학식 2에서 상기 R'이 각각 독립적으로 수소원자이고, R"가 메틸렌기인, 광학 적층체.

청구항 7

제4항에 있어서,
상기 화학식 2에서 상기 R²는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 카르복실기, 나이트로기, 술폰닐기, 우레탄기, 에폭시기, 옥세탄기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된, 광학 적층체.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 하드 코팅층은 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 탄성 중합체를 더 포함하는 광학 적층체.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 탄성 중합체는 탄소수 1 내지 20의 알칸디올, 폴리올레핀폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 하드 코팅층은 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 작용기를 1 이상 포함하는 반응성 모노머;를 더 포함하는 광학 적층체.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 반응성 모노머는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 4-비닐시클로헥센 디옥사이드, 시클로헥센 비닐 모노옥사이드, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸 3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-1,3-디옥솔레인, 비스(3,4-에폭시시클로

헥실메틸)아디페이트, p-부틸 페놀 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 디글리시딜 에테르, 부탄디올 디글리시딜 에테르, 리모넨 디옥사이드, 비닐사이클로헥센 디옥사이드, 디에틸렌 글라이콜 디글리시딜 에테르, 3-메틸옥세탄, 2-메틸옥세탄, 3-옥세탄올, 2-메틸렌옥세탄, 3-메틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3,3-옥세탄디메탄싸이올, 2-에틸헥실옥세탄, 4-(3-메틸옥세탄-3-일)벤조나이트릴, N-(2,2-디메틸프로필)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, N-(1,2-디메틸부틸)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, 자일렌 비스 옥세탄, 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸]옥세탄, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸 메타크릴레이트, 및 4-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]부탄-1-올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 지지 기재층은 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드-이미드 수지, 폴리에테르술폰계 수지 및 술폰계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지를 포함하는, 광학 적층체.

청구항 13

제1항에 있어서,

디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용되는, 광학 적층체.

청구항 14

제1항의 광학 적층체를 포함하는, 편광판.

청구항 15

제1항에 따른 광학 적층체를 포함하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 내지문성 및 고경도 특성과 함께, 개선된 접착력 및 내스크래치성을 나타내는 광학 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬립화가 요구되고 있다. 이러한 모바일 기기의 디스플레이용 윈도우 또는 전면판에는 기계적 특성이 우수한 소재로 유리 또는 강화 유리가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 유리 및 강화 유리는 자체 무게가 무거워 모바일 기기의 고중량화를 초래하고, 또 외부 충격에 의한 쉽게 파손이 되는 문제가 있으며, 유연성이 낮아 플렉서블 또는 폴더블 디스플레이 기기에 적용하기에는 한계가 있다.

[0003] 이와 같은 유리를 대체하기 위한 소재로 플라스틱 수지가 연구되고 있다. 플라스틱 수지는 경량이면서도 깨질 우려가 적고, 유연성을 가져 모바일 기기의 경량화 및 유연화에 보다 적합하다. 대표적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아크릴레이트(PAR), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI) 등이 사용되고 있지만, 이들 플라스틱 수지를 이용한 기관의 경우 경도 및 내스크래칭성이 유리 소재에 비해 부족한 문제가 있다. 이에 따라 플라스틱 수지 기관에 수지 조성물을 코팅하여 하드 코팅

층을 형성함으로써 고경도 및 내마모성을 보완하고자 하는 방법들이 시도되고 있다.

- [0004] 일례로, 폴더블용 디스플레이 기체에 대한 하드 코팅용으로 주로 UV 경화가 가능한 아크릴레이트계 수지가 사용되고 있다. 그러나, 상기 아크릴레이트계 수지는 경화시 수축율이 높고, 그 결과 휨(cur1)이 심하게 발생하기 때문에 양면 코팅이나 얇은 코팅으로 진행되어야 한다.
- [0005] 또, 폴더블용 디스플레이 기체 대한 하드 코팅으로서, 단면 코팅을 할 경우 지지 기체와의 열 변형을 차이로 인해, 내열 내습 조건에서 휨 현상이 발생하였다. 이에 따라 기체의 양면에 하드코팅층을 형성하는 방법이 제안되었으나, 플렉시블 디스플레이에 적용하기에는 유연성이 충분하지 않은 문제점이 있었다.
- [0006] 또, 종래에 하드코팅에 내지문성을 부여하기 위해서 하드코팅층에 내지문성 부여를 위한 불소계 함유 화합물, 무기질 미립자, 전도성 미립자, 레벨링제 등의 첨가제를 하드코팅층에 첨가하는 방법을 제안하고 있다.
- [0007] 그러나, 내지문 부여를 위한 첨가제의 첨가로 인해, 하드 코팅층의 표면 경도 및 경화 밀도 저하, 코팅 품질의 불안정 등을 야기할 수 있으며 이는 제품의 내구성과 연관된다.
- [0008] 이에 따라, 우수한 유연성과 휨 특성을 유지하면서도 내지문성을 나타낼 수 있는 하드 코팅 재료와 광학 적층체의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

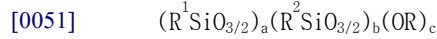
- [0009] 본 발명은 종래 대비 동등 이상의 유연성 및 휨특성을 나타내고, 우수한 내지문성 및 고경도 특성과 함께, 특히 접착력 및 내스크래치성이 향상되어, 강화 유리 커버 윈도우를 대체할 수 있는 광학 적층체를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 명세서에서는,
- [0011] 30 내지 100 μ m의 두께를 갖는 지지 기체층;
- [0012] 상기 지지 기체층의 양면에 각각 위치하고 60 내지 100 μ m의 두께를 갖는 하드 코팅층; 및
- [0013] 상기 하드 코팅층의 적어도 어느 한면에 위치하고 10nm 내지 5 μ m의 두께를 갖는 지문 방지층을 포함하고,
- [0014] 상기 지문 방지층은 바인더 수지; 및 에폭시기, (메타)아크릴옥시기, 메르캡토기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 유기 관능기를 갖는 유기 실란 화합물의 경화물을 포함하는, 광학 적층체를 제공한다.
- [0015] 또 본 명세서에서는, 상기 광학 적층체를 포함하는 편광판을 제공한다.
- [0016] 또, 본 명세서에서는 상기 광학 적층체를 포함하는, 디스플레이 장치를 제공한다.
- [0018] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 광학 적층체 및 그 제조방법, 그리고 이의 적용에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0019] 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리 범위내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.
- [0020] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

- [0023] 또한, 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(단위: g/mol)을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30 °C의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에서 광학 적층체는, 필름의 기재가 되는 투명 지지 기재층의 적어도 어느 한면 이상에 하드 코팅층이 형성된 하드 코팅 필름에서, 상기 하드 코팅층의 적어도 어느 한면에 지문 방지층을 1층 이상 포함하는 구조일 수 있다. 바람직한 일례로, 상기 하드 코팅층은 지지 기재층의 양면에 각각 위치할 수 있고 1층 이상 형성될 수 있다.
- [0026] 발명의 일 구현예에 따르면, 30 내지 100 μ m의 두께를 갖는 지지 기재층; 상기 지지 기재층의 양면에 각각 위치하고 60 내지 100 μ m의 두께를 갖는 하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층의 적어도 어느 한면에 위치하고 10nm 내지 5 μ m의 두께를 갖는 지문 방지층을 포함하고, 상기 지문 방지층은 바인더 수지; 및 에폭시, (메타)아크릴옥시, 메르캅토기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 유기 관능기를 갖는 유기 실란 화합물의 경화물을 포함하는, 광학 적층체가 제공될 수 있다.
- [0027] 구체적으로, 상기 광학 적층체는 하드 코팅 필름의 기재가 되는 층인 투명 기재층의 일면 이상에 하드 코팅층과, 상기 하드 코팅층 상의 적어도 어느 일면에 형성되며 하드 코팅층과의 접착력 증가 및 오염 방지 기능을 갖는 지문 방지층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 바람직하게, 상기 하드 코팅층은 투명 지지 기재층의 양면에 형성되는 것이 바람직할 수 있고, 상기 지문 방지층은 상기 지지 기재층의 상부 면에 형성된 상부 코팅층 상에 형성되는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 광학 적층체는 지지 기재층을 기준으로 그 상부 및 하부 코팅층에 특정 조성의 수지층을 포함하여, 우수한 경도 특성과 개선된 유연성 및 휨 특성을 부여한다. 또한, 본 발명은 이러한 구조에서 상기 상부 코팅층 상에, 지문 방지층(Anti-Finger layer)을 더 포함함으로써, 우수한 내지문성과 내마모성(내스크래치성)을 부여할 수 있다.
- [0030] 특히, 상기 지문 방지층은 내지문 특성을 갖는 고분자 수지를 포함한 코팅액을 이용하여 형성될 수 있는 바, 종래 지문 방지층을 형성하는 조성에 비해 상부 코팅층과의 부착성을 개선하고 우수한 내스크래치성을 부여할 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 지문 방지층은 바인더 수지 및 유기 실란 화합물을 포함한 조성물의 경화물을 포함할 수 있다.
- [0032] 또, 상기 지문 방지층은 종래 지문 방지층 조성과는 달리 하드코팅층과의 부착력을 증가시켜 진단응력에 의한 지문방지층의 전단 파괴 및 손실을 방지할 수 있다. 이러한 지문 방지층은 바인더와 함께 특정 유기 실란 화합물을 포함함으로써, 강화 유리 커버 윈도우로 적용하기 위한 광학 적층체의 접착력과 내스크래치성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0033] 상기 성분은 상부 코팅층과의 접착력이 뛰어나고 오염 방지 기능을 나타내어, 고강도를 유지함은 물론 상부 코팅층과의 부착성을 개선하고 우수한 내스크래치성을 부여할 수 있다.
- [0034] 상기 유기 실란 화합물은 실란 커플링제의 작용을 하는 작용기를 갖는 화합물로서, 1분자 중에 적어도 1개의 유기 관능기와, 적어도 1개의 가수분해성기를 갖고, 상기 가수분해성기가 규소 원자에 결합한 알콕시 등인 화합물을 들 수 있다.
- [0035] 바람직하게, 상기 유기 실란 화합물은 에폭시, (메타)아크릴옥시, 메르캅토기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 유기 관능기를 갖는 유기 실란 화합물을 사용할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 유기 실란 화합물은 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란, 3-글리실옥시프로필 트리메톡시실란, 3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란, 3-글리실옥시프로필 트리에톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리에톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시 실란, 3-아미노프로필 트리에톡시 실란, 3-우레이도 프로필트리메톡시 실란, 및 3-우레이도 프로필트리알콕시 실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

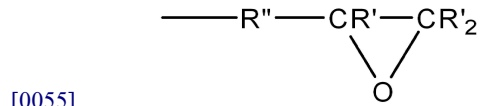
- [0036] 상기 유기 실란 화합물은 상기 바인더 수지 및 유기 실란 화합물을 포함한 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5.0중량%를 포함할 수 있다. 상기 유기 실란 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만이면 밀도 저하로 접착력이 낮아져 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 5.0 중량% 이상이면 코팅성이 저하되는 문제가 있다.
- [0037] 상기 바인더 수지는 퍼플루오로 폴리에테르 화합물 및 플루오로 변성 실리콘 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 예를 들면, 상기 바인더는 퍼플루오로 메타폴리아크릴레이트 및 퍼플루오로폴리에틸렌 변성 실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0038] 또, 상기 지문 방지층을 형성하기 위해, 상술한 바인더 수지 및 유기 실란 화합물 외에, 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매의 종류가 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게 트리플루오로톨루엔, 염화불화탄소, 하이드로플루오로카본 및 탄소수 2 내지 20의 알콕시플루오로알케인으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 또, 용매 함량은 상기 바인더 수지 및 유기 실란 화합물을 포함한 조성물의 잔량으로 포함될 수 있다.
- [0039] 상기 지문 방지층을 형성하는 방법은 상술한 성분들을 혼합 후, 일반적인 열경화 또는 광경화를 통해 형성할 수 있고, 경화 방법이 크게 제한되지는 않는다. 또, 상기 지문 방지층은 상부 코팅층 위에 상기 두께 범위 내에서 적어도 1층 이상 포함하는 구조를 포함할 수 있다.
- [0040] 보다 구체적으로, 도면을 참고하여 설명한다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체를 간략히 도시한 것이다.
- [0042] 발명의 바람직한 일 구현예에 따라, 상기 하드 코팅층은 지지 기재층의 상부 및 하부에 위치할 수 있다 (이하, 상부 코팅층 및 하부 코팅층). 또, 지문 방지층은 상기 상부 코팅층의 위에 형성될 수 있다.
- [0043] 따라서, 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 광학 적층체는 지지 기재층(10)과, 상기 지지 기재층 위에 상부 코팅층(20)이 위치하고, 상기 지지 기재층의 하부에 하부 코팅층(22)이 위치하고, 상기 상부 코팅층 위에 지문 방지층(30)이 위치할 수 있다.
- [0044] 이러한 상기 광학 적층체에서, 지지 기재층(10)의 상부 및 하부에 위치하는, 상기 상부 코팅층(20) 및 하부 코팅층(30)은 상술한 화학식 1의 에폭시폴리실록산; 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 탄성 중합체; 및 상기 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 작용기를 1 이상 포함하는 반응성 모노머의 경화물;을 포함한다. 이때 상기 경화물은 광경화물 또는 열경화물일 수 있다.
- [0045] 따라서, 발명의 일 구현예에 따르면, 30 내지 80 μ m의 두께를 갖는 지지 기재층; 상기 지지 기재층의 위에 위치하고 80 내지 100 μ m의 두께를 갖는 상부 코팅층; 및 상기 지지 기재층의 아래에 위치하고 80 내지 100 μ m의 두께를 갖는 하부 코팅층;을 포함하며, 상기 상부 코팅층 및 하부 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산; 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 탄성 중합체; 및 상기 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 작용기를 1 이상 포함하는 반응성 모노머의 경화물;을 포함하고, 상기 상부 코팅층의 위에 위치하고 10nm 내지 5 μ m의 두께를 갖는 상술한 구성의 지문 방지층을 포함하는 광학 적층체가 제공될 수 있다:
- [0046] 즉, 우수한 경도 특성을 나타내는 에폭시폴리실록산을 포함하는 상부 및 하부 코팅층을 지지 기재층의 위 및 아래에 각각 포함하되, 광학 적층체 적용 기재와 접하게 되는 상부 및 하부 코팅층이 상기 에폭시폴리실록산의 경화시 수축을 최소화할 수 있도록 탄성 중합체를 최적 함량비로 더 포함함으로써, 우수한 표면 경도 특성을 나타내면서도, 휨 특성 및 굴곡성이 크게 개선될 수 있다. 또한, 본 발명의 상부 및 하부 코팅층은 상기 에폭시 실란과 가교 가능한 관능기를 1이상 포함하는 반응성 모노머를 포함하여, 가공성과 코팅 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [0047] 특히, 본 발명의 광학 적층체는 상부 코팅층과의 접착력 증가 및 오염 방지 기능성을 갖는 상술한 유기실란을 포함한 코팅층을 지문 방지층으로 포함시켜, 디스플레이 강화유리 커버 윈도우를 대체할 수 있는 고경도, 내지문성, 내마모성 등의 고기능성 효과를 모두 나타낼 수 있다.
- [0048] 이에 따라 상기 광학 적층체는 다양한 플렉서블 또는 폴더블 소자의 전면부, 표시부 소재로 유용하게 사용할 수 있다. 일례를 들면, 상기 광학 적층체는 플렉서블 또는 폴더블 디스플레이 소자에서 강화유리 커버 윈도우로 사용할 수 있다.
- [0049] 한편, 상기 하드 코팅층은 하기 화학식 1의 에폭시폴리실록산을 포함할 수 있다.
- [0050] [화학식 1]



[0052] 상기 화학식 1에서,

[0053] R^1 은 하기 화학식 2로 표시되는 글리시딜기이고,

[0054] [화학식 2]



[0056] 상기 화학식 2에서,

[0057] R' 은 각각 독립적으로, 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아크릴기, 메타크릴기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0058] R'' 는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이며,

[0059] R^2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 에폭시기, 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되고,

[0060] R 은 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

[0061] $0 < a < 1$, $0 \leq b < 1$ 및 $0 < c < 1$ 이다.

[0062] 상기 화학식 1로 표시되는 에폭시폴리실록산은, T3단위체로서 ($R^1SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위를 포함한다.

[0063] 상기 ($R^1SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 구성 단위에 있어서, R^1 은 상기 화학식 2로 표시되는 작용기로서, R' 이 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 아크릴기, 메타크릴기, 아세틸기, 포르밀기, 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택되고, R'' 는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 또는 이소부틸렌기와 같은 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지상 알킬렌기일 수 있다. 보다 구체적으로는 R' 이 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 메틸기 또는 에틸기이고, R'' 는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 알킬렌기일 수 있다. 경화물의 표면 경도 및 경화성이 개선 효과를 고려할 때, 상기 R' 이 각각 수소원자이고 R'' 가 메틸렌기인 글리시딜기가 보다 바람직할 수 있다.

[0064] 또, 상기 에폭시폴리실록산은, 상술한 ($R^1SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위와 함께 T3 단위체로서 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위를 더 포함할 수 있다. 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위는 에폭시폴리실록산의 경화 밀도를 높여 하드 코팅층의 표면 경도 특성을 향상시킬 수 있다.

[0065] 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 구성 단위에 있어서, R^2 는 구체적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 에폭시기, 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0066] 또, 상기 R^2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 할로젠기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 카르복실기, 나이트로기, 술폰닐기, 우레탄기, 에폭시기, 옥세탄기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로는 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 알릴기, 에폭시기 및 옥세탄기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

- [0067] 이 중에서도 에폭시폴리실록산의 경화 밀도를 더욱 높여 하드 코팅층의 표면 경도 특성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서, 상기 R^2 는 보다 구체적으로 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 알릴기, 에폭시기 및 옥세탄기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6의 알킬기이거나, 또는 에폭시기일 수 있다.
- [0068] 한편, 상기 에폭시기는, 옥시란 고리를 포함하는 작용기로서, 지환족 에폭시기, 지방족 에폭시기, 및 방향족 에폭시기를 포함하되, 상기 화학식 2에서 정의한 글리시딜기를 제외한다.
- [0069] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 (OR)의 구성 단위를 포함할 수 있다. 상기 구성 단위를 포함함으로써 우수한 경도 특성을 유지하면서도 유연성을 향상시킬 수 있다. 상기 R은 구체적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 수소원자이거나, 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지형 알킬기일 수 있다.
- [0070] 상기한 구성 단위들을 포함하는 에폭시폴리실록산은, 각 구성단위의 실록산 단량체, 구체적으로는 에폭시알킬기를 갖는 알콕시실란 단독, 또는 에폭시알킬기를 갖는 알콕시실란과 이종의 알콕시실란 간의 가수분해 및 축합반응에 의해 제조될 수 있는데, 이때 상기 알콕시실란의 함량비 제어를 통해 각 구성단위의 몰비를 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서, a, b, 및 c는 각각 상기 에폭시폴리실록산을 구성하는 ($R^1SiO_{3/2}$) 단위, ($R^2SiO_{3/2}$) 단위, 및 (OR) 단위의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < a < 1$, $0 \leq b < 1$ 및 $0 < c < 1$ 일 수 있다.
- [0071] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 상기한 구성단위 각각의 함량 범위를 충족하는 조건 하에서, ($R^1SiO_{3/2}$)의 구성 단위를, 에폭시폴리실록산을 구성하는 T단위체 총 량, 즉 100몰%에 대해 70 몰% 이상, 보다 구체적으로는 70 몰% 이상 100몰% 이하로 포함함으로써, 하드 코팅막 형성시 경화 밀도가 증가되고, 그 결과 광학 적층체가 현저히 개선된 표면 경도를 나타낼 수 있다(몰비로 표현시, $0.7 \leq a / (a + b) \leq 1$). 상기 에폭시폴리실록산 내 ($R^1SiO_{3/2}$) 구성 단위의 몰 함량이 70몰% 미만이면 경화 밀도의 저하로 상부 및 하부 코팅층이 충분한 표면 경도를 나타내기 어렵다. 보다 더 구체적으로는 ($R^1SiO_{3/2}$)의 구성 단위를, T단위체 총 량, 즉 100몰%에 대해 70몰% 이상 85몰% 미만, 혹은 85몰% 이상 100몰% 이하로 포함할 수 있다.
- [0072] 또, 상기 에폭시폴리실록산이 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 구성 단위를 더 포함하는 경우, b에 해당하는 몰비($0 < b < 1$)로 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 $0 < b < 0.5$ 혹은 $0.01 \leq b \leq 0.5$, 보다 더 구체적으로는 $0.1 \leq b \leq 0.3$ 를 충족하도록 하는 몰비로 ($R^2SiO_{3/2}$)의 구성 단위를 더 포함할 수 있다. 상기한 함량 범위로 ($R^2SiO_{3/2}$)의 구성 단위를 포함할 경우, 에폭시폴리실록산의 경화 밀도를 높여 하드 코팅층의 표면 경도 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0073] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 상기 (OR) 단위를 상술한 c의 범위($0 < c < 1$)로 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 $0 < c < 0.5$, 보다 더 구체적으로는 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 혹은 $0.01 \leq c \leq 0.05$ 를 충족하도록 하는 몰비로 (OR) 단위를 더 포함할 수 있다. 상기한 함량 범위로 (OR) 단위를 포함할 경우, 우수한 경도 특성을 유지하면서도 유연성을 향상시킬 수 있다.
- [0074] 또 상기한 함량 범위를 충족하는 조건 하에서, 상기 에폭시폴리실록산 내 포함되는 각 구성단위의 몰비의 총합 ($a+b+c$)은 1이다.
- [0075] 한편, 상기 에폭시폴리실록산을 구성하는 각 구성 단위의 함량은 1H -NMR 또는 ^{29}Si -NMR 스펙트럼 측정에 의해 구할 수 있다.
- [0076] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 에폭시기 당량(Epoxy Equivalent Weight, g/eq)이 3.0 내지 6.3g/eq일 수 있다. 에폭시기 당량이 상기 범위 내인 경우 중합시 치밀한 가교를 이루어 보다 우수한 경도 특성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 에폭시폴리실록산은 에폭시기 당량이 4 내지 6g/eq일 수 있다. 상기 에폭시 당량은 에폭시폴리실록산의 분자량을 에폭시의 수로 나눈 값으로, 화학적 적정법으로 분석할 수 있다.
- [0077] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 제조시 반응온도, 촉매의 양, 종류 용매 등을 이용한 반응 속도 조절을 통해 중량 평균 분자량, 분자량 분포 등이 조절될 수 있는데, 본 발명에서 사용가능한 에폭시폴리실록산은 1,000 내지 50,000g/mol의 중량평균 분자량을 갖는 것일 수 있다. 상기한 범위의 중량평균 분자량을 가짐으로써 보다 우수

한 정도 특성을 나타낼 수 있다. 만약 중량평균 분자량이 1,000g/mol 미만이면, 경도가 구현되지 않고 오히려 연성이 발현될 우려가 있고, 또 50,000g/mol을 초과하면 고경도를 나타내지만, 필름 가공성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로는 1,200 내지 15,000 g/mol일 수 있다.

[0078] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 상기한 Mw와 더불어 수평균 분자량(Mn)이 1,000 내지 10,000g/mol, 보다 구체적으로는 1,000 내지 8,000g/mol인 것일 수 있다. 상기한 수평균 분자량 조건을 충족하는 경우, 하드 코팅층 형성용 수지 조성물내 다른 성분들과의 상용성이 증가되고, 경화물의 표면 경도가 향상되어, 경화물의 내열성 및 내마모성이 더욱 향상될 수 있다.

[0079] 또, 상기 에폭시폴리실록산은 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0 내지 3.0, 보다 구체적으로는 1.1 내지 2.5인 것일 수 있다. 상기한 범위 내의 분자량 분포를 가질 경우, 표면 경도 개선 효과가 보다 우수하고, 또 에폭시폴리실록산이 액상으로 존재하여 취급이 용이하다.

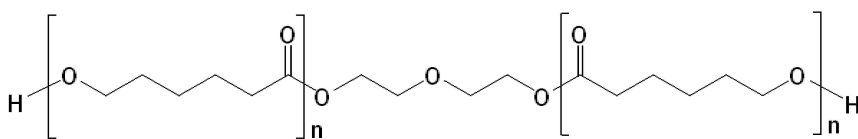
[0080] 상기 에폭시폴리실록산의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산 값이다.

[0081] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체에서, 상기 하드 코팅층은 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 탄성 중합체를 더 포함할 수 있다. 이러한 경우, 상술한 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 함께 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 더 포함할 수 있으나, 그 비율이 크게 제한되지는 않는다.

[0082] 상기 탄성 중합체는 광학 적층체가 적용되는 기재와 대면하는 상부 코팅층 및 하부 코팅층에 포함됨으로써, 하부 코팅층에 높은 toughness를 통한 stress 저항 특성을 부여하여 경화시 수축을 최소화할 수 있고, 그 결과 휨 특성을 개선하고, 동시에 굴곡성 등의 유연성을 개선시킬 수 있다. 그러나 만약 탄성 중합체가 과량으로 투입될 경우, 구체적으로 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체의 총 합계 량에 대해 40중량%를 초과할 경우 휨 특성이 크게 저하될 우려가 있다. 또, 만약 탄성 중합체가 지나치게 소량으로 투입될 경우, 구체적으로 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체의 총 합계량에 대해 5중량% 미만일 경우 탄성 중합체 포함에 따른 개선 효과를 충분히 얻지 못하고, 휨 특성 및 굴곡성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로는, 상기 탄성 중합체의 함량비 제어에 따른 휨 특성 및 굴곡성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 탄성 중합체는, 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과 탄성 중합체가 92:8 내지 65:35의 중량비, 보다 더 구체적으로는 90:10 내지 65:35의 중량비를 충족하도록 하는 양으로 포함될 수 있다.

[0083] 상기 탄성 중합체로는 탄소수 1 내지 20의 알칸디올, 폴리올레핀폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리에테르폴리올 또는 폴리카보네이트폴리올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이들 탄성 중합체는 고무 등 통상의 탄성 중합체들과 비교하여 자외선 조사에 의해 가교 중합될 수 있으며, 또 다른 물성의 저하 없이 고경도와 유연성을 구현할 수 있다. 이 중에서도 상기 탄성 중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리카프로락톤디올일 수 있다:

[0084] [화학식 3]



[0085] 상기 화학식 3에서 n은 1 이상의 정수이며, 보다 구체적으로는 1 내지 20이다. 또 상기 n은 폴리카프로락톤디올의 중량평균 분자량으로부터 계산될 수도 있다.

[0087] 상기 폴리카프로락톤디올은 반복단위 안에 에스테르기와 에테르기가 동시에 포함되어 반복됨으로써, 상기 화학식 1의 에폭시폴리실록산과의 조합 사용시 유연성과 경도, 내충격성 면에서 보다 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0088] 또, 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체에서, 상기 하드 코팅층은 반응성 모노머를 더 포함할 수 있다.

[0089] 상기 반응성 모노머는 전술한 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 관능기를 1 이상 포함함으로써, 상기 에폭시폴리실록산의 점도를 낮추어 가공성을 용이하게 하고, 코팅 접착력을 향상시키는 역할을 한다.

[0090] 구체적으로, 상기 반응성 모노머로는 에폭시폴리실록산과 가교 가능한 관능기로서 지환족 에폭시기, 글리시딜기 또는 옥세탄기를 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수

있다.

- [0091] 상기 지환족 에폭시기를 포함하는 화합물로는, 4-비닐시클로헥센 디옥사이드, 시클로헥센 비닐 모노옥사이드, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸 3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-1,3-디옥솔레인, 리모넨 디옥사이드, 비닐사이클로헥센 디옥사이드, 또는 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 글리시딜기를 포함하는 화합물로는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, p-부틸 페놀 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 디글리시딜 에테르, 부탄디올 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글라이콜 디글리시딜 에테르 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 옥세탄기를 포함하는 화합물로는, 3-메틸옥세탄, 2-메틸옥세탄, 3-옥세탄올, 2-메틸렌옥세탄, 3-메틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3,3-옥세탄디메탄싸이올, 2-에틸헥실옥세탄, 4-(3-메틸옥세탄-3-일)벤조나이트릴, N-(2,2-디메틸프로필)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, N-(1,2-디메틸부틸)-3-메틸-3-옥세탄메탄아민, 자일렌 비스 옥세탄, 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸옥세탄, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸 메타크릴레이트, 또는 4-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]부탄-1-올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0092] 상기 반응성 모노머가 더 포함될 경우, 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 5 내지 30중량부로 포함될 수 있다. 반응성 모노머의 함량이 5중량부 미만이면 반응성 모노머 포함에 따른 개선 효과가 미미하고, 30중량부를 초과할 경우 과량의 반응성 모노머로 인해 상기 에폭시폴리실록산의 점도가 지나치게 낮아져 가공성이 오히려 저하될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 반응성 모노머는 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 7 내지 15중량부, 보다 더 구체적으로는 9 내지 12중량부로 포함될 수 있다.
- [0093] 또, 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체에서, 상기 지지 기재층의 상부 및 하부에 형성되는 하드 코팅층 중 적어도 하나는, 표면 경도 개선을 위해 아크릴레이트계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 아크릴레이트계 화합물로는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 노닐페놀에톡시레이트 모노아크릴레이트, β-카르복시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 테트라하이드로피루릴 아크릴레이트, 테트라하이드로피루릴 메타크릴레이트, 4-부틸사이클로헥실 아크릴레이트, 디사이클로펜테닐 아크릴레이트, 디사이클로펜테닐 옥시에틸 아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시레이트드 모노아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리페닐글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디포로펜글리콜 디아크릴레이트, 에톡시레이트드 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라아크릴레이트, 에톡시레이트드 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 펜타크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 알콜시레이트드 테트라아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라메타크릴레이트, 또는 펜타에리쓰리톨테트라아크릴레이트 등과 같은 다관능성 아크릴레이트계 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0095] 이외에도, 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 또는 에폭시아크릴레이트 등과 같은 아크릴레이트계 올리고머를 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0096] 상기한 아크릴레이트계 화합물 들 중에서도 상술한 에폭시폴리실록산과의 조합 사용시 표면 경도 개선 효과의 현저함을 고려할 때 우레탄아크릴레이트 올리고머가 보다 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 우레탄아크릴레이트 올리고머는 관능기 수가 6 내지 9개일 수 있다. 관능기가 6개 미만이면 경도 개선 효과가 미미할 수 있고, 9개 초과이면 경도는 우수하나 점도가 상승할 수 있다. 또, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 당해 분야에서 사용되는 것을 제한없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 분자내 1개 이상의 이

소시아네이트기를 갖는 화합물과 분자내 히드록시기를 1개 이상 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜 제조된 것이 사용될 수 있다.

- [0098] 상기 아크릴레이트계 화합물이 더 포함될 경우, 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 0.1 내지 20중량부로 포함될 수 있다. 반응성 모노머의 함량이 0.1중량부 미만이면 아크릴레이트계 화합물 포함에 따른 개선 효과가 미미하고, 20중량부를 초과할 경우 과량의 아크릴레이트계 화합물로 인해 표면 경도 개선 효과가 오히려 저해될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 아크릴레이트계 화합물은 상기 에폭시폴리실록산 100중량부에 대하여 1 내지 15중량부, 보다 더 구체적으로는 5 내지 15중량부로 포함될 수 있다.
- [0099] 상기한 성분들과 함께 하드 코팅층은 독립적으로 산화방지제, 계면활성제, 황변 방지제, 무기충전제, 활제, 코팅조제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 1종 이상 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제들에 대해서는 이하 제조방법에서 보다 상세히 설명한다.
- [0100] 한편, 일반적으로 하드 코팅층의 두께가 두꺼울수록 강도가 증가하지만, 두께가 지나치게 두꺼울 경우 폴딩시 깨지기 쉽다. 또 두께가 너무 얇을 경우 폴딩성이 확보되더라도 강도가 불량할 수 있다. 이에 따라 발명의 일 구현예에 따라, 상기 지지 기재층의 양면에 형성되는 하드 코팅층은 60 μ m 내지 100 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또, 상기한 두께 범위 내에서 상부 코팅층과 하부 코팅층의 두께비가 1: 1 내지 1:1.5, 보다 구체적으로는 1:1 내지 1:1.3인 것이 보다 바람직할 수 있다. 각각의 코팅층의 두께가 60 μ m 미만이면, 강도 특성이 저하될 우려가 있고, 또 100 μ m를 초과하면 유연성이 저하될 우려가 있다. 또, 상부 코팅층의 두께에 비해 하부 코팅층의 두께가 지나치게 두꺼울 경우 curl balance와 두께 대비 높은 경도의 효과가 저하될 우려가 있고, 또 하부 코팅층에 비해 상부 코팅층의 두께가 지나치게 두꺼울 경우 curl balance 및 유연성이 저하될 우려가 있다.
- [0101] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체는 상기 상부 코팅층(20) 위에 지문 방지층(30)을 포함하는 경우, 일 구현예에 따라 상기 지문 방지층은 상기 상부 코팅층의 위에 위치하고 10nm 내지 5 μ m 혹은 10nm 내지 5 μ m 혹은 10nm 내지 1 μ m의 두께를 갖도록 형성할 수 있다.
- [0102] 이때, 상기 지문 방지층의 두께가 10nm 이하이면 표면 개질도가 저하되어 수접촉각 저하 및 내구성이 약해지는 문제가 있고, 5 μ m 이상이면 지문방지층의 열수축 및 막 두께에 의한 스트레스 상승으로 폴딩 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [0103] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체에서의 지지 기재층은 상기 상부 코팅층과 하부 코팅층 사이에 위치한다.
- [0104] 상기 지지 기재층은 투명성 플라스틱 수지를 포함할 수 있다. 상기 플라스틱 수지의 구체적인 예로는 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리에테르술폰계 수지 또는 술폰계 수지 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0105] 보다 구체적으로는 상기 지지 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 사이클릭 올레핀 공중합체(cyclic olefin copolymer, COC), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAC), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon, PEEK), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI), 폴리이미드(polyimide, PI), 및 트리아세틸셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0106] 또, 상기 지지 기재층은 단층일 수도 있고, 또는 서로 같거나 또는 다른 물질로 이루어진 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 일례로, 상기 지지 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 다층 구조체, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)/폴리카보네이트(PC)의 공압출로 형성한 다층 구조체, 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 폴리카보네이트(PC)의 공중합체(copolymer)를 포함하는 단일층 구조체 일 수 있다.
- [0107] 또, 상기 지지 기재층은 필요에 따라 플라즈마 표면 처리된 것일 수 있으며, 그 방법은 특별히 제한되지 않고 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0108] 또, 상기 지지 기재층은 그 두께가 지나치게 두껍거나 얇으면 표면 경도, 내충격성 저하 또는 폴딩 특성의 문제가 있는 바, 그 범위를 적절히 설정하는 것이 바람직할 수 있다. 일례들 들면, 상기 지지 기재층은 30 내지 100 μ m, 보다 구체적으로는 50 내지 80 μ m의 두께를 가질 수 있다.

- [0110] 상기한 구조 및 구성을 갖는 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체는, 상부 코팅층 형성용 제1 수지 조성물을 지지 기재층의 일면에 도포한 후 경화하여 상부 코팅층을 형성하고, 상기 상부 코팅층이 형성되지 않은 지지 기재층의 일면에 하부 코팅층 형성용 제2수지 조성물을 도포한 후 경화하여 하부 코팅층을 형성하고, 지문 방지층 형성용 제3 수지 조성물을 상기 코팅층 위에 도포한 후 경화하여 지문 방지층을 형성하는 방법으로, 제조될 수 있다. 이때 상부 코팅층과 하부 코팅층의 형성 순서는 변경될 수 있다. 또 다른 방법으로 지지 기재층의 양면에 상기 제1 및 제2 수지 조성물을 각각 도포한 후 경화시킴으로써 제조될 수도 있다. 이때 상부 및 하부 코팅층이 형성 순서는 특별히 한정되지 않으며, 공정 용이성 등을 고려하여 적절히 변경될 수 있다.
- [0111] 상기 상부 코팅층 형성용 제1 수지 조성물은, 상기 에폭시폴리실록산과 함께 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함한다. 또 상기 하부 코팅층 형성용 제2수지 조성물도, 상기 에폭시폴리실록산과 함께 탄성 중합체를 95:5 내지 60:40의 중량비로 포함한다. 이때 상기 에폭시폴리실록산 및 탄성 중합체는 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [0112] 또, 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 상술한 반응성 모노머 및 아크릴레이트계 화합물 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0113] 또, 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 각각 독립적으로 상술한 에폭시폴리실록산 100 중량부에 대하여 개시제를 0.1 내지 10 중량부로 포함할 수 있다. 상기 개시제 함량이 0.1 중량부 미만이면 표면 경화만 일어나거나 에폭시 경화가 충분히 일어나지 않아 낮은 경도가 나올 수 있다. 또 개시제 함량이 10 중량부를 초과하면 빠른 경화속도로 인하여 하드코팅층의 크랙과 박리를 유발할 수 있다. 보다 구체적으로는 0.5 내지 5 중량부 혹은 1 내지 4 중량부로 포함할 수 있다.
- [0114] 상기 개시제는 이 분야에 잘 알려진 광중합 또는 열중합 개시제 일 수 있으며, 그 종류가 크게 제한되지는 않는다. 예를 들어, 광중합 개시제는 아릴 설포니움 헥사플로로안티모네이트염, 아릴 설포니움 헥사플로로포스페이트염, 다이페닐다이오도니움 헥사플로로포스페이트염, 다이페닐다이오도니움 헥사안티모니움염, 디토틸리오도니움 헥사플로로포스페이트염 및 9-(4-하이드록시에톡시페닐)시안스레니움 헥사플로로포스페이트염으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 열중합 개시제는 3-메틸-2-부테닐테트라메틸렌설포니움 헥사플로로안티모네이트염, 이터븀 트리플로로메텐설포네이트염, 사마륨 트리플로로메텐설포네이트염, 에르븀 트리플로로메텐설포네이트염, 디스프로슘 트리플로로메텐설포네이트염, 란타넘 트리플로로메텐설포네이트염, 테트라부틸포스포니움 메텐설포네이트염, 에틸트리페닐포스포니움 브로마이드염, 벤질다이메틸아민, 다이메틸아미노메틸페놀, 트리에탄올아민, N-n-부틸이미다졸 및 2-에틸-4-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0115] 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 공정상 문제가 없을 경우 무용제(solvent-free)로 사용 가능하지만, 선택적으로 코팅시 조성물의 점도 및 유동성을 조절하고 지지 기재에 대한 조성물의 도포성을 높이기 위하여 선택적으로 유기 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0116] 상기 제1 및 제2 수지 조성물 중에 유기 용매가 더 포함될 경우, 상기 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올과 같은 알코올계 용매; 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 알콕시알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸프로필케톤, 사이클로헥사논과 같은 케톤계 용매; 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸글리콜모노에틸에테르, 디에틸글리콜모노프로필에테르, 디에틸글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은 에테르계 용매; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 아세테이트 계 용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0117] 또, 상기 제1 및 제2 수지 조성물은 상술한 성분들 이외에, 앞서 설명한 바와 같은 표면 경도 개선을 위한 아크릴레이트계 화합물을 더 포함할 수 있으며, 또 산화방지제, 계면활성제, 황변 방지제, 무기충진제, 활제, 코팅조제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 1종 이상 더 포함할 수 있다. 또한 그 함량은 본 발명의 하드코팅 필름의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로, 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어 상기 에폭시폴리실록산 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함할 수 있다.

- [0118] 일례로, 상기 산화방지제는 중합 개시제로부터 기인하는 산화 반응을 억제하기 위한 것으로, 페놀릭계, 포스페이트계, 아미닉계, 티오에스테르계 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제일 수 있다. 이때 상기 계면활성제는 상기 가교 공중합체 내에 분산 또는 가교되어 있는 형태로 포함될 수 있다. 또, 상기 황변 방지제로는 벤조페논계 화합물 또는 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기와 같은 상부 및 하부 코팅층 형성용 수지 조성물의 지지 기재층에 대한 도포 공정은, 다이코터, 에어 나이프, 리버스 롤, 스프레이, 블레이드, 캐스팅, 그라비아, 스핀코팅, 또는 바코팅 등의 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 또한, 지문 방지층 형성을 위한 도포 공정도 크게 제한되지는 않으며, 상기 방법에서 적절히 선택하여 수행될 수 있다.
- [0120] 또 상기 도포 공정은 경화 후 각각의 코팅층의 두께가 상술한 두께 범위 및 조건을 충족하도록 상기 제1 및 제2 수지 조성물의 도포가 1회 또는 1회 이상 수행될 수 있다.
- [0121] 또, 각각의 수지 조성물 도포 후에는 경화를 위한 공정이 수행될 수 있으며, 상기 경화는 통상의 방법에 따른 열 경화 또는 광 경화로 진행될 수 있다.
- [0122] 상기 열 경화 및 광 경화를 위한 열처리 또는 광 조사 조건은 개시제의 종류에 따라 과장 영역 및 광량, 또는 열처리 온도 등의 조절을 통해 적절히 제어될 수 있다.
- [0123] 상기와 같은 방법에 따라 제조된, 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체는 지지 기재층의 상부 및 하부에, 경도 특성이 우수한 에폭시폴리실록산와, 경화시 수축을 최소화하여 휨 특성을 개선하고 동시에 굴곡성 및 유연성을 향상시킬 수 있는 탄성 중합체와, 접착성을 개선할 수 있는 상술한 반응성 모노머를 포함하는 하드 코팅층을 각각 형성함으로써, 우수한 표면 경도 및 강도 특성을 유지하면서도 유연성이 현저히 개선되어 휨 변형이 매우 적은 효과를 제공할 수 있다. 이와 더불어, 본 발명의 광학 적층체는 상기 상부의 하드 코팅층 위에, 지문 방지층을 포함함으로써, 우수한 내지문성과 개선된 내마모성을 나타낼 수 있으며 투명성을 갖는다.
- [0125] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 광학 적층체를 포함하는 편광판이 제공될 수 있다.
- [0126] 상기 편광판은 상기 광학 적층체를 편광자 보호 필름이나 커버 윈도우로 포함할 수 있다.
- [0127] 상기 구현예의 편광판은 편광자를 포함한다. 상기 편광자는 당해 기술분야에 잘 알려진 편광자, 예를 들면 요오드 또는 이색성 염료를 포함하는 폴리비닐알콜(PVA)로 이루어진 필름을 사용할 수 있다. 이때, 상기 편광자는 폴리비닐알코올 필름에 요오드 또는 이색성 염료를 염착시키고 연신하여 제조될 수 있으나, 이의 제조방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [0128] 한편, 상기 편광자가 폴리비닐알코올 필름인 경우, 폴리비닐알코올 필름은 폴리비닐알코올 수지 또는 그 유도체를 포함하는 것이면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다. 이때, 상기 폴리비닐알코올 수지의 유도체로는, 이에 한정되는 것은 아니나, 폴리비닐포르말 수지, 폴리비닐아세탈 수지 등을 들 수 있다. 또는, 상기 폴리비닐알코올 필름은 당해 기술분야에 있어서 편광자 제조에 일반적으로 사용되는 시판되는 폴리비닐알코올 필름, 예를 들어, 구라레 사의 P30, PE30, PE60, 일본합성사의 M3000, M6000 등을 사용할 수 있다.
- [0129] 한편, 상기 폴리비닐알코올 필름은, 이로써 한정되는 것은 아니나, 중합도가 1000 내지 10000 또는 1500 내지 5000일 수 있다. 중합도가 상기 범위를 만족할 때, 분자 움직임이 자유롭고, 요오드 또는 이색성 염료 등과 유연하게 혼합될 수 있다. 또한, 상기 편광자가 두께는 40 μm 이하, 30 μm 이하, 20 μm 이하, 1 내지 20 μm , 또는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 이 경우, 상기 편광자를 포함하는 편광판이나 화상 표시 장치 등의 디바이스의 박형 경량화가 가능하다.
- [0130] 상기 편광판은 상기 편광자와 상기 광학 적층체의 고분자 기재 사이에 위치하고 0.1 μm 내지 5 μm 의 두께를 갖는 접착층;을 더 포함할 수 있다.
- [0131] 상기 접착층에는 상기 접착제로는 당해 기술 분야에서 사용되는 다양한 편광판용 접착제들, 예를 들면, 폴리비닐알코올계 접착제, 폴리우레탄계 접착제, 아크릴계 접착제, 양이온계 또는 라디칼계 접착제 등이 제한 없이 사용될 수 있다.

- [0133] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 광학 적층체 또는 편광판을 포함하는 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.
- [0134] 상기 디스플레이 장치의 구체적인 예가 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 액정표시장치 (Liquid Crystal Display)], 플라즈마 디스플레이 장치, 유기발광 다이오드 장치(Organic Light Emitting Diodes) 등의 장치일 수 있으며, 또한 플렉서블 디스플레이 일 수 있다.
- [0135] 하나의 일 예로, 상기 디스플레이 장치는 서로 대향하는 1쌍의 편광판; 상기 1쌍의 편광판 사이에 순차적으로 적층된 박막트랜지스터, 컬러필터 및 액정셀; 및 백라이트 유닛을 포함하는 액정디스플레이 장치일 수 있다.
- [0136] 상기 디스플레이 장치에서 상기 광학 적층체 또는 편광판은 디스플레이 패널의 관측자측 또는 백라이트측의 최외각 표면에 구비될 수 있다.
- [0137] 또한, 다른 일 예로, 상기 디스플레이 장치는 표시 패널; 및 상기 표시 패널의 적어도 일면에 위치하는 상기 편광판을 포함할 수 있다.
- [0138] 상기 디스플레이 장치는 액정 패널 및 상기 액정 패널의 양면에 각각 구비된 광학 적층체를 포함하는 액정 표시 장치일 수 있으며, 이때, 상기 편광판 중 적어도 하나가 전술한 본 명세서의 일 실시상태에 따른 편광판을 포함하는 편광판일 수 있다.
- [0139] 이때, 상기 액정 표시 장치에 포함되는 액정 패널의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, TN(twisted nematic)형, STN(super twisted nematic)형, F(ferroelectric)형 또는 PD(polymer dispersed)형과 같은 수동 행렬 방식의 패널; 2단자형(two terminal) 또는 3단자형(three terminal)과 같은 능동행렬 방식의 패널; 횡전계형 (IPS; In Plane Switching) 패널 및 수직배향형(VA; Vertical Alignment) 패널 등의 공지의 패널이 모두 적용될 수 있다.

발명의 효과

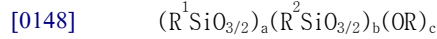
- [0140] 본 발명에 따른 광학 적층체는 기재 및 하드코팅층 외에 유기 작용성 실란 화합물을 포함한 지문 방지층을 소정의 두께로 추가로 포함함으로써, 우수한 내지문성 및 경도 특성을 나타내고 접착력 상승을 통해 내스크래치성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 광학 적층체는 지문 방지층과 하드코팅층의 접착에 의해, 전단 응력이 증가됨으로써, 개선된 내마모성을 나타내며, 동시에 우수한 유연성 및 휨특성을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 광학 적층체는 기존 강화 유리 커버 윈도우를 대체할 수 있는 바, 플렉서블 또는 폴더블 디스플레이 기기에 특히 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0141] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 광학 적층체를 간략히 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0142] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0144] 이하 제조예에서 사용한 각각의 화합물은 하기와 같다:
- [0145] (a) 에폭시폴리실록산:
- [0146] 하기 방법에 따라 제조한 에폭시폴리실록산(1)을 사용하였다.
- [0147] 1000mL 3-neck 플라스크에 실란 모노머로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(KBM-403, Shinetsu社), 물 및 톨루엔을 넣고 교반하였다. (KBM-403:물=1mol:0.2mol). 결과의 혼합 용액에 염기성 촉매(TMAH)를 상기 실란 모노머 100중량부에 대해서 1중량부로 첨가하고 100℃에서 반응시켜 글리시독시프로필 변성 실리콘(glycidoxypropyl modified silicone, 이하 GP) 100몰%를 포함하는 하기 조성의 에폭시 폴리실록산(1)을 제조하였다. (Mw :2,700g/mol, Mn:2,100g/mol, 에폭시 당량 : 5.9g/eq)

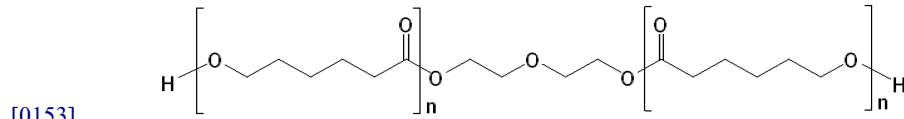


[0149] (b) 반응성 모노머: 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(Alfa 사제)를 사용하였다.

[0150] (c) 탄성 중합체: 하기 구조의 폴리카프로락톤디올을 사용하였다

[0151] (Mw=2,000 g/mol, Sigma Aldrich사제).

[0152] [화학식 3]



[0154] (상기 화학식 3에서, n은 상기 Mw값으로부터 결정됨)

[0156] <제조예 1>

[0157] 배합으로 각각의 성분을 혼합하여 하드 코팅층 형성용 수지 조성물(코팅액)을 제조하였다. 이때 에폭시폴리실록산 100중량부에 대해 개시제로서 아이오도늄계 화합물(Omnicat 250™, BASF사제) 3 중량부, 용제로서 Toluene 10 중량부, 그리고 첨가제로서 불소계 화합물(RS-55™, MEGAFACE사제) 0.2중량부를 사용하였다. (이하, H/C-1)

[0159] <제조예 2>

[0160] 제조예 1과 동일하게 혼합 후, 퍼플루오로 변성 실란 1 중량부, 아미노에틸(아미노프로필)트리메톡시실란 0.05 중량부, 트리플루오로톨루엔 5 중량부를 추가 혼합하여 코팅액(H/C-2)을 얻었다.

[0162] <제조예 3>

[0163] 퍼플루오로폴리에틸렌 변성 실란 (Mw: 4,400) 15 중량%, 아미노에틸(아미노프로필)트리메톡시실란 0.7 중량%, 트리플루오로톨루엔 84.3 중량%를 사용하여 지문 방지층 형성용 조성물을 제조하였다. (이하, AF-1)

[0165] <제조예 4>

[0166] 퍼플루오로폴리에틸렌 폴리메타아크릴레이트(Mw: 5,300) 15 중량%, 아미노에틸(아미노프로필)트리메톡시실란 0.7 중량% 및 트리플루오로톨루엔 84.3 중량%를 사용하여, 지문 방지층 형성용 조성물을 제조하였다 (이하, AF-2).

[0168] <제조예 5>

[0169] 아미노에틸(아미노프로필)트리메톡시실란을 제외하고, 제조예 3과 동일한 방법으로 지문 방지층 형성용 조성물을 제조하였다. 즉, 퍼플루오로폴리에틸렌 변성 실란(1) 15 중량% 및 트리플루오로톨루엔 85 중량%를 사용하였다. (이하, AF-3).

[0171] <실시에 1 내지 4>

[0172] 하기 표 1에 기재된 조성의 수지 조성물을 사용하여 기재의 상, 하면에 하드 코팅층을 형성 후, 상기 상부 면에 제조예 4 및 5의 조성물을 지문방지층 형성용 조성물로서 코팅하여 지문 방지층(AF층)이 형성된 광학 적층체를 제조하였다.

[0173] 상세하게는, 15cm x 20cm, 두께 50μm의 PET 기재의 일면에, 하기 표 1에 기재된 하부 코팅층 형성용 제2수지 조성물을 도포한 후, UV램프를 이용하여 자외선을 조사(조사량: 400 mJ/cm²)하여 광경화함으로써 하부 코팅층 (이

하, H/C 2층)을 형성하고, 또 상기 하부 코팅층이 형성된 PET 기재의 반대측 면에 하기 표 2에 기재된 상부 코팅층 형성용 제1수지 조성물을 도포하고, UV램프를 이용하여 자외선을 조사(조사량: 400 mJ/cm²)하여 광경화하여 상부 코팅층 (이하, H/C 1층)을 형성하였다. 이후, 제조예 4 또는 5의 지문 방지층 형성용 수지 조성물을 상부 코팅층을 도포하고, UV램프를 이용하여 자외선을 조사(조사량: 400 mJ/cm²)하여 광경화하여 지문방지층(이하, AF 층)을 형성하였다. 상기 과정에 따라, 전체 두께 250.01 내지 251 μ m의 광학 적층체를 제조하였다

[0175] <비교예 1>

[0176] 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 제조예 1 및 2에서 제조한 수지 조성물을, 15cm x 20cm, 두께 50 μ m의 PET 기재 양면에 각각 도포한 후, UV램프를 이용하여 자외선을 10초간 조사(조사량: 200 mJ/cm²)하여 광경화함으로써, 기재의 양면에 상부 및 하부의 하드 코팅층을 형성하였다. 또한, 상기 상부 코팅층에 제조예 6의 조성물 (AF-3)을 코팅하여 AF층을 형성하였다.

[0178] <비교예 2 및 3>

[0179] 하기 표 1에 기재된 바와 같이 상부 및 하부 코팅층 형성용 수지 조성물만을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서의 동일한 방법으로 수행하여 하드 코팅 필름을 제조하였다.

표 1

| | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|---------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 지문방지층 형성용 조성물 | 제조예3 (AF-1) | 제조예3 (AF-1) | 제조예3 (AF-1) | 제조예4 (AF-2) | 제조예5 (AF-3) | - | - |
| 상부 코팅층 형성용 제1수지 조성물 | 제조예1(H/C-1) | 제조예1 (H/C-1) | 제조예1 (H/C-1) | 제조예1 (H/C-1) | 제조예1 (H/C-1) | 제조예1 (H/C-1) | 제조예2 (H/C-2) |
| 하부 코팅층 형성용 제2수지 조성물 | 제조예2(H/C-1) | 제조예2 (H/C-1) | 제조예2 (H/C-1) | 제조예2 (H/C-1) | 제조예2 (H/C-1) | 제조예2 (H/C-1) | 제조예2 (H/C-1) |

[0182] <실험예>

[0183] 실시예 1 내지 4에서 제조한 광학 적층체와 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 일반적인 하드 코팅 필름에 대하여, 다음의 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[0184] 1) 연필 경도

[0185] 연필경도 측정기를 이용하여 측정 표준 JIS K5400에 따라 1.0kg의 하중으로 5회 왕복한 후, 흠집이 없는 경도를 확인하였다.

[0186] 2) 부착성

[0187] 크로스-해치 방법으로 지문방지층과 상부 코팅층(AF-H/C1 층) 사이의 부착성(접착력)을 평가하였다.

[0188] 크로스 컷 시험 기준인 ASTM D3002/D3359의 규격에 준거하여, 크로스 컷 테스트를 수행하였다. 구체적으로, 시편을 1 mm의 간격으로 가로 및 세로 방향으로 각각 11줄씩 칼로 그어서 가로와 세로가 각각 1 mm인 100개의 정사각형 격자를 형성하였다. 그 후, Nichiban사의 CT-24 접착 테이프를 상기 재단면에 부착한 후 떼어낼 때에, 함께 떨어지는 면의 상태를 측정하여 하기 기준으로 평가하였다.

[0189] 크로스-해치 접착력 평가 기준

[0190] 5B: 떨어진 면이 없는 경우

[0191] 4B: 떨어진 면이 총 면적 대비 5% 이내인 경우

[0192] 3B: 떨어진 면이 총 면적 대비 5 내지 15%인 경우

- [0193] 2B: 떨어진 면이 총 면적 대비 15 내지 35%인 경우
- [0194] 1B: 떨어진 면이 총 면적 대비 35 내지 65%인 경우
- [0195] 0B: 거의 대부분이 떨어지는 경우
- [0196] 3) 수접촉각
- [0197] 코팅 후 접촉각 측정 장비를 이용하여 코팅한 면의 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정시 물방울 하나의 크기는 3 μ l로 하고 코팅의 균일성을 확인하기 위하여 코팅한 시료 하나당 5 포인트의 접촉각을 측정한 후 평균을 내었다.
- [0198] 4) 지문 닦임성
- [0199] 상기에서 제작한 광학 적층체의 표면에 지문을 부착시키고, 무진천으로 표면을 닦아 아래와 같은 기준으로 평가하였다.
- [0200] ◎: 3회 이내로 완전히 닦이는 경우
- [0201] ○: 10회 이내로 완전히 닦이는 경우
- [0202] ×: 닦이지 않는 경우
- [0203] 5) 내스크래치성
- [0204] 500g 하중에서 steel wool (#0000)으로 1,000회 왕복한 후 육안으로 코팅막 마모 여부 (스크래치, Haze) 확인 후, 변형 없을 시에 "O.K."로 하고, 마모 변형 발생 시, "N.G."로 판단하였다.

표 2

| | | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 |
|---------------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 구성 | AF층 | AF-1 | AF-1 | AF-1 | AF-2 |
| | H/C 1층 | H/C-1 | H/C-1 | H/C-1 | H/C-1 |
| | H/C 2층 | H/C-1 | H/C-1 | H/C-1 | H/C-1 |
| 두께 | AF층 | 10nm | 15nm | 1 μ m | 15nm |
| | H/C 1층 | 100 μ m | 100 μ m | 100 μ m | 100 μ m |
| | H/C 2층 | 100 μ m | 100 μ m | 100 μ m | 100 μ m |
| 부착성 (AF-H/C1 층간) | | 5B | 5B | 5B | 5B |
| 연필경도 (750kgf) | | 8H | 8H | 8H | 8H |
| 수 접촉각 | | 115 ° | 115 ° | 115 ° | 114 ° |
| 지문 닦임성 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 내스크래치성 | | O.K. | O.K. | O.K. | O.K. |

표 3

| | | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|---------------------|--------|-------------|-------------|-------------|
| 구성 | AF층 | AF-3 | - | - |
| | H/C 1층 | H/C-1 | H/C-1 | H/C-2 |
| | H/C 2층 | H/C-1 | H/C-1 | H/C-1 |
| 두께 | AF층 | 15nm | - | - |
| | H/C 1층 | 100 μ m | 100 μ m | 100 μ m |
| | H/C 2층 | 100 μ m | 100 μ m | 100 μ m |
| 부착성 (AF-H/C1 층간) | | 0B | - | - |
| 연필경도 (750kgf) | | 8H | 8H | 8H |
| 수 접촉각 | | 114 ° | 60 ° | 111 ° |
| 지문 닦임성 | | ◎ | × | ○ |
| 내스크래치성 | | N.G. | O.K. | N.G. |

[0208] 실험결과, 실시예 1 내지 4의 광학 적층체는, 기재의 양면에 특정 조성의 하드코팅층 (즉, 상부 코팅층 및 하부 코팅층)을 포함함과 동시에, 특히 상기 상부 코팅층 위에 특정 조성의 지문 방지층을 포함함으로써, 지문 닦임성 및 내스크래치성이 모두 향상된 특성을 나타내었다. 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 4는 지문방지층에 바인더 수지와 함께 부착력을 유도할 수 있는 유기실란의 조성을 포함하므로, 접착력과 내스크래치성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 실시예 1 내지 4는 기존 대비 동등 이상의 고경도 및 수접촉각을 나타내었다.

[0209] 반면, 비교예 1은 지문 방지층이 포함되지만 본원의 구성을 포함하지 않으므로, 지문 방지층 및 상부 코팅층의 접착성이 떨어지고, 내스크래치성이 불량하였다. 또한 비교예 2 내지 3은 지문 방지층이 포함되지 않아, 수접촉각, 지문 닦임성 및 내스크래치성이 전반적으로 실시예 1 내지 4에 비해 불량하였다. 또한, 비교예 3은 유기실란 화합물을 이용하여 하드 코팅층을 형성하였지만, 본원과 같이 상부 및 하부의 하드코팅층과 별도로 형성되는 지문방지층의 구성으로 형성되지 않으므로, 접착력이 및 내스크래치성이 불량하였다.

도면

도면1

