(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 3 월 24 일 (24.03.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/043525 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 2/50 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009735

(22) 국제출원일: 2015 년 9 월 16 일 (16.09.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0124474 2014 년 9 월 18 일 (18.09.2014) KR
10-2015-0130565 2015 년 9 월 15 일 (15.09.2015) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/—]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **이한나 (LEE, Han Na)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김헌 (KIM, Heon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **장영래 (CHANG, Yeong Rae)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **정순화 (JUNG, Soon Hwa)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **변진석 (BYUN, Jin Seok)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 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, 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))

WO 2016/043525 A1

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITION FOR GLASS SUBSTITUTE

(54) **발명의 명칭** : 유리 대체용 경화성 조성물

(57) **Abstract**: The present invention relates to a curable composition for a glass substitute. By using a curable composition, excellent wear resistance and high hardness at a glass level can be obtained, and two-dimensional planar plastic film and three-dimensional plastic film without cracks or curls can be provided. The plastic films can be a substitute for existing glass, thereby enabling manufacturing of various electronic products, such as a display and the like, which are light and will not be easily damaged by external pressure.

(57) **요약서**: 본 발명은 유리 대체용 경화성 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 조성물을 이용하면 유리 수준의 고경도와 뛰어난 내마모성을 구현하면서도 크랙이나 컬 발생 없이 2 차원 평면 형상의 플라스틱 필름과 3 차원 입체 형상의 플라스틱 필름을 제공할 수 있다. 상기 플라스틱 필름은 기존의 유리를 대체하여 가볍고 외부 압력에 의해 파손될 염려가 없는 디스플레이 등 다양한 전자제품을 제공할 것으로 기대된다.

【명세서】

【발명의 명칭】

유리 대체용 경화성 조성물

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

본 출원은 2014년 9월 18일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0124474 호 및 2015년 9월 15일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0130565 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

【기술분야】

본 발명은 유리를 대체할 수 있는 경화성 조성물에 관한 것이다.

【배경기술】

최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬림화가 요구되고 있다. 이러한 모바일 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. 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 플라스틱 수지로 이루어진 하드코팅층을 코팅하는 필름이 제안되고 있다.

하드코팅 층의 표면 경도를 향상시키는 방법으로 하드코팅 층의 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 컬(curl)이 커지는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 박리가 생기기 쉬워지기 때문에 실용적으로 적용하기는 용이하지 않다.

특허문헌 1에는 모노머를 배제하고 자외선 경화성 폴리우레탄 아크릴레이트계 올리고머를 포함하는 바인더수지를 이용하는 플라스틱 필름 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 상기에 개시된 플라스틱 필름은 연필경도가 3H

정도로 디스플레이의 유리 패널을 대체하기에는 강도가 충분하지 않다.

한편, 심미적, 기능적 이유로 디스플레이 기기의 가장자리 일부가 굴곡되어 있거나, 전체적으로 커브된 형태의 입체적 형상을 갖는 디스플레이가 최근 주목받고 있으며, 이러한 추세는 특히 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기에서 두드러지고 있다. 그런데 이러한 입체적 형상의 디스플레이를 보호하기 위한 커버 플레이트로 유리를 사용하는 경우, 유리의 고중량 및 외부 충격에 약한 특성으로 인하여 파손의 위험이 크다.

플라스틱 수지 필름은 경량이면서도 유리보다 깨질 우려가 적으나, 입체적 구조이면서 유리와 같은 수준의 고경도를 나타내는 필름의 제조가 쉽지 않은 어려움이 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

한국공개특허 제10-2010-0041992호 (공개일: 2010.04.23)

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명은 유리를 대체할 수 있는 경화성 조성물을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

발명의 일 구현예에 따르면, 양이온 경화성 화합물; 라디칼 경화성 화합물; 하기 화학식 1의 양이온을 포함하는 양이온 중합 개시제; 및 라디칼 중합 개시제를 포함하며, 상기 양이온 경화성 화합물 총 중량에 대해 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실을 60 중량% 내지 100 중량%로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물이 제공된다.

[화학식 1]

$$R^1-A^1-\left(R^2\right)_k$$

상기 화학식 1에서,

A^1는 N, P 및 S 중 어느 하나이고,

R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐 중 어느 하나의 라디칼이고,

R^2는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6

내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴 및 탄소수 7 내지 35의 아릴알킬 중 어느 하나의 라디칼이거나, 혹은 상기 라디칼에 단일 결합, -O-, -S-, -CO-, -COO- 또는 -OCO-를 매개로 히드록시, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴 및 탄소수 7 내지 35의 아릴알킬 중 어느 하나의 라디칼이 연결된 라디칼이고,

k는 2 또는 3이다.

상기 양이온 경화성 화합물은 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 30 내지 90 중량부로 포함될 수 있다.

상기 화학식 1의 R^1은 메틸, 에틸, 프로필 또는 알릴일 수 있고, R^2는 페닐, 나프틸, 벤질, 히드록시페닐, 아세틸페닐, 아세틸옥시페닐, 메틸벤질 또는 나프틸메틸일 수 있다.

상기 양이온 중합 개시제는 PF_6, SbF_6 및 $B(C_6F_5)_4$로 이루어진 군에서 선택된 음이온을 포함할 수 있다.

상기 양이온 중합 개시제는 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 0.01 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

상기 라디칼 경화성 화합물은 다관능성 아크릴레이트일 수 있다. 구체적으로, 상기 다관능성 아크릴레이트는 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 글리세린 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사메타릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

상기 라디칼 경화성 화합물은 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 5 내지 60 중량부로 포함될 수 있다. 그리고, 상기 라디칼 중합 개시제는 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 0.01 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

상기 양이온 경화성 화합물 및 라디칼 경화성 화합물은 9:1 내지 1:9의

중량 비율로 포함될 수 있다.

상기 경화성 조성물은 무기 미립자, 산화 방지제, 유기 용매, UV 흡수제, 계면 활성제, 레벨링제 및 방오제로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

상기 경화성 조성물을 이용하여 경화 후 두께가 100㎛가 되도록 기재에 도포한 다음 200mJ/cm^2의 자외선을 조사하여 광경화하고 100 내지 130℃의 온도에서 열경화하여 코팅층을 형성하면 1.0kg의 하중에서 4H 이상의 연필경도를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 코팅층은 1% 이하의 헤이즈를 나타낼 수 있다.

【발명의 효과】

발명의 일 구현예에 따른 경화성 조성물을 이용하면 유리 수준의 고경도와 뛰어난 내마모성을 구현하면서도 크랙이나 컬 발생 없이 2차원 평면 형상의 플라스틱 필름과 3차원 입체 형상의 플라스틱 필름을 제공할 수 있다. 상기 플라스틱 필름은 기존의 유리를 대체하여 가볍고 외부 압력에 의해 파손될 염려가 없는 디스플레이 등 다양한 전자제품을 제공할 것으로 기대된다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 유리 대체용 경화성 조성물 등에 대해 설명하기로 한다.

본 명세서에서 "경화성 화합물"이란 열 및/또는 광에 의해 중합, 가교 또는 경화될 수 있는 화합물을 의미하며, 다르게 지칭되거나 별도로 구별하여 수식하지 않는 한, 광에 의해 경화될 수 있는 화합물과 열에 의해 경화될 수 있는 화합물을 모두 포함하는 의미로 사용된다. 또한, 본 명세서에서, "중합, 가교 또는 경화"는 다양한 화학 반응에 의해 경화성 화합물이 결합하여 보다 큰 분자량의 고분자를 형성하는 것으로, 중합, 가교 또는 경화는 동일한 의미로 사용될 수 있다.

발명의 일 구현예에 따르면, 양이온 경화성 화합물; 라디칼 경화성 화합물; 하기 화학식 1의 양이온을 포함하는 양이온 중합 개시제; 및 라디칼 중합 개시제를 포함하며, 상기 양이온 경화성 화합물 총 중량에 대해 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실을 60 중량% 내지 100 중량%로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물이 제공된다.

[화학식 1]

$$R^1—A^1—\left[R^2\right]_k$$

상기 화학식 1에서,

A^1는 N, P 및 S 중 어느 하나이고,

R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐 중 어느 하나의 라디칼이고,

R^2는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴 및 탄소수 7 내지 35의 아릴알킬 중 어느 하나의 라디칼이거나, 혹은 상기 라디칼에 단일 결합, -O-, -S-, -CO-, -COO- 또는 -OCO-를 매개로 히드록시, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴 및 탄소수 7 내지 35의 아릴알킬 중 어느 하나의 라디칼이 연결된 라디칼이고,

k는 2 또는 3이다.

본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

할로겐(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

탄소수 1 내지 20의 알킬은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 10의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬; 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 또는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기 또는 사이클로헥실기 등일 수 있다.

탄소수 2 내지 20의 알케닐은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알케닐일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 2 내지 20의 알케닐은 탄소수 2 내지 20의 직쇄 알케닐, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 알케닐, 탄소수 2 내지 5의 직쇄 알케닐, 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 알케닐, 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 알케닐, 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 알케닐, 탄소수 5 내지 20의 고리형 알케닐 또는 탄소수 5

내지 10의 고리형 알케닐일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 2 내지 20의 알케닐는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 또는 사이클로헥세닐 등일 수 있다.

탄소수 6 내지 30의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 6 내지 30의 아릴은 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기 등일 수 있다.

탄소수 7 내지 35의 알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, iso-프로필페닐, n-부틸페닐, iso-부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 등일 수 있다.

탄소수 7 내지 35의 아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 35의 아릴알킬은 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 등일 수 있다.

유리는 투명하며 우수한 기계적 특성을 가져 디스플레이 등에 주로 사용되고 있다. 하지만, 유리는 무겁고 외부 충격에 의해 쉽게 깨지는 성질로 인해 가벼우면서 얇은 디스플레이를 원하는 소비자의 요구를 충족시키지 못하고 있다.

이에, 가볍고 깨질 염려가 적은 플라스틱 필름으로 유리의 투명성 및 경도 등을 구현하기 위한 노력이 계속되고 있다. 하지만, 플라스틱 필름은 가혹한 조건에서 경화 및 성형될 수 있도록 저점착성, 고신율 및 적절한 인장 특성 등을 가져야 한다. 만일 이러한 특성을 충족하지 못할 경우 경화 및 성형 공정에서 경화 수축으로 인해 플라스틱 필름이 부서지거나, 성형 과정에서 플라스틱 필름에 크랙이 발생하거나 혹은 플라스틱 필름이 금형 등에 들러붙어 원하는 형상으로 성형할 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 게다가, 플라스틱 필름이 경화 및 성형에 요구되는 특성을 모두 충족하는 경우에는, 경화 후 고경도를 나타내기가 쉽지 않다.

그러나, 본 발명자들은 양이온 경화성 화합물 및 라디칼 경화성 화합물을 함께 사용하며, 양이온 경화성 화합물로 특정 에폭시 화합물을 채용하고, 열에 의해 양이온 중합을 개시하는 특정 구조의 양이온 중합 개시제를 채용함으로써, 유리의 고투명성 및 고경도를 구현하면서 우수한 가공성으로 인해 컬 또는 크랙 발생 우려가 적은 플라스틱 필름을 제공할 수 있는 경화성 조성물을 제공할 수

있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다. 또한, 상기 경화성 조성물은 우수한 가공성으로 인해 일부 또는 전체가 굴곡된 형태의 플라스틱 필름을 제공할 수 있다. 이에 따라, 상기 경화성 조성물을 이용하면 기존의 유리를 통해 얻을 수 없었던 굴곡된 형태의 디스플레이를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

구체적으로, 상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 양이온 경화성 화합물, 라디칼 경화성 화합물, 열에 의해 산을 발생시키는 양이온 중합 개시제 및 라디칼 중합 개시제를 포함함에 따라 상기 경화성 조성물을 일부 광 경화시켜 얻어진 반경화물을 원하는 형상으로 성형한 후, 혹은 성형하면서 나머지 경화성 관능기를 열 경화시켜 원하는 형상의 플라스틱 필름을 얻을 수 있다

상기 경화성 조성물은 양이온 경화성 화합물로서 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실을 포함한다. 상기 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실은 분자 내의 비사이클로헥실 그룹에 의해 경화 후에도 분자 간의 일정 거리의 확보가 가능하다. 이에 따라, 라디칼 경화성 화합물의 경화 시 발생될 수 있는 경화 수축 현상을 보완하여 플라스틱 필름에 컬이 생기는 것을 방지할 수 있다. 또한, 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실은 경화 속도가 빠르며 높은 가교 밀도를 갖는 코팅층을 형성할 수 있다. 그 결과, 상기 경화성 조성물은 미경화 성분에 의한 외관 특성의 저하 없이 유리 수준의 고경도를 갖는 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

상기 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실은 상기 경화성 조성물에 포함되는 전체 양이온 경화성 화합물 총 중량에 대해 60 중량% 내지 100 중량%, 70 중량% 내지 100 중량%, 80 중량% 내지 100 중량% 혹은 90 중량% 내지 100 중량%로 포함될 수 있다. 만일 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실의 함량이 상기 범위 미만이면, 굴곡이 있는 형상의 플라스틱 필름 제조 시 경도가 저하되고 열 성형성이 저하되는 문제가 있다.

상기 경화성 조성물은 고투명성 및 고경도와 우수한 가공성을 해치지 않는 범위 내에서 양이온 경화성 화합물로서 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실 외의 다른 에폭시 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 비제한적인 예로, 다른 에폭시 화합물로서 분자 내에 하나 이상의 에폭시기를 갖는 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 구체적으로, 다른 에폭시 화합물은 분자 내에 하나 이상의 에폭시기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족 화합물일 수 있다. 바람직하게는,

다른 에폭시 화합물로 지환족 화합물이 사용될 수 있으며, 지환족 화합물은 1 또는 2 이상의 고리를 포함할 수 있고 2 이상의 고리는 서로 단순 연결되거나, 혹은 다른 연결기에 의해 연결되거나, 혹은 하나 이상의 탄소 원자를 공유하는 축합(fused) 형태로 연결될 수 있다. 상기 지환족 화합물의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 탄소수 3 내지 90의 화합물일 수 있다.

상기 양이온 경화성 화합물은 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 30 내지 90 중량부, 40 내지 90 중량부, 50 내지 90 중량부 혹은 50 내지 80 중량부로 포함될 수 있다. 양이온 경화성 화합물을 상술한 범위로 포함하는 경화성 조성물은 유리 수준의 고경도를 구현하면서 우수한 열성형성 등을 나타내 유리를 대체할 수 있는 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

한편, 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 상기 화학식 1의 양이온을 포함하는 양이온 중합 개시제를 포함한다.

상기 화학식 1의 양이온은 탄소수 1 내지 20의 알킬 및 탄소수 1 내지 20의 알케닐 중 선택되는 그룹(화학식 1의 R^1)을 포함하여 열에 의해 산을 용이하게 생성할 수 있다. 물론, 상기 화학식 1로 표시되는 양이온은 광에 의하여도 산을 생성할 수 있다.

구체적으로, 상기 화학식 1에서 R^1은 메틸, 에틸, 프로필 또는 알릴(prop-2-en-1-yl) 등일 수 있다.

상기 화학식 1에서 A^1이 N 또는 P일 경우에는 k가 3이 되어 상기 화학식 1의 양이온은 암모늄 양이온 혹은 포스포늄 양이온일 수 있다. 반면, 상기 화학식 1 에서 A^1이 S일 경우에는 k가 2가 되어 상기 화학식 1의 양이온은 술포늄 양이온일 수 있다.

상기 화학식 1에서 R^2는 상술한 바와 같이 정의되어 상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 열에 의해 양이온 중합 반응을 개시하는 다양한 개시제를 포함할 수 있다. 상기 화학식 1에서 복수의 R^2는 서로 동일하거나 상이한 라디칼일 수 있다.

구체적으로, R^2는 페닐, 나프틸, 벤질, 히드록시페닐, 아세틸페닐, 아세틸옥시페닐, 메틸벤질 또는 나프틸메틸 등일 수 있다.

상기 양이온 중합 개시제는 화학식 1의 양이온과 이온 결합하는 음이온을 포함한다. 이러한 음이온의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로,

상기 양이온 중합 개시제는 PF_6, SbF_6 및 $B(C_6F_5)_4$로 이루어진 군에서 선택된 음이온을 포함할 수 있다.

상기 양이온 중합 개시제는 상기 화학식 1의 양이온을 포함하는 것으로서, Sanshin Chemical industry Co., Ltd에서 제조되는 San-Aid SI-B3, SI-B3A, SI-B2A, SI-60L, SI-100L, SI-110L 등을 사용할 수 있다.

상기 양이온 중합 개시제는 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 0.01 내지 5 중량부, 0.01 내지 3 중량부, 0.01 내지 1 중량부 혹은 0.1 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 양이온 중합 개시제를 상술한 범위로 사용하여 경화성 조성물로부터 형성된 플라스틱 필름에 물성 저하 없이 적절한 양이온 중합 반응이 일어나게 할 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 라디칼 경화성 화합물을 포함하여 유리 수준의 높은 경도 및 내마모성을 나타내는 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

상기 라디칼 경화성 화합물은 라디칼 중합 개시제로부터 생성된 자유 라디칼에 의해 경화될 수 있는 단량체일 수 있다. 이 중에서도 상기 양이온 경화성 화합물과 조합되어 높은 경도 및 내마모성의 플라스틱 필름을 제공하기 위해, 상기 라디칼 경화성 화합물로는 다관능성 아크릴레이트가 사용될 수 있다. 다관능성 아크릴레이트는 2 이상의 아크릴로일(acryloyl) 그룹 또는 2 이상의 메타크릴로일(methacryloyl) 그룹을 포함하는 화합물을 의미할 수 있다.

구체적으로, 상기 다관능성 아크릴레이트로는, 예를 들면, 아크릴로일 그룹 및 메타크릴로일 그룹의 당량이 약 50 내지 500g/eq, 약 50 내지 400g/eq, 약 50 내지 300g/eq, 약 50 내지 200g/eq 또는 약 50 내지 150g/eq인 다관능성 아크릴레이트가 사용될 수 있다. 이러한 다관능성 아크릴레이트는 열 성형 시 크랙이 발생할 가능성이 낮으면서도 열 성형을 통해 고경도의 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

보다 구체적으로, 다관능성 아크릴레이트로는 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트

트리아크릴레이트, 글리세린 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사메타릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다.

상기 라디칼 경화성 화합물은 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 5 내지 60 중량부, 5 내지 55 중량부, 10 내지 50 중량부 혹은 15 내지 40 중량부로 포함될 수 있다. 라디칼 경화성 화합물을 상술한 함량 범위로 포함하는 경화성 조성물은 반경화된 상태에서 저점착성을 나타내 열 성형이 용이하며, 열 경화시 경화 수축에 의해 플라스틱 필름에 크랙이 생기거나 혹은 플라스틱 필름이 원하지 않는 방향으로 만곡되는 현상을 효과적으로 방지할 수 있고, 고경도 및 내마모성을 나타내는 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

이러한 라디칼 경화성 화합물의 중합 반응을 개시하기 위한 라디칼 중합 개시제로는 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 다양한 라디칼 중합 개시제가 사용될 수 있다. 특히, 상기 라디칼 중합 개시제로는 광에 의해 자유 라디칼을 생성할 수 있는 개시제가 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 라디칼 중합 개시제로는 1-히드록시-사이클로헥실-페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트, α,α-디메톡시-α-페닐아세토페논, 2-벤조일-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모포린일)페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-몰포린일)-1-프로판온, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등이 사용될 수 있다. 또한, 현재 시판되고 있는 상품으로서 Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 651, Irgacure 369, Irgacure 907, Darocur 1173, Darocur MBF, Irgacure 819, Darocur TPO, Irgacure 907, Esacure KIP 100F 등이 사용될 수도 있다. 상기 라디칼 중합 개시제는 상기 나열한 개시제를 단독으로 사용하거나 혹은 상기 나열한 개시제 중 서로 다른 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 라디칼 중합 개시제는 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 0.01 내지 5 중량부, 0.01 내지 3 중량부, 0.01 내지 1.5 중량부 혹은 0.1 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 라디칼 중합 개시제를 상술한 범위로 사용하여 경화성

조성물로부터 형성된 플라스틱 필름에 물성 저하 없이 적절한 라디칼 중합 반응이 일어나게 할 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물에서, 양이온 경화성 화합물과 라디칼 경화성 화합물은 9:1 내지 1:9, 9:1 내지 4:6, 9:1 내지 5:5 또는 8:2 내지 6:4의 중량 비율로 포함될 수 있다. 상기 화합물들을 이러한 중량 비율로 포함하여 저점착성을 나타내 열 성형이 용이하면서 열 성형 및 열 경화 시에 컬 및 크랙 발생 없이 고경도의 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 상술한 양이온 경화성 화합물, 양이온 중합 개시제, 라디칼 경화성 화합물 및 라디칼 중합 개시제 외에 본 발명이 속한 기술분야에 통상적으로 채용되는 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 기타 첨가제로는 무기 미립자, 산화 방지제, 유기 용매, UV 흡수제, 계면 활성제, 레벨링제, 방오제 등이 예시될 수 있다.

구체적으로, 상기 경화성 조성물은 플라스틱 필름의 경도 향상을 위해 무기 미립자를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 무기 미립자로는, 예를 들면, 입경이 약 100nm 이하, 약 10 내지 약 100nm 또는 약 10 내지 약 50nm의 나노 미립자가 사용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 무기 미립자로는 실리카 입자, 알루미늄 옥사이드 입자, 티타늄 옥사이드 입자 또는 징크 옥사이드 입자 등이 사용될 수 있다. 이러한 무기 미립자는 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 약 80 중량부 이하로 포함될 수 있다.

또한, 상기 경화성 조성물은 상기 조성물의 중합 공정 동안에 혹은 상기 조성물로부터 얻어진 플라스틱 필름의 황변 현상을 억제하기 위해 산화 방지제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 산화 방지제의 예로는 페놀계 산화 방지제, 방향족 아민계 산화 방지제 또는 포스파이트계 산화 방지제 등을 들 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 2,6-디(t-부틸)-4-메틸페놀 또는 트리스(노닐페닐) 포스파이트 등을 들 수 있다. 이러한 산화 방지제는 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 약 5 중량부 이하 혹은 약 1 중량부 이하로 포함될 수 있다.

상기 경화성 조성물에 포함되는 성분들이 균일하게 혼합되고, 적절한 점도를 가져 양호한 코팅성을 갖는다면 상기 경화성 조성물은 용매를 포함하지 않을 수 있다. 일 예로, 상기 경화성 조성물은 25℃에서의 점도가 약 1,200cps 이하로 조절되어 적절한 유동성 및 도포성을 나타낼 수 있다. 만일, 상기 경화성

조성물의 균일한 혼합이 어렵거나 혹은 상기 경화성 조성물의 점도가 너무 높다면, 상기 경화성 조성물에 유기 용매를 추가로 첨가할 수 있다. 상기 유기 용매의 예로는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올과 같은 알코올; 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 알콕시 알코올; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸프로필케톤, 사이클로헥사논과 같은 케톤계 용매; 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸글리콜모노에틸에테르, 디에틸글리콜모노프로필에테르, 디에틸글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은 에테르계 용매; 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 들 수 있으며, 상기 유기 용매로는 상기 나열한 용매를 단독으로 사용하거나 혹은 상기 나열한 용매 중 두 종류 이상의 용매를 혼합하여 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매의 함량은 경화성 조성물의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 광경화 및 열경화 공정을 통해 플라스틱 필름을 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 경화성 조성물을 기재 상에 도포한 후, 일부 광경화시켜 반경화물을 얻고, 상기 반경화물을 열성형 및 열경화시켜 시트 형태뿐 아니라 굴곡이 있는 형태의 플라스틱 필름을 제조할 수 있다.

이하, 상기 경화성 조성물을 이용하여 플라스틱 필름을 제공하는 방법을 상세히 설명한다.

상기 경화성 조성물은 필요에 따라 기재의 일면 혹은 양면에 코팅될 수 있다. 이때, 상기 기재로는 플라스틱 필름의 사용 용도에 따라 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 다양한 기재가 사용될 수 있다.

그리고, 상기 경화성 조성물은 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 다양한 방법을 통해 기재 상에 코팅될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 경화성 조성물은 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 통해 코팅될 수 있다.

상기 경화성 조성물은 완전히 경화된 후 두께가 약 20㎛ 이상, 약 20 내지 약 500㎛, 약 20 내지 약 400㎛, 약 20 내지 약 300㎛, 약 50 내지 약 200㎛ 또는 약 50 내지 약 150㎛의 두께를 갖도록 코팅될 수 있다. 기존 유리 대체용 플라스틱 필름은 높은 표면 강도와 내마모성 등을 구현하기 위해 매우 두껍게 제작되었으나, 상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물을 이용하면 상기 범위의 두께로 플라스틱 필름을 제작하더라도 고경도 및 뛰어난 내마모성을 구현할 수 있다. 그러나, 상기 경화성 조성물의 코팅 두께는 상술한 범위에 한정되는 것은 아니다. 상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 열 및 광에 의한 경화를 통해 플라스틱 필름을 제조함으로써 두꺼운 플라스틱 필름을 제조하더라도 광 경화가 불완전하게 이루어지는 문제를 보완할 수 있다. 이에 따라, 상기 경화성 조성물은 두께에 상관 없이 기계적 특성이 뛰어난 플라스틱 필름을 제조할 수 있다.

제조하고자 하는 플라스틱 필름이 2차원 평면 필름이라면, 상기 경화성 조성물을 기재에 코팅한 후에, 광을 조사하거나 혹은 열을 가하거나 혹은 열을 가하면서 광을 조사함으로써 상기 경화성 조성물의 코팅층을 경화시킬 수 있다.

반면, 제조하고자 하는 플라스틱 필름이 3차원 입체 필름이라면, 상기 경화성 조성물을 기재에 코팅한 후, 광을 조사하여 반경화시킨 후에 원하는 형상으로 고정한 후 열을 가함으로써 상기 경화성 조성물로부터 굴곡이 있는 형상의 플라스틱 필름을 제조할 수 있다.

2차원 평면 필름은 3차원 입체 필름을 제조하는 방법으로도 제조할 수 있고, 혹은 3차원 입체 필름의 제조 방법을 보다 단순화하여 제조할 수 있다. 따라서, 이하에서는 3차원 입체 필름을 제조하는 방법에 대해 구체적으로 설명하며, 2차원 평면 필름을 제조하기 위한 응용 예를 간략히 설명하기로 한다.

상술한 바와 같이 상기 경화성 화합물을 기재에 코팅하여 얻은 미경화 코팅층에 광을 조사하여 일부 경화된 (혹은 반경화된) 코팅층이 얻어질 수 있다. 이때, 얻어진 일부 경화된 코팅층이 열 성형이 가능한 상태가 되도록 상기 미경화 코팅층에 조사되는 광의 세기 및 양을 조절할 수 있다.

구체적으로, 미경화 코팅층에 포함된 양이온 경화성 화합물의 전체 경화성 관능기에 대하여 약 20 내지 50몰%의 경화성 관능기가 경화되며, 라디칼 경화성 화합물의 전체 경화성 관능기에 대하여 약 80 내지 100몰% 혹은 약 90

내지 100몰%의 경화성 관능기가 경화될 수 있도록 미경화 코팅층에 조사되는 광의 세기 및 양을 조절할 수 있다. 상기 경화된 경화성 관능기의 몰수는 적외선 분광기를 통해 확인할 수 있다.

이러한 경화도를 갖는 반경화된 코팅층을 얻기 위해, 상기 미경화 코팅층에는 자외선이 약 100 내지 약 2,000mJ/cm^2, 약 100 내지 약 1,000mJ/cm^2 약 100 내지 약 500mJ/cm^{2}로 조사될 수 있다. 그리고, 상기 자외선의 조사 시간은 미경화 코팅층의 두께 및 면적 등에 따라 적절히 조절될 수 있다. 비제한적인 예로, 자외선 조사 시간은 약 30초 내지 15분 또는 약 1분 내지 약 10분 정도로 조절될 수 있다. 이와 같은 조건에서, 저점착성을 나타내 금형에 들러 붙거나 표면 변형 없이 열 성형이 가능한 상태의 도막을 얻을 수 있다. 또한, 상기 조건에서 제조된 반경화된 코팅층은 유연성을 가져 용이하게 원하는 형상으로 만곡될 수 있어 컬이나 크랙 없이 3차원 입체 형상으로 성형이 용이하다.

상기 광 조사 공정에서 사용될 수 있는 광원으로는 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 다양한 광원이 사용 가능하다. 비제한적인 예로, 고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 블랙 라이트(black light) 형광 램프 등을 사용할 수 있다.

만일 상기 경화성 조성물을 기재의 일면에만 코팅하여 반경화된 코팅층을 얻은 경우라면, 기재의 타면에 경화성 조성물을 다시 코팅하고 상술한 방법을 다시 한 번 반복하여 기재의 양면에 반경화된 코팅층을 형성할 수도 있다.

한편, 상술한 공정을 통해 반경화된 코팅층이 얻어지면, 반경화된 코팅층을 원하는 형상으로 고정하고 열을 가한다. 이때, 제조하고자 하는 플라스틱 필름이 2차원 평면 형상이라면 열 성형 공정을 생략하고 반경화된 코팅층을 평평한 곳에 둔 후 가열하여 열 경화시킬 수 있다. 반면, 제조하고자 하는 플라스틱 필름이 3차원 입체 형상이라면 원하는 형상을 구현할 수 있는 금형을 준비하여 반경화된 코팅층이 원하는 형상으로 고정된 상태에서 열을 가할 수 있다. 상기 반경화된 코팅층은 상술한 경화성 조성물로부터 제조되어 열에 의해 산이 발생되는 화학식 1의 양이온을 포함하므로, 열 성형 시에 열 경화될 수 있다. 이에 따라, 기존의 2단계 반응을 한 번에 수행함으로써 플라스틱 필름의 생산성을 보다 향상할 수 있다.

구체적으로, 준비된 금형에 반경화된 코팅층을 위치시키고, 반경화된 코팅층을 원하는 형상으로 고정한다. 이후, 원하는 형상으로 고정된 반경화된 코팅층을 일정 온도에서 일정 시간 동안 두어 열 성형 및 열 경화를 동시에 진행할 수 있다. 이때, 가열 온도 및 가열 시간은 기재의 종류 및 두께, 반경화된 코팅층의 두께, 성형하려는 형상, 금형으로부터 가해지는 압력 등에 따라 적절히 조절될 수 있다.

예를 들어, 한 쌍의 암수 금형을 일정 온도까지 가열하고, 반경화된 코팅층을 한 쌍의 암수 금형 사이에 놓고 밀착시킴으로써 열 성형 및 열 경화를 실시할 수 있다. 또한, 한 쌍의 암수 금형 중 한 쪽의 금형에 반경화된 코팅층을 놓고 진공 혹은 공기압을 가하여 밀착시킴으로써 열 성형 및 열 경화를 실시할 수 있다. 그러나, 상기 열 성형 및 열 경화 공정이 이에 한정되는 것은 아니고, 가장자리만 굴곡된 플라스틱 필름을 제조하고자 하는 경우에는 반경화된 코팅층의 가장자리가 원하는 형상으로 고정될 수 있도록 금형 외의 막대 등을 이용하여 고정하고 열 성형 및 열 경화할 수도 있다.

상기 열 성형 및 열 경화 공정을 통해 반경화된 코팅층에 열이 가해지면 상기 반경화된 코팅층에 포함된 양이온 중합 개시제로부터 산이 발생되어 양이온 경화성 화합물이 열 경화될 수 있다. 특히, 상기 반경화된 코팅층에 포함된 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실 혹은 이로부터 유래되는 올리고머는 열 성형 공정 조건에서 용이하게 산을 발생시키는 상기 화학식 1의 양이온 함유 양이온 중합 개시제에 의해 빠른 속도로 높은 가교 밀도의 경화물을 형성하는 특징을 보인다. 이에 따라, 열 성형 공정 동안 반경화된 코팅층이 충분한 경화됨으로써 별도의 열 경화 공정을 생략할 수 있다. 또한, 높은 가교 밀도의 코팅층을 형성함으로써 고경도의 플라스틱 필름을 제공하게 된다.

일 예로, 상기 경화성 조성물을 이용하여 경화 후 두께가 100㎛가 되도록 기재에 도포한 다음 200mJ/cm^{2}의 자외선을 조사하여 광경화하고 100 내지 130℃의 온도에서 열경화하여 코팅층을 형성하면 1.0kg의 하중에서 4H 이상, 5H 이상 혹은 6H 이상의 연필경도를 나타낼 수 있다. 상기 연필경도의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 9H 이하일 수 있다. 상기 연필경도의 측정 방법과 관련된 자세한 내용은 후술하는 실시예에 기재된 방법을 참조할 수 있다.

또한, 상기 코팅층은 1% 이하 혹은 0.5% 이하의 헤이즈를 나타낼 수 있다.

상기 헤이즈의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 0% 일 수 있다. 상기 헤이즈의 측정 방법과 관련된 자세한 내용은 후술하는 실시예에 기재된 방법을 참조할 수 있다.

상기 수치 범위의 연필경도 및/또는 헤이즈를 나타내기 위해서는 빠른 속도로 높은 가교 밀도의 경화층을 형성하여야 한다. 따라서, 상기 연필경도 및 헤이즈 특성으로부터 상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물은 충분히 빠른 경화 속도와 높은 가교 밀도를 구현함을 확인할 수 있다.

부가하여, 상기 반경화된 코팅층을 상술한 바와 같이 열 성형 및 열 경화하여 유리와 같은 고투명도 및 고경도를 구현하면서 컬 및 크랙 발생이 최소화된 플라스틱 필름을 제공할 수 있다.

일 예로, 상기 경화성 조성물을 상술한 제조 방법에 따라 2차원 평면 형상의 플라스틱 필름을 제조한 후, 플라스틱 필름을 가로 및 세로가 10cm인 정사각형 형태로 재단하여 평평한 바닥에 두었을 때, 가장자리 또는 일 변이 바닥에서 이격되는 거리의 최대값이 3cm 이하, 2.5cm 이하 또는 2.0cm 이하일 수 있다.

또한, 상기 2차원 평면 형상의 플라스틱 필름을 50 내지 90℃의 온도 및 80 내지 90%의 습도에서 70 내지 100시간 노출시킨 후 평평한 바닥에 두었을 때, 상기 플라스틱 필름의 가장자리 또는 일 변이 평면에서 이격되는 거리의 최대값이 약 1.0 mm 이하, 약 0.6 mm이하, 약 0.3 mm 이하일 수 있다.

다른 일 예로, 상기 경화성 조성물을 상술한 제조 방법에 따라 굴곡이 있는 3차원 입체 형상의 플라스틱 필름으로 제조하는 경우 컬이나 크랙 발생을 최소화하면서 넓은 범위의 곡률 반경을 갖는 굴곡부를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 경화성 조성물로부터 네 가장자리 중 마주보는 두 가장자리가 굴곡된 형상이거나 혹은 네 가장자리 모두 굴곡된 형상의 플라스틱 필름을 제조한 경우 각 가장자리는 2.5 내지 15의 곡률 반경을 가질 수 있다. 또한, 상기 경화성 조성물로부터 전체적으로 커브 형상의 플라스틱 필름을 제조한 경우 커프 형상의 플라스틱 필름의 곡률 반경은 2.5 내지 900의 곡률 반경을 가질 수 있다.

한편, 열 성형 및 열 경화를 거쳐 제조한 플라스틱 필름은 형상 안정화를 위해 상온에서 약 24 시간 이상 숙성될 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 경화성 조성물을 상술한 방법에 따라 제조한 플라스틱 필름은 고경도, 내충격성, 가요성, 내찰상성, 고투명도, 내구성, 내광성, 고투과율 등을 나타내어 다양한 분야에 유용하게 이용될 수 있다. 특히, 상기 플라스틱 필름은 유리와 같은 수준의 고경도 및 내마모성을 나타내면서 가볍고 쉽게 깨지지 않은 특성을 지녀 유리를 대체할 수 있는 신소재로 다양한 활용이 기대된다.

이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 경화성 조성물 및 이를 이용한 플라스틱 필름의 제조

양이온 경화성 화합물로서 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실 80g, SI-100L (제조사 sanshin) 0.5g, 라디칼 경화성 화합물로서 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트의 혼합물 20g, Irgacure 184 (제조사 BASF) 1g을 혼합하여 경화성 조성물을 제조하였다.

상기 경화성 조성물을 가로 15cm, 세로 20cm, 두께 500㎛의 폴리카보네이트 기재 상에 도포하였다. 그리고, 얻어진 도포막에 메탈할라이드 램프를 이용하여 약 200mJ/cm^2의 자외선을 조사하여 두께가 100㎛인 반경화된 코팅층을 얻었다.

이어서, 상기 반경화된 코팅층을 마주보는 두 가장자리가 5R, 90도의 굴곡을 갖도록 굽어지게 하는 암수 금형 사이에 위치시켜 100 내지 130℃의 온도에서 2 분간 방치하였다. 이후, 암수 금형을 700 내지 800kgf/cm^2의 압력으로 접합하였다.

접합이 완료된 상태에서 3분간 유지하여 열경화 및 열성형 공정을 수행하였다. 그 결과 마주보는 두 가장자리가 5R, 90도로 굴곡된 입체 구조를 갖는 플라스틱 필름을 제조하였다.

실시예 2: 경화성 조성물 및 이를 이용한 플라스틱 필름의 제조

실시예 1에서 양이온 경화성 화합물로서 3,4,3',4'-

디에폭시비사이클로헥실 60g, celloxide 2021P (제조사 Daicel) 20g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 경화성 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 플라스틱 필름을 제조하였다.

실시예 3: 경화성 조성물 및 이를 이용한 플라스틱 필름의 제조

실시예 1에서 양이온 경화성 화합물로서 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실 40g, celloxide 2021P (제조사 Daicel) 20g을 사용하고, 라디칼 경화성 화합물로서 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트의 혼합물 40g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 경화성 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 플라스틱 필름을 제조하였다.

비교예 1: 경화성 조성물 및 이를 이용한 플라스틱 필름의 제조

실시예 1에서 SI-100L (제조사 sanshin) 대신 4,4'-비스-[디(β-히드록시에톡시)페닐설포니오]페닐설파이드 비스헥사플루오로안티모네이트를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 경화성 조성물을 제조하였다.

상기 경화성 조성물을 가로 15cm, 세로 20cm, 두께 500㎛의 폴리카보네이트 기재 상에 도포하였다. 그리고, 얻어진 도포막에 메탈할라이드 램프를 이용하여 약 200mJ/cm^2의 광을 조사하여 두께가 100㎛인 반경화된 코팅층을 얻었다.

이어서, 상기 반경화된 코팅층을 마주보는 두 가장자리가 5R, 90도의 굴곡을 갖도록 굽어지게 하는 암수 금형 사이에 위치시켜 100 내지 130℃의 온도에서 2 분간 방치하였다. 이후, 암수 금형을 700 내지 800kgf/cm^2의 압력으로 접합하였다.

접합이 완료된 상태에서 3분간 유지하여 열성형 공정을 수행하였다. 이렇게 얻어진 플라스틱 필름의 굴곡 부위에서는 크랙이 발견되었다.

비교예 2: 경화성 조성물 및 이를 이용한 플라스틱 필름의 제조

실시예 1에서 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실의 함량을 80g에서 40g으로 줄이고, 상기 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실의 함량이 줄어든 만큼 비스(2-에틸헥실)-4,5-에폭시헥사히드로프탈레이트를 사용한 것을 제외하고

실시예 1과 동일한 방법으로 경화성 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 플라스틱 필름을 제조하였다.

시험예: 플라스틱 필름의 평가

(1) 연필경도

실시예 및 비교예에서 제조한 플라스틱 필름의 연필경도는 ASTM D3363-74에 따라 측정되었다. 구체적으로, 플라스틱 필름의 표면을 연필경도 측정기를 이용하여 1.0kgf의 하중으로 1회씩 그었다. 각 플라스틱 필름마다 흠집이 없는 최고 경도를 확인하고 이와 같은 실험을 5회 반복하여 평균값을 구하였다.

(2) 열성형성(thermoformability)

열성형 후 플라스틱 필름의 평면부를 금형 표면과 비교하여 변형 여부를 관찰하고, 플라스틱 필름의 굴곡부에 크랙이 형성되었는지 관찰하였다. 관찰 결과, 플라스틱 필름의 평면부에 변형이 없고, 굴곡부에 크랙이 없는 경우는 하기 표 1에 '우수'로 표시하고, 플라스틱 필름의 평면부에 변형이 있거나 혹은 굴곡부에 크랙이 있는 경우 하기 표 1에 '불량'으로 표시하였다.

(3) 점착성(tackness)

반경화 후 열성형 전 물성 측정기(texture analyzer, 스테이블 마이크로 시스템, 영국)를 이용하여, 50mm/min의 박리 속도 및 90° 의 박리 각도의 조건으로 폴리카보네이트 기재에 대한 반경화된 코팅층의 박리력을 측정하였다.

그 결과, 박리력이 0.1N/2cm 미만인 경우에는 '매우 우수', 박리력이 0.1N/2cm 이상 0.5N/2cm 미만인 경우에는 '우수', 박리력이 0.5N/2cm 이상 1.0N/2cm 미만인 경우에는 '양호', 박리력이 1.0N/2cm 이상인 경우에는 '불량'으로 표시하였다.

(4) 내광성

실시예 및 비교예에서 제조한 플라스틱 필름을 UVB 파장 영역의 자외선에 72시간 이상 노출시킨 후, 자외선에 노출되지 전과 후의 color b^*의 차이를 측정하였다.

(5) 투과율 및 헤이즈

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

상기 물성 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
연필경도	6H	6H	5H	5H	H
점착성	매우 우수	매우 우수	매우 우수	매우 우수	양호
열성형성	우수	우수	우수	불량	우수
내광성	1.8	2.1	1.6	2.1	1.5
투과율[%]	91.50	91.5	91.67	91.12	92.40
헤이즈[%]	0.37	0.37	0.42	0.38	1.3

상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 플라스틱 필름은 고경도를 나타내면서 낮은 헤이즈 값을 보였다. 이에 따라, 발명의 일 구현예에 따른 경화성 조성물의 빠른 경화 속도에 의해 열 성형 공정 동안 충분히 경화되어 높은 가교 밀도를 구현하는 것이 확인된다. 또한, 실시예 1 내지 3에서 사용된 경화성 조성물은 반경화된 상태에서 저점착성 및 우수한 열 성형성으로 인해 크랙이나 컬 발생 없이 3차원 입체 구조를 가지는 플라스틱 필름을 제공하는 것이 확인된다.

반면, 비교예 2에서 사용된 경화성 조성물은 경화 속도가 느리고 높은 가교 밀도의 코팅층을 형성하지 못하여 비교예 2에 따라 제조된 플라스틱 필름은 낮은 경도와 높은 헤이즈 값을 보였다. 그리고, 광에 의해 산이 발생되는 양이온 광중합 개시제를 이용한 비교예 1의 경우 고경도 및 헤이즈 값이 낮은 플라스틱 필름을 제공하였으나, 플라스틱 필름의 굴곡 부위에 크랙이 발견되었다. 이로써, 비교예 1의 경화성 조성물로는 3차원 입체 형상의 플라스틱 필름을 제공할 수 없음이 확인된다.

【청구범위】

【청구항 1】

양이온 경화성 화합물; 라디칼 경화성 화합물; 하기 화학식 1의 양이온을 포함하는 양이온 중합 개시제; 및 라디칼 중합 개시제를 포함하며,

상기 양이온 경화성 화합물 총 중량에 대해 3,4,3',4'-디에폭시비사이클로헥실을 60 중량% 내지 100 중량%로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물:

[화학식 1]

$$R^1 - A^1 - \left[R^2\right]_k$$

상기 화학식 1에서,

A^1는 N, P 및 S 중 어느 하나이고,

R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐 중 어느 하나의 라디칼이고,

R^2는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴 및 탄소수 7 내지 35의 아릴알킬 중 어느 하나의 라디칼이거나, 혹은 상기 라디칼에 단일 결합, -O-, -S-, -CO-, -COO- 또는 -OCO-를 매개로 히드록시, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴 및 탄소수 7 내지 35의 아릴알킬 중 어느 하나의 라디칼이 연결된 라디칼이고,

k는 2 또는 3이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 양이온 경화성 화합물을 30 내지 90 중량부로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R^1은 메틸, 에틸, 프로필 또는 알릴인 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R^2는 페닐, 나프틸, 벤질, 히드록시페닐, 아세틸페닐, 아세틸옥시페닐, 메틸벤질 또는 나프틸메틸인 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 양이온 중합 개시제는 PF_6, SbF_6 및 $B(C_6F_5)_4$로 이루어진 군에서 선택된 음이온을 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 양이온 중합 개시제를 0.01 내지 5 중량부로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 라디칼 경화성 화합물은 다관능성 아크릴레이트인 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 다관능성 아크릴레이트는 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 글리세린 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사메타릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 라디칼 경화성 화합물을 5 내지 60 중량부로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서, 상기 경화성 조성물 100 중량부에 대해 라디칼 중합 개시제를 0.01 내지 5 중량부로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 양이온 경화성 화합물 및 라디칼 경화성 화합물을 9:1 내지 1:9의 중량 비율로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 무기 미립자, 산화 방지제, 유기 용매, UV 흡수제, 계면 활성제, 레벨링제 및 방오제로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 유리 대체용 경화성 조성물.

【청구항 13】

제 1 항에 있어서, 상기 경화성 조성물을 경화 후 두께가 100㎛가 되도록 기재에 도포한 다음 200mJ/cm^2의 자외선을 조사하여 광경화하고 100 내지 130℃의 온도에서 열경화하여 얻은 코팅층의 1.0kg 하중에 대한 연필경도가 4H 이상인 경화성 조성물.

【청구항 14】

제 1 항에 있어서, 상기 경화성 조성물을 경화 후 두께가 100㎛가 되도록 기재에 도포한 다음 200mJ/cm^2의 자외선을 조사하여 광경화하고 100 내지 130℃의 온도에서 열경화하여 얻은 코팅층의 헤이즈가 1% 이하인 경화성 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/009735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/50(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08L 33/04(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)

C08F 2/50; C08F 20/18; C08L 63/00; C08J 3/24; C08L 101/00; C08F 265/00; C07D 303/04; C08G 59/24; C08L 101/02; C08F 20/06; C08L 33/04

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) & Keywords: diepoxybicyclohexyl, cation curing, radical curing, cationic polymerization initiator, SI-100L, radical polymerization initiator

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0028815 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 19 March 2009 See paragraphs [0001], [0017]-[0020], [0099] and [0106]-[0111]; examples 1-3; and claim 1.	1-14
A	KR 10-2000-0022560 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 25 April 2000 See abstract; and examples 1 and 3.	1-14
A	KR 10-2014-0051146 A (ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D' OPTIQUE)) 30 April 2014 See claims 1-7.	1-14
A	KR 10-2013-0105525 A (DAICEL CORPORATION) 25 September 2013 See abstract; and claims 1-13.	1-14
A	JP 2005-528513 A (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH.) 22 September 2005 See claims 1-12.	1-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 DECEMBER 2015 (21.12.2015)	**21 DECEMBER 2015 (21.12.2015)**
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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/009735

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0028815 A	19/03/2009	EP 2039692 A1	25/03/2009
		JP 2008-031424 A	14/02/2008
		JP 5354868 B2	27/11/2013
		US 2010-0249341 A1	30/09/2010
		US 7989523 B2	02/08/2011
		WO 2008-004504 A1	10/01/2008
KR 10-2000-0022560 A	25/04/2000	EP 0909288 A1	19/01/2000
		EP 0909288 B1	27/06/2007
		JP 2000-514109 A	24/10/2000
		JP 4058112 B2	05/03/2008
		US 2001-0034379 A1	25/10/2001
		US 2003-0203986 A1	30/10/2003
		US 6620857 B2	16/09/2003
		US 6676999 B2	13/01/2004
		WO 98-00456 A1	08/01/1998
KR 10-2014-0051146 A	30/04/2014	CA 2830092 A1	27/09/2012
		EP 2686377 A1	22/01/2014
		EP 2686377 B1	17/06/2015
		US 2014-0070149 A1	13/03/2014
		WO 2012-128740 A1	27/09/2012
KR 10-2013-0105525 A	25/09/2013	JP 2013-216860 A	24/10/2013
JP 2005-528513 A	22/09/2005	AU 2003-232928 A1	22/12/2003
		EP 1509560 A1	02/03/2005
		EP 1509560 B1	05/10/2011
		KR 10-0970803 B1	16/07/2010
		US 2006-0235101 A1	19/10/2006
		US 7595351 B2	29/09/2009
		WO 03-104296 A1	18/12/2003

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/009735

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 2/50(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 2/50; C08F 20/18; C08L 63/00; C08J 3/24; C08L 101/00; C08F 265/00; C07D 303/04; C08G 59/24; C08L 101/02; C08F 20/06; C08L 33/04

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: 디에폭시비시클로헥실, 양이온 경화, 라디칼 경화, 양이온 중합 개시제, SI-100L, 라디칼 중합 개시제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0028815 A (다이셀 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2009.03.19 단락 [0001], [0017]-[0020], [0099] 및 [0106]-[0111]; 실시예 1-3; 및 청구항 1 참조.	1-14
A	KR 10-2000-0022560 A (시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.) 2000.04.25 요약; 및 실시예 1 및 3 참조.	1-14
A	KR 10-2014-0051146 A (에실러에떼르나쇼날(꽁빠니제네랄돕띠끄)) 2014.04.30 청구항 1-7 참조.	1-14
A	KR 10-2013-0105525 A (가부시끼가이샤 다이셀) 2013.09.25 요약; 및 청구항 1-13 참조.	1-14
A	JP 2005-528513 A (훈츠만 어드밴스트 머티리얼스(스위처랜드) 게엠베하) 2005.09.22 청구항 1-12 참조.	1-14

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2015년 12월 21일 (21.12.2015)	2015년 12월 21일 (21.12.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/009735

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0028815 A	2009/03/19	EP 2039692 A1	2009/03/25
		JP 2008-031424 A	2008/02/14
		JP 5354868 B2	2013/11/27
		US 2010-0249341 A1	2010/09/30
		US 7989523 B2	2011/08/02
		WO 2008-004504 A1	2008/01/10
KR 10-2000-0022560 A	2000/04/25	EP 0909288 A1	2000/01/19
		EP 0909288 B1	2007/06/27
		JP 2000-514109 A	2000/10/24
		JP 4058112 B2	2008/03/05
		US 2001-0034379 A1	2001/10/25
		US 2003-0203986 A1	2003/10/30
		US 6620857 B2	2003/09/16
		US 6676999 B2	2004/01/13
		WO 98-00456 A1	1998/01/08
KR 10-2014-0051146 A	2014/04/30	CA 2830092 A1	2012/09/27
		EP 2686377 A1	2014/01/22
		EP 2686377 B1	2015/06/17
		US 2014-0070149 A1	2014/03/13
		WO 2012-128740 A1	2012/09/27
KR 10-2013-0105525 A	2013/09/25	JP 2013-216860 A	2013/10/24
JP 2005-528513 A	2005/09/22	AU 2003-232928 A1	2003/12/22
		EP 1509560 A1	2005/03/02
		EP 1509560 B1	2011/10/05
		KR 10-0970803 B1	2010/07/16
		US 2006-0235101 A1	2006/10/19
		US 7595351 B2	2009/09/29
		WO 03-104296 A1	2003/12/18