

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

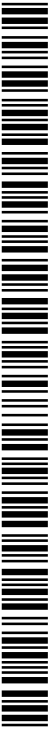
(43) 국제공개일  
2014년 9월 18일 (18.09.2014)



(10) 국제공개번호  
**WO 2014/142582 A1**

- (51) 국제특허분류: *C08J 7/04* (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01) *C09D 175/14* (2006.01)  
*B29D 7/01* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002126
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 13일 (13.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2013-0028143 2013년 3월 15일 (15.03.2013) KR  
10-2014-0029034 2014년 3월 12일 (12.03.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강준구 (KANG, Joon Koo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).  
장영래 (CHANG, Yeong Rae); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김현 (KIM, Heon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이한나 (LEE, Han Na); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, LT, 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, 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))



WO 2014/142582 A1

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING PLASTIC FILM

(54) 발명의 명칭 : 플라스틱 필름의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a plastic film and, more particularly, to a plastic film manufacturing method which can produce a plastic film having a high degree of hardness and excellent formability. According to the plastic film manufacturing method of the present invention, it is possible to provide a plastic film which reduces the generation of curls, and has excellent formability and a high degree of hardness.

(57) 요약서: 본 발명은 플라스틱 필름의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고경도 및 우수한 가공성을 나타내는 플라스틱 필름을 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 플라스틱 필름의 제조방법에 따르면, 컬의 발생이 적고 가공성이 우수하며 고경도의 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

플라스틱 필름의 제조방법

## 【기술분야】

5           본 발명은 플라스틱 필름의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 고경도 및 우수한 가공성을 나타내는 플라스틱 필름을 형성할 수 있는 플라스틱 필름의 제조방법에 관한 것이다.

          본 출원은 2013년 3월 15일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2013-0028143호 및 2014년 3월 12일에 한국특허청에 제출된 한국 특허  
10   출원 제 10-2014-0029034호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

## 【배경기술】

          최근 스마트폰, 태블릿·PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬림화가 요구되고 있다. 이러한 모바일  
15   기기의 디스플레이용 윈도우 또는 전면판에는 기계적 특성이 우수한 소재로 유리 또는 강화 유리가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 유리는 자체의 무게로 인한 모바일 장치가 고중량화되는 원인이 되고 외부 충격에 의한 파손의 문제가 있다.

          이에 유리를 대체할 수 있는 소재로 플라스틱 수지가 연구되고 있다.  
20   플라스틱 수지 필름은 경량이면서도 깨질 우려가 적어 보다 가벼운 모바일 기기를 추구하는 추세에 적합하다. 특히, 고경도 및 내마모성의 특성을 갖는 필름을 달성하기 위해 지지 기재에 하드코팅 층을 코팅하는 필름이 제안되고 있다.

          하드코팅 층의 표면 경도를 향상시키는 방법으로 하드코팅 층의  
25   두께를 증가시키는 방법이 고려될 수 있다. 유리를 대체할 수 있을 정도의 표면 경도를 확보하기 위해서는 일정한 하드코팅 층의 두께를 구현할 필요가 있다. 그러나, 하드코팅 층의 두께를 증가시킬수록 표면 경도는 높아질 수 있지만 하드코팅 층의 경화 수축에 의해 주름이나 쉘(curl)이 커지는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 박리가 생기기 쉬워지기 때문에  
30   실용적으로 적용하기는 용이하지 않다.

근래 플라스틱 필름의 고경도화를 실현하는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 경화 수축에 의한 켈의 과제를 해결하는 방법이 몇 가지 제안되어 있다.

5 한국공개특허 제 2010-0041992호는 모노머를 배제하고 자외선 경화성 폴리우레탄 아크릴레이트계 올리고머를 포함하는 바인더수지를 이용하는 플라스틱 필름 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 상기에 개시된 플라스틱 필름은 연필 경도가 3H 정도로 디스플레이의 유리 패널을 대체하기에는 강도가 충분하지 않다.

**【발명의 내용】**

10 **【해결하려는 과제】**

상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 고경도를 나타내면서도 켈이나 휨 또는 크랙 발생이 없는 가공성이 우수한 플라스틱 필름을 형성할 수 있는 플라스틱 필름의 제조방법을 제공한다.

**【과제의 해결 수단】**

15 상기와 같은 문제를 해결하기 위해서 본 발명은, 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 무기 미립자, 및 광개시제를 포함하는 코팅 조성물을 지지 기재의 적어도 일 면에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 코팅 조성물에 대하여 광경화 및 열경화를 수행하여 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 플라스틱 필름의 제조방법을 제공한다.

20 **【발명의 효과】**

본 발명의 플라스틱 필름의 제조방법에 따르면, 고경도, 내충격성, 내찰상성, 고투명도를 나타내며 우수한 가공성으로 켈 또는 크랙 발생이 적은 플라스틱 필름을 제조할 수 있으며, 이러한 플라스틱 필름은 유리 또는 강화유리로 된 커버 플레이트를 대체하여 모바일 기기, 디스플레이 기기, 25 각종 계기판의 전면판, 표시부 등에 유용하게 적용할 수 있다.

**【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

본 발명의 플라스틱 필름의 제조방법은, 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 무기 미립자, 및 광개시제를 포함하는 코팅 조성물을 지지 기재의 적어도 일 면에 도포하는 30 단계; 및 상기 도포된 코팅 조성물에 대하여 광경화 및 열경화를 수행하여

코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.

본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

5 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는  
10 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

또한 본 발명에 있어서, 각 구성 요소가 각 구성 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 구성 요소가 직접 각  
15 구성 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 구성 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며,  
20 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

이하, 본 발명의 플라스틱 필름의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

본 발명의 플라스틱 필름의 제조방법에 있어서 먼저, 3 내지 6 관능성  
25 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 무기 미립자, 및 광 개시제를 포함하는 코팅 조성물을 지지 기재의 적어도 일 면에 도포한다.

본 발명의 플라스틱 필름의 제조방법에 있어서, 상기 코팅 조성물을 도포하는 지지 기재는 통상적으로 사용되는 투명성 플라스틱 수지라면 연신 필름 또는 비연신 필름 등 지지 기재의 제조방법이나 재료에 특별한 제한  
30 없이 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기

지지 기재로는 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET)와 같은 폴리에스테르(polyester), 에틸렌 비닐 아세테이트(ethylene vinyl acetate, EVA)와 같은 폴리에틸렌(polyethylene), 사이클릭 올레핀 중합체(cyclic olefin polymer, COP), 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), 트리아세틸셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), MMA(methyl methacrylate), 또는 불소계 수지 등을 포함하는 필름을 수 있다. 상기 지지 기재는 단층 또는 필요에 따라 서로 같거나 다른 물질로 이루어진 2개 이상의 기재를 포함하는 다층 구조일 수 있으며 특별히 제한되지는 않는다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 다층 구조인 기재, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)/폴리카보네이트(PC)의 공압출로 형성한 2층 이상의 구조인 기재가 될 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지 기재는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리카보네이트(PC)의 공중합체(copolymer)를 포함하는 기재일 수 있다.

상기 지지 기재의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 약 30 내지 약 1,200 $\mu$ m, 또는 약 50 내지 약 800 $\mu$ m의 두께를 갖는 기재를 사용할 수 있다.

상기 지지 기재의 일 면에 도포하는 코팅 조성물은 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 무기 미립자, 및 광 개시제를 포함한다.

본 명세서 전체에서 상기 아크릴레이트계란, 아크릴레이트 뿐만 아니라 메타크릴레이트, 또는 아크릴레이트나 메타크릴레이트에 치환기가 도입된 유도체를 모두 의미한다.

상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시

5        트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 또는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 등을 들 수 있다. 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 단독으로 또는 서로 다른 종류를 조합하여 사용할 수 있다.

      상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 후술하는 광경화 단계에서 자외선 조사에 의해 서로 가교 중합되어 가교 공중합체를 형성하며, 상기 가교 공중합체를 포함하여 형성되는 코팅층에 고경도를 부여할 수 있다.

10        본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 광 개시제, 및 무기 미립자를 포함하는 고형분 100 중량부에 대하여(상기 열경화성 프리폴리머 조성물이 용매에 용해된 형태로 포함되는 경우 용매를 제외한 고형의 성분을 기준으로), 약 40 내지 15        약 80 중량부, 또는 약 50 내지 약 80 중량부로 포함될 수 있다. 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체가 상기 범위에 있을 때 고경도, 내찰상성 등의 양호한 물성을 갖는 플라스틱 필름을 형성할 수 있다.

      본 발명의 코팅 조성물은 열경화성 프리폴리머 조성물을 포함한다. 상기 열경화성 프리폴리머 조성물이란, 열경화되어 서로 가교 중합이 가능한 20        관능기를 갖는 올리고머 또는 폴리머를 2종 이상으로 포함하는 조성물을 의미하며, 적절한 용매에 용해되거나 용해되지 않은 형태로 상기 코팅 조성물에 포함될 수 있다.

      본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 열경화성 프리폴리머 조성물은 폴리에스테르계 폴리우레탄 올리고머, 폴리올, 및 폴리이소시아네이트를 25        포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 열경화성 프리폴리머 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 상기 폴리에스테르계 폴리우레탄 올리고머를 10 내지 40 중량%, 상기 폴리올을 5 내지 30 중량%, 및 상기 폴리이소시아네이트를 50 내지 80 중량%로 포함할 수 있다.

      본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리에스테르계 폴리우레탄 30        올리고머는 수평균 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000g/mol 이고,

사이클로헥산에 15%의 농도로 녹인 용액에서의 점도가 약 100 내지 약 3,000 cps이며, Tg 는 -30 내지 40°C 의 물성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 상기 물성을 갖는 폴리에스테르계 폴리우레탄 올리고머는 직접 중합하거나 시판되는 것을 구입 사용할 수 있다. 시판되는 상품으로는 노베온사의

5 ESTANE® 5701 TPU, ESTANE® 5703 TPU, ESTANE® 5707 TPU, ESTANE® 5708 TPU, ESTANE® 5713 TPU, ESTANE® 5714 TPU, ESTANE® 5715 TPU, ESTANE® 5719 TPU, 또는 ESTANE® 5778 TPU 등을 예로 들 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리올은 수평균 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000 g/mol 인 것을 사용할 수 있다. 또한 상기 폴리올의

10 종류는 특별히 한정되지는 않으나 바람직하게는, 폴리올은 폴리에틸렌글리콜 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리아크릴 폴리올 및 폴리카보네이트 폴리올디올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 상기 폴리올의 예로는

15 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 갖는 폴리알킬렌 글리콜, 및 폴리알킬렌 에테르 폴리올이 사용되는 것이 바람직하다. 상기 폴리알킬렌 에테르 폴리올은

폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리(옥시테트라메틸렌)에테르 글리콜, 폴리(옥시테트라에틸렌) 에테르 글리콜, 폴리(옥시-1,2-프로필렌) 에테르

20 글리콜 및 폴리(옥시-1,2-부틸렌) 에테르 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용가능하다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이소시아네이트는 수평균 분자량이 약 500 내지 약 50,000 g/mol 인 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기

25 폴리이소시아네이트의 종류는 특별히 한정되지는 않으나 바람직하게는, 지방족 및 방향족 이소시아네이트가 중합되어 이루어진 폴리머가 사용될 수 있다. 보다 구체적인 상기 지방족 디이소시아네이트의 예로는 1,4-

테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 또는  $\alpha,\alpha$ -

30 크실릴렌 디이소시아네이트가 될 수 있고, 상기 방향족 폴리이소시아네이트로는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 또는 톨루엔 디이소시아네이트를 예로 들 수 있다. 또한

상술한 디이소시아네이트의 다이머(dimer) 또는 트라이머(trimer)가 중합된 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있다.

본 발명에 따르면, 광 조사에 의해 가교 중합되는 3 내지 6 관능성 아크릴레이트 단량체에 더하여, 상기 열경화성 프리폴리머 조성물을 포함함으로써 3 내지 6 관능성 아크릴레이트 단량체의 광경화 과정에서 코팅층과 함께 기재가 말려 올라가는 경화 수축, 또는 컬(curl) 현상이 발생하는 것을 보완할 수 있다. 컬 현상은 평면 구조의 필름을 편평한 면에 펼쳐놓았을 때 모서리 등이 곡선상으로 휘거나 말리는 현상을 의미하며, 이는 아크릴레이트가 자외선에 의해 광경화하는 과정에서 수축되면서 발생될 수 있다.

플라스틱 필름을 커버 플레이트를 대체하는 용도로 사용하기 위해서는 표면 경도를 유리를 대체할 수 있는 수준으로 향상시키는 것이 중요한데, 플라스틱 필름의 경도를 향상시키기 위해서는 기본적으로 일정 두께 이상으로 코팅층의 두께를 증가시켜야 한다. 그러나, 코팅층의 두께가 증가함에 따라 경화 수축에 의한 컬 현상도 증가하여 부착력이 감소하고 플라스틱 필름이 말리는 현상이 발생하기 쉽다. 이에, 지지 기재를 평탄화시키는 공정을 추가로 수행할 수 있으나, 이러한 평탄화 과정에서 코팅층에 균열이 일어나므로 바람직하지 않다. 이에, 필름 물성의 저하 없이 유리를 대체할 수 있는 정도로 고경도의 플라스틱 필름을 제조하는 것은 쉽지 않다.

본 발명에 따르면, 광경화를 할 수 있는 아크릴레이트계 단량체에 더하여, 열경화성 프리폴리머 조성물을 더 포함함으로써 고경도를 유지하면서도 광경화로 인한 컬 발생을 방지하며 필름의 인성(toughness)이 향상되어 플라스틱 필름의 가공성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 플라스틱 필름의 물리적 특성을 더욱 강화할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 열경화성 프리폴리머 조성물(상기 열경화성 프리폴리머 조성물이 용매에 용해된 형태로 포함되는 경우 용매를 제외한 고형의 성분을 기준으로)은 약 1:0.01 내지 약 1:3, 또는 약 1:0.1 내지 약 1:2, 또는 약 1:0.1 내지 약 1:1.5, 또는 약 1:0.1 내지 1:1.2의 중량비로 포함될 수

있다. 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 열경화성 프리폴리머 조성물이 상기 범위에서 포함될 때 고경도를 유지하면서도 양호한 가공성을 갖는 플라스틱 필름을 형성할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 열경화성 프리폴리머 조성물은  
 5 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 광 개시제, 및 무기 미립자를 포함하는 고형분 100 중량부에 대하여 약 5 내지 약 50 중량부, 또는 약 10 내지 약 40 중량부로(상기 열경화성 프리폴리머 조성물이 용매에 용해된 형태로 포함되는 경우 용매를 제외하고  
 10 상기의 성분을 기준으로)포함될 수 있다. 열경화성 프리폴리머 조성물이 상기 범위에 있을 때 고경도, 고가공성 등의 양호한 물성을 갖는 플라스틱 필름을 형성할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기의 열경화성 프리폴리머 조성물은 열경화 반응을 촉진하기 위하여 촉매를 더 포함할 수 있다. 사용 가능한 촉매는 상기의 열경화성 프리폴리머 조성물의 축합 반응을 촉진할 수 있는 것으로 알려진 화합물을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다.  
 15 구체적으로 디부틸틴디라우레이트(DBTDL, dibutyltindilaurate), 아연 옥토에이트(Zinc octoate), 철 아세틸 아세토네이트(iron acetyl acetonate), N,N-디메틸 에탄올아민(N,N-dimethyl ethanolamine) 및 트리에틸렌 디아민(Triethylene diamine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용  
 20 가능하다. 이들 촉매는 단독으로 또는 서로 다른 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는 상기 열경화성 프리폴리머 조성물에 대하여 약 0.01 내지 약 1,000 ppm, 또는 약 0.1 내지 약 100 ppm으로 포함될 수 있다. 상기 촉매가 상기 범위에 있을 때 조성물의  
 25 물성을 저하시키지 않으면서 충분한 가교 열중합을 달성할 수 있다.

본 발명의 플라스틱 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 코팅 조성물은 광 개시제를 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 개시제로는 1-히드록시-시클로헥실-페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-하이드록시-1-  
 30 [4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트,  $\alpha,\alpha$ -

디메톡시- $\alpha$ -페닐아세토페논, 2-벤조일-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모포린일)페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸씨오)페닐]-2-(4-몰포린일)-1-프로판온 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 또한 현재

5 시판되고 있는 상품으로는 Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 651, Irgacure 369, Irgacure 907, Darocur 1173, Darocur MBF, Irgacure 819, Darocur TPO, Irgacure 907, Esacure KIP 100F 등을 들 수 있다. 이들 광 개시제는 단독으로 또는 서로 다른 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 개시제는 상기 3 내지 6

10 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 광 개시제, 및 무기 미립자를 포함하는 고형분 100 중량부에 대하여 약 0.2 내지 약 5 중량부, 또는 약 0.5 내지 약 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 광 개시제가 상기 범위에 있을 때 플라스틱 필름의 물성을 저하시키지 않으면서 충분한 가교 중합을 달성할 수 있다.

15 본 발명의 플라스틱 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 코팅 조성물은 무기 미립자를 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 미립자로 입경이 나노 스케일인 무기 미립자, 예를 들어 입경이 약 100nm 이하, 또는 약 10 내지 약 100nm, 또는 약 10 내지 약 50nm의 나노 미립자를 사용할 수 있다. 또한

20 상기 무기 미립자로는 예를 들어 실리카 미립자, 알루미늄 옥사이드 입자, 티타늄 옥사이드 입자, 또는 징크 옥사이드 입자 등을 사용할 수 있다.

상기 무기 미립자를 포함함으로써 플라스틱 필름의 경도를 더욱 향상시킬 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 미립자는 상기 3 내지 6

25 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 광 개시제, 및 무기 미립자를 포함하는 고형분 100 중량부에 대하여 약 5 내지 약 40 중량부, 또는 약 10 내지 약 40 중량부로 포함될 수 있다. 상기 무기 미립자를 상기 범위로 포함함으로써 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 무기 미립자 첨가에 따른 플라스틱 필름의 경도 향상 효과를 달성할 수

30 있다.

본 발명의 플라스틱 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 코팅 조성물은 적절한 유동성 및 도포성을 위하여 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올과 같은 알코올계 용매, 2-메톡시에탄올, 2-  
 5 에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 알콕시 알코올계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸프로필케톤, 사이클로헥사논과 같은 케톤계 용매, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르,  
 10 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸글리콜모노에틸에테르, 디에틸글리콜모노프로필에테르, 디에틸글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 용매의 함량은 상기 코팅  
 15 조성물의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로 특별히 제한하지는 않으나, 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 광 개시제, 및 무기 미립자를 포함하는 고형분 100 중량부에 대하여 고형분: 유기 용매의 중량비가 약 70 : 30 내지 약 99 : 1 의 범위가 되도록 포함할 수 있다. 상기 유기 용매가 상기 범위에  
 20 있을 때 적절한 유동성 및 도포성을 가질 수 있다.

한편, 본 발명의 플라스틱 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 코팅 조성물은 전술한 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체, 열경화성 프리폴리머 조성물, 광 개시제, 무기 미립자, 및 유기 용매 외에도,  
 25 계면활성제, 황변 방지제, 레벨링제, 방오제 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 또한 그 함량은 상기 코팅 조성물의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로, 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어 상기 코팅 조성물 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 10중량부로 포함될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅 조성물은 첨가제로  
 30 계면활성제를 포함할 수 있으며, 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의

불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제일 수 있다. 이때 상기 계면활성제는 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 내에 분산 또는 가교되어 있는 형태로 포함될 수 있다.

또한, 상기 첨가제로 황변 방지제를 포함할 수 있으며, 상기 황변 방지제로는 벤조페논계 화합물 또는 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅 조성물의 점도는 적절한 유동성 및 도포성을 갖는 범위이면 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들면 25℃의 온도에서 약 1,200cps 이하의 점도를 가질 수 있다.

상술한 성분들을 포함하는 코팅 조성물을 상기 지지 기재의 적어도 일 면 상에 도포한다. 이 때 상기 코팅 조성물을 도포하는 방법은 본 기술이 속하는 기술분야에서 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 바코팅 방식, 나이프 코팅방식, 롤 코팅방식, 블레이드 코팅방식, 다이 코팅방식, 마이크로 그라비아 코팅방식, 콤마코팅 방식, 슬롯다이 코팅방식, 립 코팅방식, 또는 솔루션 캐스팅(solution casting) 방식 등을 이용할 수 있다.

또한, 상기 코팅 조성물은 완전히 경화된 후 두께가 약 50 $\mu\text{m}$ 이상, 예를 들어 약 50 내지 약 300 $\mu\text{m}$ , 또는 약 50 내지 약 200 $\mu\text{m}$ , 또는 약 50 내지 약 150 $\mu\text{m}$ , 또는 약 70 내지 약 150 $\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 도포할 수 있다. 상기 코팅 조성물을 상기 범위로 도포할 때 쉘이나 크랙 발생없이 고경도의 플라스틱 필름을 제조할 수 있다.

다음에, 상술한 성분들을 포함하는 상기 코팅 조성물은 지지 기재에 도포 후 광경화 및 열경화를 수행함으로써 코팅층을 형성한다.

상기 코팅 조성물을 도포한 후, 선택적으로 상기 코팅 조성물에 포함된 용매를 휘발시키고 도포면을 평탄화하기 위하여 상기 코팅 조성물을 건조하는 단계를 수행할 수 있다. 상기 건조 단계는 예를 들어 약 60 내지 약 90℃의 온도로 수행할 수 있다.

상기 광경화는, 상기 코팅 조성물에 포함된 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체를 경화시키기 위한 공정으로, 자외선을 조사하여 이루어진다. 상기 자외선의 조사량은, 예를 들면 약 20 내지 약 600mJ/cm<sup>2</sup>, 또는 약 50 내지 약 500mJ/cm<sup>2</sup>일 수 있다. 자외선 조사의 광원으로는 본

기술이 속하는 기술분야에서 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 블랙 라이트(black light) 형광 램프 등을 사용할 수 있다. 상기와 같은 조사량으로 약 30초 내지 15분 동안, 또는 약 1분 내지 약 10분 동안 조사하여 광경화 단계를 수행할 수 있다.

상기 열경화는 상기 코팅 조성물에 포함된 열경화성 프리폴리머 조성물을 경화시키기 위한 공정으로, 광경화를 위한 자외선 조사 전 및/또는 자외선 조사 후에 선택적으로 1회 이상 수행할 수 있다. 상기 열경화는 약 60 내지 약 140℃, 또는 약 80 내지 약 130℃, 또는 약 80 내지 약 120℃의 온도로 약 1분 내지 약 1시간 동안, 또는 약 2분 내지 약 30분 동안 가열함으로써 이루어질 수 있다. 상기 온도 범위보다 낮은 온도에서 열경화를 수행하면 열경화가 충분히 이루어지지 못해 원하는 수준의 기계적 물성을 달성하지 못할 수 있고, 상기 온도 범위를 벗어나는 높은 온도일 경우 전체적인 열에 약한 지지 기재에 영향을 미쳐 전반적인 플라스틱 필름의 물성 저하가 발생할 수 있다.

상기 광경화 및 열경화의 순서는 열경화를 먼저 수행한 후 광경화를 수행하거나, 광경화를 먼저 수행한 후 열경화를 수행할 수 있다. 바람직하게는, 광경화 후 열경화의 순서로 수행함으로써 보다 가공성을 보다 높은 고경도의 플라스틱 필름을 제조할 수 있다.

본 발명의 플라스틱 필름의 제조방법에 따르면, 상기 코팅층은 상호침투 고분자 네트워크 구조(Interpenetrating Polymer Network structure, IPN 구조)를 포함할 수 있다.

본 발명에서 'IPN 구조'는 전술한 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 광경화 반응에 의한 제 1 가교 구조와 함께, 열경화성 프리폴리머 조성물의 열경화 반응에 의해 구현된 추가적인 제 2 가교 구조를 포함하여, 코팅층 내에 두 개 또는 그 이상의 가교 구조가 동시에 존재하는 경우를 의미한다. 본 발명의 플라스틱 필름에서는 상기 두 개 이상의 가교 구조는 서로 얽혀 있는 상태의 IPN 구조가 코팅층의 내부에 존재할 수 있다.

본 발명에 의하면 광경화 관능기를 갖는 아크릴레이트계 단량체 및 열경화성 프리폴리머 조성물을 동시에 포함하는 코팅 조성물을 사용하여

광경화 및 열경화를 수행함으로써 IPN 구조를 구현할 수 있다. 즉, 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 열경화성 프리폴리머 조성물을 포함하는 코팅 조성물에 대하여, 광경화 및 열경화를 순차적으로 또는 동시에 수행함으로써 광경화물과 열경화물이 서로 가교된 구조를 구현한다. 이에 따라 본 발명의 코팅층은 IPN 구조를 포함하며, 상기 IPN 구조는 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 광경화에 의해 유래되는 제 1 가교 구조; 및 상기 열경화성 프리폴리머 조성물의 열경화에 의해 유래되는 제 2 가교 구조를 동시에 포함할 수 있다.

본 발명의 제조방법에 의해 수득된 플라스틱 필름은 우수한 고경도, 내충격성, 내찰상성, 고투명도, 내구성, 내광성, 고투과율 등을 나타내어 다양한 분야에 유용하게 이용될 수 있다.

본 발명의 플라스틱 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 코팅층은 상기 지지 기재의 일면에만 형성할 수 있다. 또는 상기 지지 기재의 양면에 모두 형성할 수 있다.

상기 코팅층을 지지 기재의 양면에 형성하는 경우, 상기 코팅 조성물은 상기 지지 기재의 전면 및 후면에 각각 순차적으로 도포하거나, 또는 지지 기재의 양 면에 동시에 도포할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 먼저 지지 기재의 일면에 제 1 코팅 조성물을 도포하고 제 1 광경화 및 제 1 열경화한 후, 지지 기재의 다른 면, 즉 배면에 다시 제 2 코팅 조성물을 도포하고 제 2 광경화 및 제 2 열경화를 수행할 수 있다. 이때, 상기 제 1 및 제 2 코팅 조성물은 상술한 코팅 조성물과 동일하며, 단지 일면 및 배면에 도포되는 조성물을 각각 구분하는 것이다.

본 발명에 따르면, 열경화성 프리폴리머 조성물을 포함하여 열 및 자외선에 의한 경화를 모두 수행함으로써 광경화가 불완전하게 이루어지는 것을 보완할 수 있다. 이에 따라 코팅층의 고경도 및 물리적 특성을 더욱 강화할 수 있다. 또한, 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체의 광경화 반응에 의한 제 1 가교 구조와 함께, 열경화성 프리폴리머 조성물의 열경화 반응에 의해 구현된 추가적인 제 2 가교 구조를 포함하는 IPN 구조를 구현함으로써 고경도와 가공성을 동시에 만족시킬 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅 조성물을 지지 기재의 한 면에 도포하고 광경화 및 열경화를 수행한 후, 지지 기재를 10cm x 10cm 로 잘라 평면에 위치시켰을 때, 각 모서리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값이 3cm 이하, 또는 2.5cm 이하, 또는 2.0cm 이하일 수 있다.

5        본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅 조성물을 이용하여 형성한 플라스틱 필름은, 50℃ 이상의 온도 및 80% 이상의 습도에서 70 시간 이상 노출시킨 후 평면에 위치시켰을 때, 상기 플라스틱 필름의 각 모서리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값이 약 1.0 mm 이하, 또는 약 0.6 mm 이하, 또는 약 0.3 mm 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는, 50 내지  
10    90℃의 온도 및 80 내지 90%의 습도에서 70 내지 100시간 노출시킨 후 평면에 위치시켰을 때, 상기 플라스틱 필름의 각 모서리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값이 약 1.0 mm 이하, 또는 약 0.6 mm 이하, 또는 약 0.3 mm 이하일 수 있다.

본 발명의 제조방법을 이용하여 형성한 플라스틱 필름은 우수한  
15    고경도, 내찰상성, 고투명도, 내구성, 내광성, 광투과율 등을 나타내어 다양한 분야에 유용하게 이용될 수 있다.

예를 들어 본 발명의 제조방법을 이용하여 형성한 플라스틱 필름은, 1kg 하중에서의 연필 경도가 6H 이상, 또는 7H 이상, 또는 8H 이상일 수 있다.

20        또한, 본 발명의 제조방법을 이용하여 형성한 플라스틱 필름은 유리를 대체할 수 있을 정도로 우수한 내충격성을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 플라스틱 필름은, 22g의 쇠구슬을 40cm의 높이에서 자유 낙하시켰을 때 균열이 생기지 않을 수 있다.

또한, 마찰시험기에 스틸울(steel wool) #0000을 장착한 후 500g의  
25    하중으로 400회 왕복시킬 경우에 스크래치가 2개 이하로 발생할 수 있다.

또한, 본 발명의 제조방법을 이용하여 형성한 플라스틱 필름은 광투과율이 92% 이상이고 헤이즈가 1.0% 이하, 또는 0.5% 이하, 또는 0.4%이하일 수 있다.

또한, 본 발명의 제조방법을 이용하여 형성한 플라스틱 필름은 초기  
30    color b\* (CIE 1976 L\*a\*b\* 색 공간에 의한 b\*)가 1.0 이하일 수 있다. 또한,

초기 color b\*와, UVB 파장 영역의 자외선 램프에 72시간 이상 노출 후 color b\*의 차이가 0.5 이하, 또는 0.4 이하일 수 있다.

이와 같은 본 발명의 제조방법을 이용하여 형성한 플라스틱 필름은, 다양한 분야에서 활용이 가능하다. 예를 들어 이동통신 단말기, 스마트폰 또는 태블릿 PC의 터치패널, 및 각종 디스플레이의 커버 기판 또는 소자 기판의 용도로 사용될 수 있다.

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

10

<실시예>

제조예 1: 열경화성 프리폴리머 조성물의 제조

자켓 반응기 (jacket reactor)에 메틸에틸케톤 50g 및 사이클로헥산은 50g을 넣고 폴리우레탄 Estane 5701<sup>®</sup> (Noveon (주), 브뤼스테드 염을 포함한 폴리우레탄, 수평균분자량 40,000) 70g을 첨가한 후 2시간 동안 80℃에서 교반하였다.

여기에 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(Polytetramethyleneetherglycol, Terathane 1000<sup>®</sup>, Mw = 1000, 시그마 알드리치사) 14g, 1,4-부탄디올 1.5g, 폴리에스테르 폴리올 수지(n-부틸 아세테이트에 분산, Desmophen 670BA<sup>®</sup>, 바이엘사) 17g을 첨가한 후, 상온에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 지환계의 폴리아소시아네이트(MEKO로 블로킹된 것, Vestant B 1358A<sup>®</sup>, 데구사 제품) 124g, 디부틸틴디라우레이트(DBTDL) 0.3g과, 흐름성 개선제로 Tego사의 첨가제 Tego 410<sup>®</sup> 1.2 g, Tego 450<sup>®</sup> 1.2g을 넣고 균일해질 때까지 교반하여 폴리에스테르계 폴리우레탄 올리고머, 폴리올, 및 폴리아소시아네이트를 포함하는 고형분 함량이 약 70%인 열경화성 프리폴리머 조성물을 제조하였다.

실시예 1

제조예 1의 열경화성 프리폴리머 조성물 2.0g, 입경이 20 ~ 30nm인 나노 실리카가 40 중량% 분산된 실리카-

다펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 복합체 9g (실리카 3.6g, DPHA 5.4g), 광 개시제(상품명: Darocur TPO) 0.2g, 벤조트리아졸계 황변방지제(상품명: Tinuvin 400) 0.1g, 불소계 계면활성제(상품명: FC4430) 0.05g을 혼합하여 제 1 코팅 조성물을 제조하였다. 동일한 방법으로 제 2 코팅 조성물도 제조하였다.

상기 제 1 코팅 조성물을 15cm x 20cm, 두께 188 $\mu$ m의 PET 지지 기재 상에 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280 ~ 350nm의 파장의 자외선을 조사하여 광경화를 수행하고, 이어서 130 $^{\circ}$ C의 온도에서 30 분 동안 열경화를 수행하여 제 1 코팅층을 형성하였다.

지지 기재의 배면에 상기 제 2 코팅 조성물을 도포하였다. 다음에, 블랙 라이트 형광 램프를 이용하여 280 ~ 350nm의 파장의 자외선을 조사하여 광경화를 수행하고, 이어서 130 $^{\circ}$ C의 온도에서 30분 동안 열경화를 수행함으로써 제 2 코팅층을 형성하였다. 경화가 완료된 후 기재의 양면에 형성된 제 1 및 제 2 코팅층의 두께는 각각 100 $\mu$ m이었다.

15

#### 실시예 2

실시예 1에서, 제조예 1의 열경화성 프리폴리머 조성물을 2.0g 대신 3.6g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 플라스틱 필름을 제조하였다.

20

#### 실시예 3

실시예 1에서, 실리카-DPHA 복합체 9g 대신 입경이 20~30nm인 나노 실리카가 40 중량% 분산된 실리카-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 복합체 9g (실리카 3.6g, TMPTA 5.4g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 플라스틱 필름을 제조하였다.

25

#### 실시예 4

실시예 1에서, 제조예 1의 열경화성 프리폴리머 조성물을 2.0g 대신 0.7g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 플라스틱 필름을 제조하였다.

30

실시예 5

실시예 1에서, 제조예 1의 열경화성 프리폴리머 조성물을 2.0g 대신 9.0g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 플라스틱 필름을 제조하였다.

비교예 1

실시예 1에서, 실리카-DPHA 복합체 9g 대신 DPHA 복합체 10g (실리카 4g, DPHA 6g)을 사용하고, 제조예 1의 열경화성 프리폴리머 조성물을 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 플라스틱 필름을 제조하였다.

비교예 2

실시예 1에서, 제조예 1의 열경화성 프리폴리머 조성물을 2.0g 대신 25.0g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 플라스틱 필름을 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서, 각 조성물의 주요 성분을 하기 표 1에 정리하였다.

[표 1]

	3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 종류 및 함량 (단위:g)	실리카 (단위:g)	열경화성 프리폴리머 조성물(단위:g)
실시예 1	DPHA, 5.4	3.6	2.0 (고형분 1.4g)
실시예 2	DPHA, 5.4	3.6	3.6(고형분 2.5g)
실시예 3	TMPTA, 5.4	3.6	2.0 (고형분 1.4g)
실시예 4	DPHA, 5.4	3.6	0.7 (고형분 0.5g)
실시예 5	DPHA, 5.4	3.6	9.0 (고형분 6.3g)

비교예 1	DPHA, 6	4	-
비교예 2	DPHA, 5.4	3.6	25.0 (고형분 17.5g)

<실험예>

<측정 방법>

1) 연필 정도

5 연필정도 측정기를 이용하여 측정 표준 JIS K5400에 따라 1.0kg의 하중으로 3회 측정한 후 흠집이 없는 정도를 확인하였다.

2) 내찰상성

10 마찰시험기에 강철솜(#0000)을 장착한 후 0.5kg의 하중으로 400회 왕복한 후 흠집의 개수를 평가하였다. 흠집이 2개 이하인 경우 ○, 흠집이 2개 초과 5개 미만인 경우 △, 흠집이 5개 이상인 경우 x로 평가하였다.

3) 내광성

15 UVB 파장 영역의 자외선 램프에 72시간 이상 노출 전후 color b\*의 차이를 측정하였다.

4) 투과율 및 헤이즈

20 분광광도계(기기명: COH-400)를 이용하여 투과율 및 헤이즈를 측정하였다.

5) 컬 특성

25 제 1 코팅층을 형성한 후 필름을 10cm x 10cm 로 잘라 평면에 위치시켰을 때, 각 모서리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값을 측정하였다.

6) 원통형 굴곡 테스트

각 플라스틱 필름을 직경 3cm의 원통형 만드렐에 끼워 감은 후 크랙 발생유무를 판단하여 크랙이 발생하지 않은 경우를 OK, 크랙이 발생한

경우를 X로 평가하였다.

7) 내충격성

22g의 쇠구슬을 40cm높이에서 각 플라스틱 필름 상에 떨어뜨렸을 때  
 5 크랙 발생 유무로 내충격성을 판단하여 크랙이 발생하지 않은 경우를 OK,  
 크랙이 발생한 경우를 X로 평가하였다.

상기 물성 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
연필경도	9H	8H	8H	9H	6H	9H	4H
내찰상성	O	O	O	O	O	O	△
내광성	0.20	0.24	0.15	0.38	0.38	0.35	0.30
투과율	92.3	92.1	92.4	92.0	91.8	92.3	92.0
헤이즈	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4
굴곡테스트	OK	OK	OK	OK	OK	X	OK
컬특성	2.5cm	1.5cm	2.0cm	3.0cm	0.5cm	4.5cm	0.1cm
내충격성	OK	OK	OK	OK	OK	X	OK

10

상기 표 2와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 5의 플라스틱 필름은 각  
 물성에서 모두 양호한 특성을 나타내었다. 특히, 고경도 뿐 아니라 뛰어난  
 컬 특성 및 굴곡성을 보여 우수한 가공성을 나타내었다.

15

【특허청구범위】

【청구항 1】

3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체; 열경화성 프리폴리머  
조성물; 무기 미립자; 및 광 개시제를 포함하는 코팅 조성물을 지지 기재의  
5 적어도 일 면에 도포하는 단계; 및

상기 도포된 코팅 조성물에 대하여 광경화 및 열경화를 수행하여  
코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 플라스틱 필름의 제조방법.

【청구항 2】

10 제 1 항에 있어서,  
상기 광경화 후 열경화를 수행하는 플라스틱 필름의 제조방법.

【청구항 3】

15 제 1 항에 있어서,  
상기 열경화성 프리폴리머 조성물은 폴리에스테르계 폴리우레탄  
올리고머, 폴리올, 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 플라스틱 필름의  
제조방법.

【청구항 4】

20 제3항에 있어서,  
상기 열경화성 프리폴리머 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로  
상기 폴리에스테르계 폴리우레탄 올리고머를 10 내지 40 중량%, 상기  
폴리올을 5 내지 30 중량%, 및 상기 폴리이소시아네이트를 50 내지 80  
중량%로 포함하는 플라스틱 필름의 제조방법

25

【청구항 5】

제3항에 있어서,  
상기 폴리에스테르계 폴리우레탄 올리고머는 수평균 분자량이 1,000  
내지 100,000g/mol 인 플라스틱 필름의 제조방법.

30

## 【청구항 6】

제3항에 있어서,

상기 폴리올은 폴리에틸렌글리콜 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리아크릴 폴리올 및  
5 폴리카보네이트 폴리올디올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는  
플라스틱 필름의 제조방법.

## 【청구항 7】

제3항에 있어서,

10 상기 폴리이소시아네이트는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-  
헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실 디이소시아네이트, 이소포론  
다이소시아네이트,  $\alpha,\alpha$ -크실릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄  
다이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 및 툴루엔  
다이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 이들의 다이머(dimer)  
15 또는 트라이머(trimer)가 중합된 폴리이소시아네이트인 플라스틱 필름의  
제조방법.

## 【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

20 상기 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 및 열경화성  
프리폴리머 조성물 중 고휘분을 1:0.01 내지 1:3의 중량비로 포함하는  
플라스틱 필름의 제조방법.

## 【청구항 9】

25 제 1 항에 있어서,

상기 열경화성 프리폴리머 조성물은 디부틸틴디라우레이트(DBTDL,  
dibutyltindilaurate), 아연 옥토에이트(Zinc octoate), 철 아세틸 아세토네이트(iron  
acetyl acetate), N,N-디메틸 에탄올아민(N,N-dimethyl ethanolamine) 및  
트리에틸렌 디아민(Triethylene diamine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종  
30 이상의 촉매를 더 포함하는 플라스틱 필름의 제조방법.



제 1 항에 있어서,  
 상기 열경화는 60 내지 140℃의 온도에서 수행되는 플라스틱 필름의 제조방법.

5    **【청구항 15】**

제 1 항에 있어서,

3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체; 열경화성 프리폴리머 조성물; 무기 미립자; 및 광 개시제를 포함하는 제 1 코팅 조성물을 지지 기재의 적어도 일 면에 도포하는 단계;

10    상기 도포된 제 1 코팅 조성물에 대하여 광경화 및 열경화를 수행하는 단계;

상기 지지 기재의 다른 일 면에 3 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체; 열경화성 프리폴리머 조성물; 무기 미립자; 및 광 개시제를 포함하는 제 2 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및

15    상기 도포된 제 2 코팅 조성물에 대하여 광경화 및 열경화를 수행하는 단계를 포함하는 플라스틱 필름의 제조방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002126

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B29D 7/01(2006.01)i, C09D 4/02(2006.01)i, C09D 175/14(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)

C08J 7/04; C09D 175/14; G09F 9/00; C09D 5/29; B32B 29/00; C09D 133/08; G02B 5/30; B32B 27/20; B32B 27/08; C09D 175/04; B32B 27/18; B82Y 30/00; C08J 5/18; B29D 7/01; C09D 4/02

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) &amp; Keywords: polyester polyurethane, multi-functional, trifunctional, tetrafunctional, pentafunctional, hexafunctional, photo-curing, thermosetting, hardening, diisocyanate, isocyanate, polyisocyanate, polyol, triacrylate, tetracrylate, pentacrylate, hexaacrylate

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2007-0096329 A (LG CHEM. LTD.) 02 October 2007 See abstract; claims 1-16; paragraphs [0008]-[0064].	1-15
Y	JP 2000-112379 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 21 April 2000 See abstract; paragraphs [0018]-[0029]; claims 1-6.	1-15
Y	KR 10-1058395 B1 (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 24 August 2011 See abstract; claims 1-12.	1-15
Y	KR 10-2012-0136597 A (KIM, Yung In) 20 December 2012 See abstract; claims 1, 3-4.	11-13
A	KR 10-2007-0096328 A (LG CHEM. LTD.) 02 October 2007 See abstract; claims 1-13.	1-15
A	KR 10-2006-0114162 A (OSUNG LST. CO., LTD) 06 November 2006 See abstract; claims 1-12.	1-15
A	JP 03-182350 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 08 August 1991 See abstract; claims 1-5.	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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 JUNE 2014 (17.06.2014)

Date of mailing of the international search report

18 JUNE 2014 (18.06.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0026014 A (LG HAUSYS, LTD.) 10 March 2010 See the entire document.	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2014/002126**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0096329 A	02/10/2007	NONE	
JP 2000-112379 A	21/04/2000	JP 4266047 B2	20/05/2009
KR 10-1058395 B1	24/08/2011	KR 10-2011-0037622 A	13/04/2011
KR 10-2012-0136597 A	20/12/2012	KR 10-1302582 B1	02/09/2013
KR 10-2007-0096328 A	02/10/2007	NONE	
KR 10-2006-0114162 A	06/11/2006	NONE	
JP 03-182350A	08/08/1991	NONE	
KR 10-2010-0026014 A	10/03/2010	KR 10-1241575 B1	08/03/2013

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B29D 7/01(2006.01)i, C09D 4/02(2006.01)i, C09D 175/14(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 C08J 7/04; C09D 175/14; G09F 9/00; C09D 5/29; B32B 29/00; C09D 133/08; G02B 5/30; B32B 27/20; B32B 27/08; C09D 175/04; B32B 27/18; B82Y 30/00; C08J 5/18; B29D 7/01; C09D 4/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에스테르 폴리우레탄, 다관능, 3관능, 4관능, 5관능, 6관능, 광경화, 열경화, 경화, 디이소시아네이트, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 폴리올, 트리아크릴레이트, 테트라아크릴레이트, 펜타아크릴레이트, 헥사아크릴레이트

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2007-0096329 A (주식회사 엘지화학) 2007.10.02 요약; 청구항 1-16; 단락 [0008]-[0064] 참조.	1-15
Y	JP 2000-112379 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 2000.04.21 요약; 단락 [0018]-[0029]; 청구항 1-6 참조.	1-15
Y	KR 10-1058395 B1 (도레이첨단소재 주식회사) 2011.08.24 요약; 청구항 1-12 참조.	1-15
Y	KR 10-2012-0136597 A (김영인) 2012. 12. 20 요약; 청구항 1, 3-4.	11-13
A	KR 10-2007-0096328 A (주식회사 엘지화학) 2007.10.02 요약; 청구항 1-13.	1-15
A	KR 10-2006-0114162 A (주식회사 수성케미칼) 2006.11.06 요약; 청구항 1-12.	1-15
A	JP 03-182350 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 1991.08.08 요약; 청구항 1-5.	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  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 06월 17일 (17.06.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 06월 18일 (18.06.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-8150
---	------------------------------------

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0026014 A ((주)엘지하우시스) 2010.03.10 문서 전체 참조.	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0096329 A	2007/10/02	없음	
JP 2000-112379 A	2000/04/21	JP 4266047 B2	2009/05/20
KR 10-1058395 B1	2011/08/24	KR 10-2011-0037622 A	2011/04/13
KR 10-2012-0136597 A	2012/12/20	KR 10-1302582 B1	2013/09/02
KR 10-2007-0096328 A	2007/10/02	없음	
KR 10-2006-0114162 A	2006/11/06	없음	
JP 03-182350A	1991/08/08	없음	
KR 10-2010-0026014 A	2010/03/10	KR 10-1241575 B1	2013/03/08