

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 12월 31일 (31.12.2014)

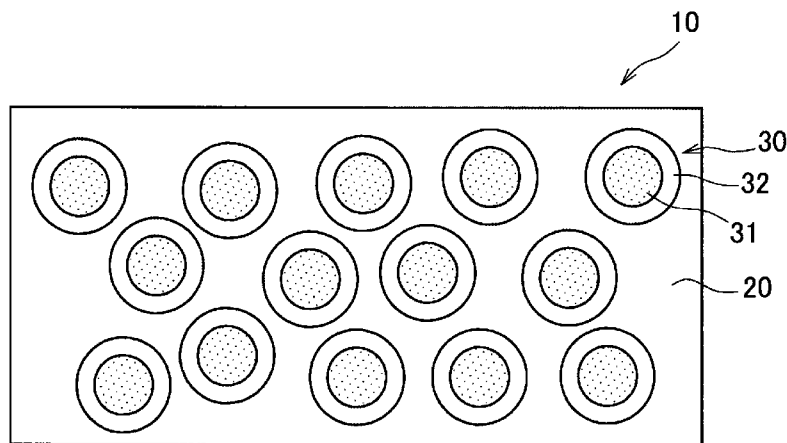


(10) 국제공개번호
WO 2014/208912 A1

- (51) 국제특허분류: *G02B 1/10* (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005170
 - (22) 국제출원일: 2014년 6월 12일 (12.06.2014)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 2013-136031 2013년 6월 28일 (28.06.2013) JP
10-2013-0116959 2013년 9월 30일 (30.09.2013) KR
 - (71) 출원인: **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 구미대로 58, Gyeongsangbuk-do (KR).
 - (72) 발명자: **코보리시게토 (KOBORI, Shigeto)**; 230-0027 카나가와현 요코하마시 츠루미쿠 스가사와초우 2-7 가부시키가이샤 삼성 요코하마켄큐우쇼나이, Kanagawa (JP).
 - (74) 대리인: **특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE)**; 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, 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, 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))

(54) Title: RESIN FILM, MANUFACTURING METHOD FOR RESIN FILM, AND COATING SOLUTION

(54) 발명의 명칭 : 수지막, 수지막의 제조 방법 및 도공액



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel and improved resin film capable of enhancing bending and self-restoring properties while maintaining high strength, a manufacturing method therefor, and a coating solution therefor. According to one aspect of the present invention, provided in order to achieve the purpose is a resin film comprising: a matrix comprising cage-shaped silsesquioxane as a structural unit; and cerium oxide-containing particles which are dispersed in the matrix and comprise a core comprising cerium oxide, and an organic polymer layer covering the core, wherein the content of the cerium oxide-containing particles is about 20 mass% to 50 mass% with respect to the total mass of the matrix and the cerium oxide-containing particles.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/208912 A1

본 발명은 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성을 향상시키는 것이 가능한, 신규하면서도 개량된 수지막, 그 제조 방법 및 도공액을 제공하는 것을 과제로 한다. 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 어느 하나의 관점에 따르면, 케이지 형상 실세스퀴옥산을 구조 단위로서 포함하는 매트릭스와, 산화세륨을 포함하는 코어 및 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하고, 매트릭스 중에 분산된 산화세륨 함유 입자를 포함하되, 산화세륨 함유 입자의 함유율은 매트릭스와 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약 20 질량% 내지 50 질량%인 것을 특징으로 하는 수지막이 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 수지막, 수지막의 제조 방법 및 도공액

기술분야

- [1] 본 발명은 수지막, 수지막의 제조 방법 및 도공액에 관한 것이다.

배경기술

- [2] JP2009-42351 A에 개시된 기술에서는, 광학 필름의 고굴절률층에 케이지(cage) 형상 실세스퀴옥산(silsesquioxane) 및 무기 산화물 미립자를 함유시킨다. 여기에서, 무기 산화물 미립자는, 코어/셸(core/shell) 구조를 지니지만, 코어 및 셸은 모두 무기물로 구성되어 있다. 또, JP2009-42351 A에 개시된 기술에서는, 하드 코트층 및 저굴절률층에도 케이지 형상 실세스퀴옥산이 포함된다. 이 기술에 따르면, 광학 필름의 강도가 향상될 것으로 기대된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 그러나, JP2009-42351 A에 개시된 광학 필름은, 굴곡성(bending성), 내크랙성(crack resistance)이 대단히 낮은 문제가 있었다. 구체적으로는, JP2009-42351 A에 개시된 광학 필름은 강도가 높은 반면, 대단히 무르고, 약간 구부린 것만으로도 용이하게 크랙이 생겨버리는 문제가 있었다. 또한, 상흔이 있을 경우에 거의 수복되지 않는 문제도 있었다. 이 때문에, 굴곡성 및 자기수복성이 높은 광학 필름이 요망되고 있었다.
- [4] 그래서, 본 발명은, 상기 문제를 감안하여 이루어진 것으로서, 본 발명의 목적으로 하는 바는, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성을 향상시키는 것이 가능한, 신규하면서도 개량된 수지막, 그 제조 방법 및 도공액을 제공하는 것에 있다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명의 한 관점은 수지막에 관한 것이다. 상기 수지막은 실세스퀴옥산을 구조 단위로서 포함하는 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 분산된 산화세륨 함유 입자를 포함하되, 상기 산화세륨 함유 입자는, 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [6] 본 발명의 다른 관점은 수지막의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 실세스퀴옥산, 산화세륨 함유 입자 및 비점이 약 160°C 이상인 용매를 혼합함으로써 도공액을 제작하는 단계; 및 상기 도공액을 이용해서 수지막을 제작하는 단계를 포함하되, 상기 산화세륨 함유 입자는 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 용매로서 비점이 약 160°C 이상인 극성 용매를 사용하므로, 수지막 중에 산화세륨 함유 입자를 안정적으로 분산시키는 것이 가능하다. 따라서, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성이 향상된 수지막을 제조할 수 있다.

- [7] 본 발명의 또 다른 관점은 도공액에 관한 것이다. 상기 도공액은 실세스퀴옥산, 산화세륨 함유 입자 및 비점이 약 160°C 이상인 용매를 포함하고, 상기 산화세륨 함유 입자는 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 수지막을 제조할 때, 용매로서 비점이 약 160°C 이상인 극성 용매를 사용하므로, 수지막 중에 산화세륨 함유 입자를 안정적으로 분산시킬 수 있다. 따라서, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성이 향상된 수지막을 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [8] 본 발명에 따르면, 수지막은, 케이지 형상 실세스퀴옥산을 구조 단위로서 포함하는 매트릭스와 산화세륨 함유 입자를 구비한다. 그리고, 산화세륨 함유 입자의 함유율은, 매트릭스와 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%이다. 이것에 의해, 수지막은, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [9] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 수지막의 개략 구성을 나타낸 단면도;
 [10] 도 2는 상기 실시형태에 따른 산화세륨 함유 입자의 구조를 일부 과단시켜서 나타낸 사시도;
 [11] 도 3은 연필 긁기 시험에 사용되는 시험 장치의 구성을 나타낸 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 본 발명의 한 관점은 수지막에 관한 것이다. 상기 수지막은 실세스퀴옥산을 구조 단위로서 포함하는 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 분산된 산화세륨 함유 입자를 포함하되, 상기 산화세륨 함유 입자는, 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [13] 상기 실세스퀴옥산은 케이지 형상일 수 있다.
- [14] 상기 산화세륨 함유 입자의 함유율은 상기 매트릭스와 상기 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%일 수 있다. 상기 범위에서 수지막은 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성을 향상시킬 수 있다.
- [15] 상기 수지막은 연필강도가 6H 이상일 수 있다.
- [16] 상기 유기 폴리머층, 즉, 셀은 폴리비닐피롤리돈을 포함할 수 있다. 이처럼 셀이 폴리비닐피롤리돈을 함유하므로, 수지막의 굴곡성 및 자기수복성이 더욱 향상된다.
- [17] 상기 유기 폴리머층의 두께는 약 1nm 이상 약 6nm 이하일 수 있다.
- [18] 상기 산화세륨 함유 입자는 평균 입경이 약 50nm 이하일 수 있다.
- [19] 상기 수지막은 매트릭스 또는 코어로부터 유래된 제1탄성 부분과 셀로부터 유래된 제2탄성 부분이 교대로 존재하며, 제1탄성 부분은 제2탄성 부분보다 탄성이 높은 것을 특징으로 한다.
- [20] 본 발명의 다른 관점은 수지막의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은

실세스퀴옥산, 산화세륨 함유 입자 및 비점이 약 160°C 이상인 용매를 혼합함으로써 도공액을 제작하는 단계; 및 상기 도공액을 이용해서 수지막을 제작하는 단계를 포함하되, 상기 산화세륨 함유 입자는 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 한다.

용매로서 비점이 약 160°C 이상인 극성 용매를 사용하므로, 수지막 중에 산화세륨 함유 입자를 안정적으로 분산시키는 것이 가능하다. 따라서, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성이 향상된 수지막을 제조할 수 있다.

[21] 상기 산화세륨 함유 입자의 함유율은 상기 실세스퀴옥산과 상기 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%일 수 있다.

[22] 상기 용매는 극성 용매일 수 있다.

[23] 상기 유기 폴리머층은 폴리비닐피롤리돈을 포함할 수 있다. 이 관점에 따르면, 산화세륨 함유 입자의 유기 폴리머층, 즉, 셀은 폴리비닐피롤리돈을 함유하므로, 수지막의 굴곡성 및 자기수복성이 더욱 향상된다.

[24] 구체예에서, 상기 수지막을 제작하는 단계는, 도공액을 기재 상에 도공하고; 상기 도공액을 건조시켜 도공층을 제작하고; 상기 도공층에 광을 조사하여 도공층 내의 케이지 형상 실세스퀴옥산끼리 중합시키는 단계를 포함한다.

[25] 본 발명의 또 다른 관점은 도공액에 관한 것이다. 상기 도공액은 실세스퀴옥산, 산화세륨 함유 입자 및 비점이 약 160°C 이상인 용매를 포함하고, 상기 산화세륨 함유 입자는 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 수지막을 제조할 때, 용매로서 비점이 약 160°C 이상인 극성 용매를 사용하므로, 수지막 중에 산화세륨 함유 입자를 안정적으로 분산시킬 수 있다. 따라서, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성이 향상된 수지막을 제조할 수 있다.

[26] 상기 실세스퀴옥산은 케이지 형상일 수 있다.

[27] 상기 산화세륨 함유 입자의 함유율은 상기 실세스퀴옥산과 상기 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%일 수 있다.

[28] 상기 용매는 극성 용매일 수 있다.

[29] 상기 도공액은 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[30] 이하에 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해서 상세히 설명한다. 또, 본 명세서 및 도면에 있어서, 실질적으로 동일한 기능 구성을 지니는 구성 요소에 대해서는, 동일한 부호를 붙임으로써 중복 설명을 생략한다.

[31] <1. 수지막의 구성>

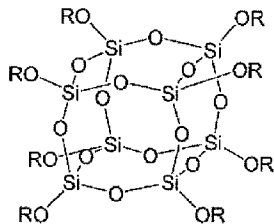
[32] 우선, 도 1 및 도 2에 의거해서, 본 실시형태에 따른 수지막(10)의 구성에 대해서 설명한다.

[33] 도 1에 나타낸 바와 같이, 수지막(10)은 매트릭스(20)와 산화세륨 함유

입자(30)를 포함한다. 매트릭스(20)는, 실세스퀴옥산을 구조 단위로서 포함하며, 바람직하게는 케이지 형상 실세스퀴옥산을 구조 단위로서 포함한다. 예를 들어, 매트릭스(20)는, 케이지 형상 실세스퀴옥산끼리 중합시킴으로써 형성된다. 여기에서, 실세스퀴옥산(SQ)이란, 주쇄골격이 Si-O 결합으로 이루어진 실록산계의 화합물로, $(RSiO_{1.5})_n$ 의 조성식으로 표시된다. 단위조성식 중에 1.5개(1.5 = sesqui)의 산소를 지니는 실록산이라고 하는 의미로, 실세스퀴옥산이라고 지칭된다. 실세스퀴옥산은, 그 조성식 $(RSiO_{1.5})_n$ 으로부터 알 수 있는 바와 같이, 무기 실리카 SiO_2 와 유기 실리콘 $(R_2SiO)_n$ 의 중간적인 물질로서의 위치를 가진다. 케이지 형상 실세스퀴옥산은, 실세스퀴옥산 중, 특히 케이지 형상의 구조를 지니는 것이다. 케이지 형상 실세스퀴옥산의 구조의 일례를 이하의 구조식 1에 나타낸다. 물론, 본 실시형태에 따른 케이지 형상 실세스퀴옥산은 구조식 1의 예로 한정되지 않는다.

[34] [구조식 1]

[35]



[36] 여기서, R기는, 다른 실세스퀴옥산의 R기와 결합하는 중합성 작용기로서, 서로 독립적으로, 아크릴기, 메타크릴기, 에폭시기 및 옥세탄기로 이루어진 군으로부터 선택된다. R기는 바람직하게는 아크릴기이다. 어느 쪽인가의 R기가 광중합성 작용기(예를 들어 아크릴기)로 될 경우, 케이지 형상 실세스퀴옥산에 광을 조사함으로써 케이지 형상 실세스퀴옥산끼리가 R기를 통해 중합된다. 즉, 케이지 형상 실세스퀴옥산은 소위 광경화성 수지로 된다. 케이지 형상 실세스퀴옥산은 중합함으로써 매우 단단한(고탄성의) 수지로 된다. 따라서, 매트릭스(20)는 매우 단단한 수지로 된다.

[37] 산화세륨 함유 입자(30)는, 매트릭스(20) 중에 분산된 입자로, 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 산화세륨을 함유하는 코어(31)와, 코어를 덮는 유기 폴리머층(즉, 셸)(32)을 구비한다. 따라서, 산화세륨 함유 입자(30)는 소위 코어 셸 구조를 지닌다. 코어(31)는 바람직하게는 산화세륨으로 구성된다. 따라서, 코어(31)는 매우 단단하다(고탄성이다).

[38] 한편, 셸(32)은 유기 폴리머를 함유한다. 구체적으로는, 셸(32)은 폴리비닐피롤리돈을 함유한다. 셸(32)은, 바람직하게는, 폴리비닐피롤리돈으로 구성된다. 셸(32)은, 유기 폴리머를 함유하므로, 코어(31)보다도 유연하다(저탄성이다). 셸(32)이 폴리비닐피롤리돈으로 구성될 경우, 셸(32)의 탄성은 특히 낮아진다. 셸(32)의 층 두께는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 약 1nm 이상 약 6nm 이하인 것이 바람직하다. 셸(32)의 층 두께가 이 범위 내의 값이

될 경우에, 굴곡성 및 자기수복성이 특히 향상된다. 층 두께는, 예를 들어, 투과형 전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)에 의해 측정가능하다.

후술하는 실시예 및 비교예에서는, 이 장치를 이용해서 층 두께를 확인하였다.

- [39] 이와 같이, 산화세륨 함유 입자(30)의 셀(32)은 유연한 유기 폴리머층으로 구성되므로, 매트릭스(20)와의 밀착성이 양호해진다. 또, 수지막(10)의 내부는, 고탄성 부분(매트릭스(20) 및 코어(31))과, 저탄성 부분(셀(32))이 혼재한다. 즉, 수지막(10)의 두께 방향 및 면방향의 어느 것에 있어서도, 고탄성 부분과 저탄성 부분이 교대로 존재한다. 구체예에서 상기 수지막은 매트릭스 또는 코어로부터 유래된 제1탄성 부분과 셀로부터 유래된 제2탄성 부분이 교대로 존재하며, 제1탄성 부분은 제2탄성 부분보다 탄성이 높은 것을 특징으로 한다.
- [40] 따라서, 수지막(10)은, 고탄성 부분을 포함하므로, 높은 강도를 유지할 수 있다. 한편, 수지막(10)은, 굴곡되었을 때 크랙을 발생하기 어렵다. 즉, 수지막(10)은 우수한 굴곡성을 지닌다. 또, 수지막(10)은, 연필 등으로 상흔이 생겨도, 그 상흔을 수복시킬 수 있다. 즉, 수지막(10)은, 자기수복성(상처의 수복성)도 우수하다. 수지막(10)이 굴곡성 및 자기수복성이 우수한 이유로서, 수지막(10)의 굴곡 시 또는 상흔이 생겼을 때 저탄성 부분이 굴곡 또는 상흔에 의한 응력을 분산시키는 점, 저탄성 부분이 굴곡 또는 상흔이 생겼을 때에 있어서도 주변의 매트릭스(20)와 강고하게 밀착하는 점이 고려된다.
- [41] 산화세륨 함유 입자(30)의 평균 입경(직경)은 특별히 한정되지 않지만, 수지막(10)을 광학 필름의 재료로서 이용할 경우, 약 50nm 이하, 예를 들면 약 1nm 이상 약 40nm 이하인 것이 바람직하다. 산화세륨 함유 입자(30)의 평균 입경이 약 50nm를 초과하면, 수지막(10)의 헤이즈(haze) 값이 크게 상승되어 버려, 투명성이 떨어지기 때문이다.
- [42]
- [43] 여기서, 산화세륨 함유 입자(30)의 평균 입경은, 산화세륨 함유 입자(30)의 입경(산화세륨 함유 입자(30)을 구라고 가정했을 때의 직경)의 산술평균치이다. 산화세륨 함유 입자(30)의 입경은, 예를 들어, 레이저 회절·산란 입도 분포계(구체적으로는, 예를 들어, HORIBA LA-920)에 의해서 측정된다. 또, 레이저 회절·산란 입도 분포계는 HORIBA LA-920에 한정되지 않는다. 이하의 실시예 및 비교예에서는, 평균 입경을 HORIBA LA-920으로 측정하였다.
- [44] 또한, 산화세륨 함유 입자(30)의 함유율은, 매트릭스(20) 및 산화세륨 함유 입자(30)의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%로 된다. 산화세륨 함유 입자(30)의 함유율이 이 범위 내로 될 경우에, 상기 효과가 얻어진다.
- [45] 수지막(10)의 용도는 특별히 한정되지 않는다. 즉, 수지막(10)은, 높은 강도와 굴곡성이 요구되는 기술분야이면, 어떤 기술분야이더라도 적용가능하다. 수지막(10)은, 예를 들어, 광학 필름, 특히 광학 필름의 하드 코트층에 적용된다.
- [46] <2. 수지막의 제조 방법>
- [47] 다음에, 수지막의 제조 방법에 대해서 설명한다. 우선, 케이스 형상

실세스퀴옥산과, 산화세륨 함유 입자(30)와, 비점이 약 160°C 이상인 극성 용매를 혼합함으로써 도공액을 제작한다. 여기에서, 산화세륨 함유 입자(30)의 함유율은, 케이지 형상 실세스퀴옥산 및 산화세륨 함유 입자(30)의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%로 된다.

[48] 또, 극성 용매는 비점이 약 160°C 이상인 것이 필요하다. 극성 용매의 비점이 약 160°C 이상으로 될 경우에, 도공액 중에서 산화세륨 입자(30)가 안정적으로 분산된다. 이러한 극성 용매로서는, 예를 들어, 다이아세톤 알코올(비점 166°C) 및 프로필렌 글라이콜(비점 188°C) 등을 들 수 있다. 물론, 비점이 약 160°C 이상인 극성 용매이면, 이들 이외의 것이어도 된다.

[49] 상기 극성 용매는 전체 도공액중 약 40질량% 내지 약 80 질량 %로 포함될 수 있다.

[50] 또한, 도공액에는, 공지의 첨가제, 예를 들어, 중합 개시제 등을 첨가해도 된다. 예를 들어, 케이지 형상 실세스퀴옥산이 광경화성 수지가 될 경우, 광중합개시제를 첨가해도 된다.

[51] 다음에, 도공액을 이용해서 수지막(10)을 제작한다. 예를 들어, 도공액을 소정의 기재(100)(도 3 참조) 상에 도공하고, 도공액을 건조시킴으로써, 도공층을 제작한다. 이어서, 도공층 내의 케이지 형상 실세스퀴옥산끼리 중합시킨다. 예를 들어, 케이지 형상 실세스퀴옥산이 광경화성 수지로 될 경우, 도공층에 광을 조사한다. 예를 들어, 메탈 할라이드 램프(metal halide lamp)를 이용해서 도공층에 광을 조사한다. 이것에 의해, 케이지 형상 실세스퀴옥산끼리 중합하고, 매트릭스(20)가 형성된다. 이상의 처리에 의해, 수지막(10)이 제작된다.

[52] [실시예]

[53] (실시예 1)

[54] 다음에, 본 실시형태의 실시예에 대해서 설명한다. 실시예 1에서는 이하의 제법에 의해 수지막을 제작하였다.

[55] 산화세륨 함유 입자 용액(훗코(HOKKO)화학공업사 제품 세리아 나노입자 10.2중량(질량)% 196질량부에 프로필렌 글라이콜 80질량부를 교반하면서 첨가함으로써, 제1배합액을 제작하였다. 여기에서, 실시예 1에서 사용한 산화세륨 함유 입자 용액은, 산화세륨 함유 입자를 용액의 총 질량에 대해서 10.2질량% 함유한다. 또, 산화세륨 함유 입자의 평균 입경은 20nm였다. 또한, 코어는 산화세륨으로 구성되고, 셸은 폴리비닐피롤리돈으로 구성되어 있다. 셸의 층 두께는 약 1.5nm였다.

[56] 이어서, 제1배합액에 케이지 형상 실세스퀴옥산(동아합성사(TOAGOSEI) 제품 AC-SQ-TA100)을 80질량부 첨가하여 60분 교반함으로써, 제2배합액을 제작하였다. 실시예 1에서 사용한 케이지 형상 실세스퀴옥산은, 구조식 1로 표시되는 구조를 지니고, R기는 모두 아크릴 기로 되어 있다. 다음에, 제2배합액에 중합 개시제(바스프 제팬사(BASF JAPAN) 제품 Irg184)를 5질량부 첨가하고, 또한 첨가제로서 DIC사 제품 RS75를 5질량부 첨가해서 30분간

교반하였다. 이것에 의해, 도공액을 완성시켰다. 이 도공액은, 고휘분(산화세륨 함유 입자+케이지 형상 실세스퀴옥산)을 도공액의 총 질량에 대해서 35질량% 함유한다. 또한, 케이지 형상 실세스퀴옥산과 산화세륨 함유 입자의 질량비는 80:20으로 된다.

- [57] 다음에, 와이어 바(wire bar)를 이용해서 도공액을 수지막의 막 두께가 10 μ m로 되도록 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 기재(두께 1mm) 상에 도포하였다. 이어서, 기재 상의 도공액을 110°C에서 약 5분간 건조 처리함으로써, 도공층을 제작하였다. 그 후, 이 도공층에 메탈 할라이드 램프로 2000 mJ의 광을 조사함으로써 수지막(경화막)을 제작하였다.
- [58] (실시에 2 내지 5)
- [59] 케이지 형상 실세스퀴옥산과 산화세륨 함유 입자의 질량비 및 용매의 종류를 변경한 것 이외에 실시예 1과 마찬가지로 처리를 행하였다.
- [60] (비교예 1 내지 13)
- [61] 비교예 1, 9 내지 13에서는, 케이지 형상 실세스퀴옥산과 산화세륨 함유 입자의 질량비 및 용매의 종류를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 처리를 행하였다. 비교예 2 내지 8에서는, 케이지 형상 실세스퀴옥산 및 산화세륨 함유 입자 중 적어도 한쪽을 다른 원료로 변경하고, 또 이들 원료의 질량비를 변경해서 실시예 1과 마찬가지로 처리를 행하였다. 표 1에 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 13에 있어서의 용액 중의 고휘분의 질량%、각 원료의 질량비 및 도공액의 용매를 정리해서 나타낸다. 또한, 표 1에는 평가 결과도 아울러서 나타내지만, 각 실시예 및 비교예의 평가 방법에 대해서는 후술한다.
- [62] 표 1

[Table 1]

	용액고형분 (질량%)	조성(질량%)		용매	평가결과		
		SQ	CeO ₂ 함유 입자		연필경 도	연필경도(2 4시간후)	내크랙 성
1	35	80	20	PG	6H	7H	O
2	35	70	30	PG	6H	7H	O
3	35	60	40	PG	6H	7H	O
4	35	50	50	PG	6H	7H	O
5	35	70	30	DAA	6H	7H	O
1	35	100	0	PG	5H	5H	×
2	35	100※1	0	PG	5H	5H	×
3	35	70	30※2	PG	6H	6H	×
4	35	70※1	30※2	PG	6H	6H	×
5	35	70	30※3	PG	3H	3H	O
6	35	70※1	30※3	PG	3H	3H	O
7	35	70	30※4	PG	3H	3H	×
8	35	70※1	30※4	PG	3H	3H	×
9	35	70	30	PG(70):MIBK (30)	5H	5H	×
10	35	70	30	PG(50):MIBK (50)	5H	5H	×
11	35	70	30	n-BuOH	5H	5H	×
12	35	70	30	2-에톡시에탄 올	5H	5H	×
13	35	70	30	PGM	5H	5H	×

[63] 표 1 중, 「PG」는 프로필렌 글라이콜을 나타내고, 「DAA」는 다이아세톤 알코올을 나타낸다. 「MIBK」는 메틸아이소부틸케톤(비점: 116.2°C)을 나타낸다. 「PGM」은 프로필렌 글라이콜 메틸 에터(비점: 120°C)를 나타낸다. 비교예 9 및 10에 있어서, PG 및 MIBK에 부여된 수치는, 이들 용매의 체적비를 나타낸다. n-BuOH(n-부탄올)의 비점은 118°C이며, 2-에톡시 에탄올의 비점은 135°C이다.

- [64] 또, ※1은 우레탄 아크릴레이트 올리고머 U-4HA(신나카무라화학공업(新中村化學工業)사 제품)을 나타낸다. ※2는 실리카 미립자 PGM-AC-2140Y(닛산화학사 제품)을 나타낸다. ※3은 가교 우레탄 유기 미립자 아트필 MM(네가미공업(根上工業)사 제품)을 나타낸다. ※4는 코어 셀형 유기 미립자 Silcrusta MK03(닛코리카사제)을 나타낸다. 코어는 PMMA로 구성되고, 셀은 실리콘(Silicone)으로 구성된다.
- [65] (굴곡성 시험)
- [66] 다음에, 수지막의 굴곡성(벤딩성, 내크랙성)을 평가하기 위하여, 굴곡성 시험을 행하였다. 구체적으로는, 기재 상에 형성된 수지막을 기재와 함께 100°C의 오븐에 60분간 투입하였다. 그 후, 크랙의 유무를 육안으로 확인하였다. 또, 기재를 구성하는 폴리메틸메타크릴레이트는 가열에 의해 연화된다. 이 결과, 수지막은 그 잔존 경화 수축력에 의해서 굴곡된다. 굴곡된 수지막은, 굴곡을 제대로 견디지 못할 경우, 크랙을 발생한다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 「○」는 육안으로 크랙을 확인할 수 없었던 것, 「×」는 육안으로 크랙을 확인할 수 있었던 것을 나타낸다.
- [67] (연필 긁기 시험)
- [68] 수지막의 강도를 평가하기 위하여, JIS-K-5600에 준거한 연필 긁기 시험을 행하였다. 여기에서, 도 3에 의거해서, 연필 긁기 시험에 이용되는 시험 장치(500)에 대해서 설명한다. 도 3은, 시험 장치(500)를 이용해서 본 실시형태에 따른 수지막(10)의 연필 긁기 시험을 행하는 상태를 나타내고 있다.
- [69] 시험 장치(500)는, 장치 본체(500A)와, 수준기(502)와, 소형 이동추(503)와, 체결도구(504)와, O형 링(505)을 구비한다. 장치 본체(500A)에는 연필(501)이 삽입되는 관통 구멍이 형성되어 있다. 관통 구멍에 삽입된 연필(501)의 길이 방향과 장치 본체(500A)의 밑면(즉, 수지막(10)의 표면)과의 각도 θ 는 45°이다. 수준기(502)는 장치 본체(500A)가 수평한 것을 확인하기 위한 부품이다. 소형 이동추(503)는, 연필(501)의 심(core)(501A)에 가해지는 하중을 조정하기 위한 부품이다. 소형 이동추(503)는 화살표(503A) 방향으로 이동 가능해지고 있다. 체결도구(504)는, 연필(501)을 장치 본체(500A) 내에 고정하는 것이다. O형 링(505)은 장치 본체(500A)에 회전가능하게 부착되어 있다. O형 링(505)은, 수지막(10) 위를 굴러감으로써, 시험 장치(500)를 시험 방향으로 이동시킨다.
- [70] 다음에, 연필 긁기 시험 방법을 설명한다. 여기에서는, 본 실시형태에 따른 수지막(10)(기재(100) 상에 형성된 것)의 연필 긁기 시험을 일례로 해서 연필 긁기 시험 방법을 설명한다.
- [71]
- [72] 우선, 시험 장치(500)에 연필(501)을 삽입, 고정한다. 다음에, 수지막(10)에 연필(501)의 중심을 누른다. 이어서, 시험 장치(500)가 수평으로 되어있는 것을 수준기(502)로 확인한다. 그 후, 소형 추(503)의 위치를 조정함으로써, 연필(501)의 심(501A)에 750g의 하중을 가한다. 다음에, 시험 장치(500)를 도 3에

나타낸 시험 방향으로 0.8mm/초의 속도로 이동시킨다. 이것에 의해, 연필(501)의 심(501A)이 수지막(10)의 표면에 긁게 된다. 이상의 처리가 연필 긁기 시험이 된다. 그 후, 육안으로 상흔의 유무를 확인한다. 상흔이 확인되었을 경우에는, 연필(501)의 심(501A)의 경도를 낮추고, 상기의 연필 긁기 시험을 행한다. 상처가 확인되지 않을 경우에는, 연필(501)의 심(501A)의 경도를 올리고, 상기의 연필 긁기 시험을 행한다. 그리고, 수지막(10)을 육안으로 관찰하여, 상흔이 확인되지 않는 최대의 경도(연필경도)를 측정한다. 이 경도는, 수지막(10)의 강도(내찰상성)를 나타내는 파라미터로 된다. 연필경도는 $7H > 6H > 5H > 4H > 3H$ 의 순번으로 높아진다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[73] (자기수복성 시험)

[74] 상기 연필 긁기 시험 장치(500)를 이용해서 자기수복성 시험을 행하였다. 구체적으로는, 상기와 마찬가지로 연필 긁기 시험을 행하고, 시험 후의 수지막을 24시간 방치하였다. 그리고, 수지막을 조준하여, 상흔이 확인되지 않은(수복된) 최대의 경도(연필경도(24시간 후))를 측정하였다. 경도가 클수록, 자기수복성이 높다고 할 수 있다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[75] (평가)

[76] 표 1에 따르면, 실시예 1 내지 5에 따른 수지막에서는, 크랙은 확인할 수 없었다. 또, 실시예 1 내지 5에 따른 수지막은, 비교예 1 내지 13에 따른 수지막보다도 강도가 높고, 자기수복성도 높은 것이 확인되었다.

[77] 또한, 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 수지막을 굴곡시킨 후 각 수지막을 레이저 현미경으로 관찰하였으며, 실시예 1에 따른 수지막은 굴곡되어도 크랙을 발생시키지 않는 반면, 비교예 1에 따른 수지막을 굴곡되었을 때 크랙이 발생되는 것이 확인되었다.

[78] 또한, 실시예 1에 따른 수지막을 경도 7H 연필로 문지른 직후 및 24시간 후에 각각 수지막을 레이저 현미경으로 관찰하였으며, 이를 통해 실시예 1의 수지막을 연필로 그은 직후에는 상흔이 형성되지만, 이로부터 24시간 경과 후에는 상흔이 소실되어 자기 수복이 되는 것을 확인할 수 있었다.

[79] 이와 같이, 실시예 1에 따른 수지막은 비교예 1보다도 강도가 높고, 또한, 굴곡성 및 자기수복성도 우수한 것을 알 수 있다. 실시예 및 비교예에 의해, 본 실시형태에 따른 수지막(10)은, 강도가 높고, 또한 굴곡성 및 자기수복성도 우수하다는 것이 확인되었다.

[80] 즉, 상기 실시예 및 비교예에 따르면, 케이지 형상 실세스퀴옥산 및 산화세륨 함유 입자의 질량비가 약 80:20 내지 약 50:50으로 될 경우에, 소망의 효과가 얻어지는 것이 확인되었다. 또, 케이지 형상 실세스퀴옥산 및 산화세륨 함유 입자 중 어느 것인가가 다른 원료로 치환된 경우, 예를 들어, 이들 질량비가 상기 범위 내였다고 해도, 소망의 효과가 얻어지지 않는 것이 확인되었다. 또한, 수지막 제조 시 사용되는 극성 용매는, 비점이 약 160°C 이상인 것이 필요한 것도 확인되었다.

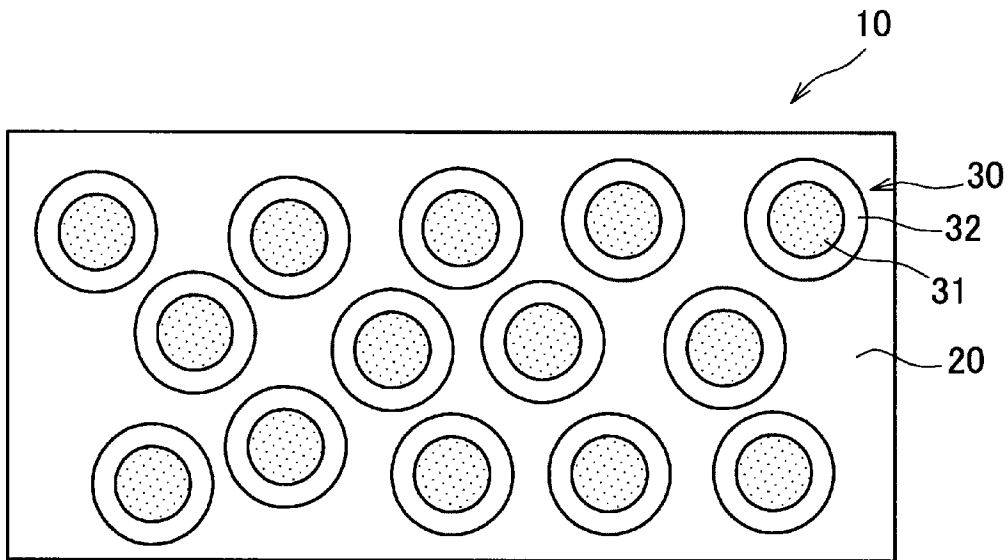
- [81] 이상으로부터, 본 실시형태에 따르면, 수지막(10)은 케이지 형상 실세스퀴옥산을 구조 단위로서 포함하는 매트릭스(20)와, 산화세륨 함유 입자(30)를 포함한다. 그리고, 산화세륨 함유 입자(30)의 함유율은 매트릭스(20)와 산화세륨 함유 입자(30)의 총 질량에 대해서 20 내지 50질량%이다. 이것에 의해, 수지막(10)은, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성을 향상시킬 수 있다.
- [82] 또, 본 실시형태에 따르면, 산화세륨 함유 입자(30)의 유기 폴리머층, 즉, 셀(32)은 폴리비닐피롤리돈을 포함하므로, 수지막(10)의 굴곡성 및 자기수복성이 더욱 향상된다.
- [83] 또한, 본 실시형태에 따르면, 수지막(10)을 제조할 때, 용매로서 비점이 160°C 이상인 극성 용매를 사용하므로, 수지막(10) 중에 산화세륨 함유 입자(30)을 안정적으로 분산시킬 수 있다. 따라서, 높은 강도를 유지하면서, 굴곡성 및 자기수복성이 향상된 수지막(10)을 제조할 수 있다.
- [84] 이상, 첨부 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해서 상세에 설명했지만, 본 발명은 이러한 예로 한정되지 않는다. 본 발명이 속하는 기술 분야에 있어서의 통상의 지식을 가진 자라면, 특허청구범위에 기재된 기술적 사상의 범주 내에 있어서, 각종 변경예 또는 수정예에 도달할 수 있는 것은 명확하고, 이들에 대해서도, 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 이해된다.

청구범위

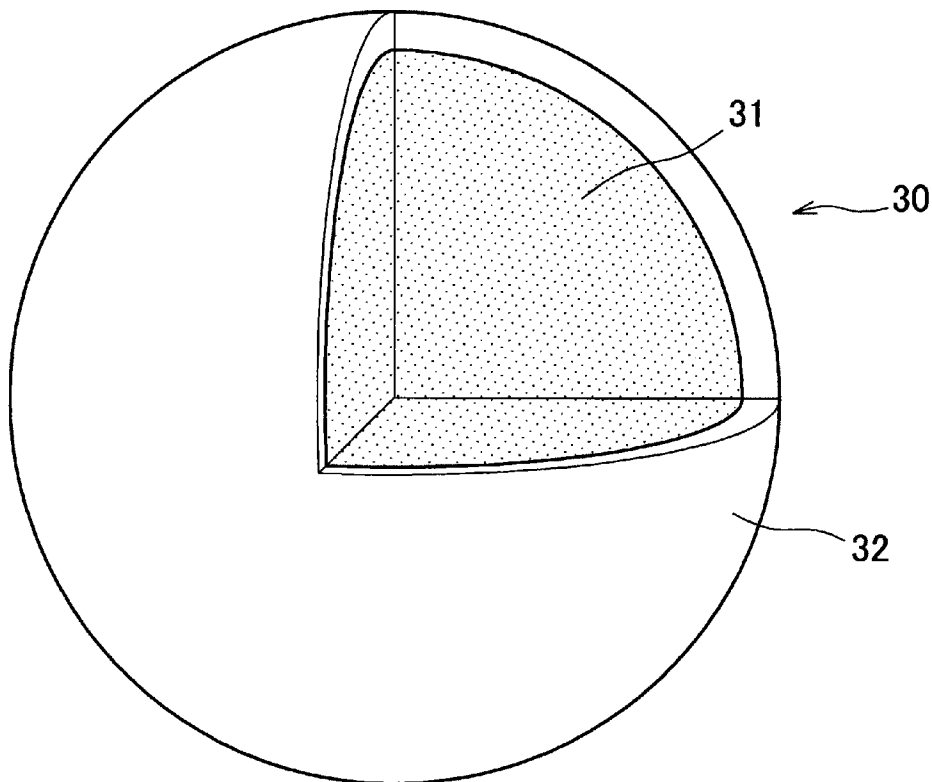
- [청구항 1] 실세스퀴옥산을 구조 단위로 포함하는 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 분산된 산화세륨 함유 입자를 포함하되, 상기 산화세륨 함유 입자는, 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 하는 수지막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 실세스퀴옥산은 케이지 형상인 것을 특징으로 하는 수지막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 산화세륨 함유 입자의 함유율은 상기 매트릭스와 상기 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%인 수지막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 수지막은 연필강도가 6H이상인 수지막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 유기 폴리머층은 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 것을 특징으로 하는 수지막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 유기 폴리머층의 두께는 약 1nm 이상 약 6nm 이하인 수지막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 산화세륨 함유 입자는 평균 입경이 약 50nm 이하인 수지막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 수지막은 매트릭스 또는 코어로부터 유래된 제1탄성 부분과 셀로부터 유래된 제2탄성 부분이 교대로 존재하며, 제1탄성 부분은 제2탄성 부분보다 탄성이 높은 것을 특징으로 하는 수지막.
- [청구항 9] 실세스퀴옥산, 산화세륨 함유 입자 및 비점이 약 160°C 이상인 용매를 혼합함으로써 도공액을 제작하는 단계; 및 상기 도공액을 이용해서 수지막을 제작하는 단계를 포함하되, 상기 산화세륨 함유 입자는 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 하는 수지막의 제조 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 실세스퀴옥산은 케이지 형상인 것을 특징으로 하는 수지막의 제조 방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 산화세륨 함유 입자의 함유율은 상기 실세스퀴옥산과 상기 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약 20질량% 내지 약 50질량%인 수지막의 제조 방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서, 상기 용매는 극성 용매인 것을 특징으로 하는 수지막의 제조 방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서, 상기 유기 폴리머층은 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 것을 특징으로 하는 수지막의 제조 방법.

- [청구항 14] 제9항에 있어서, 상기 수지막을 제작하는 단계는,
 도공액을 기재 상에 도공하고;
 상기 도공액을 건조시켜 도공층을 제작하고;
 상기 도공층에 광을 조사하여 도공층 내의 케이지 형상
 실세스퀴옥산끼리 중합시키는;
 단계를 포함하는 수지막의 제조 방법.
- [청구항 15] 실세스퀴옥산, 산화세륨 함유 입자 및 비점이 약 160°C 이상인
 용매를 포함하고,
 상기 산화세륨 함유 입자는 산화세륨을 포함하는 코어 및 상기
 코어를 덮는 유기 폴리머층을 구비하는 것을 특징으로 하는
 도공액.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 실세스퀴옥산은 케이지 형상인 것을
 특징으로 하는 도공액.
- [청구항 17] 제15항에 있어서, 상기 산화세륨 함유 입자의 함유율은 상기
 실세스퀴옥산과 상기 산화세륨 함유 입자의 총 질량에 대해서 약
 20질량% 내지 약 50질량%인 도공액.
- [청구항 18] 제15항에 있어서, 상기 용매는 극성 용매인 것을 특징으로 하는
 도공액.
- [청구항 19] 제15항에 있어서, 상기 도공액은 중합 개시제를 더 포함하는
 도공액.

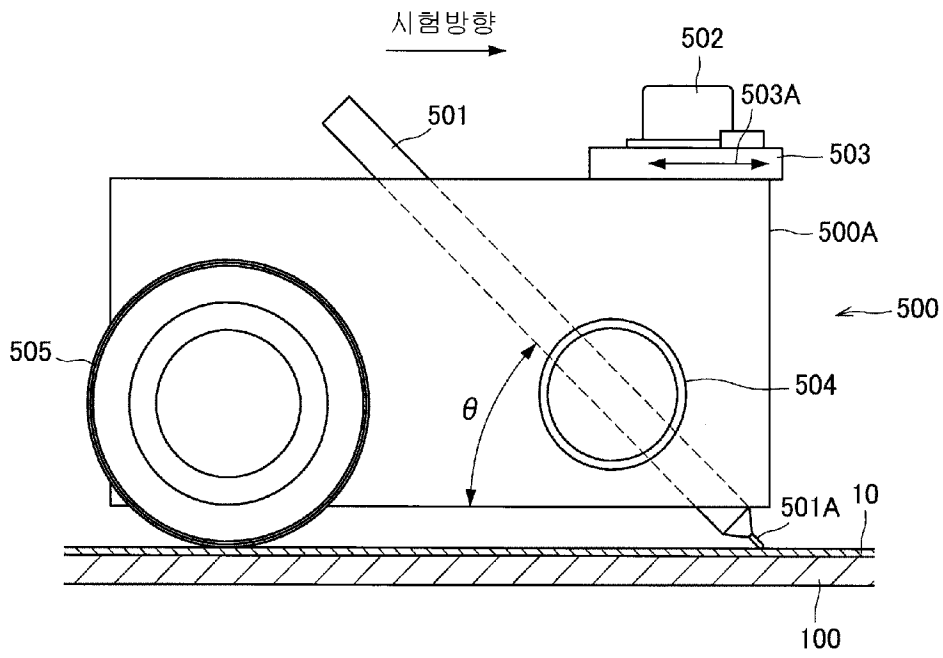
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/005170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 1/10(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i, G02F 1/1335(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)

G02B 1/10; A61K 8/02; C07F 7/02; C09K 3/18; G02B 5/30; C09D 5/22; C08J 7/04; A61K 8/19; C08J 7/12; C09K 3/00; G02F 1/1335

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: silsesquioxane, cerium oxide, core/shell, polymerization initiator and ceramic solution

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-042351 A (KONICA MINOLTA OPTO INC.) 26 February 2009 See paragraphs [0055], [0169], [0176], [0235]-[0236], [0245]-[0246], [0257].	1-7,9-19
A		8
Y	US 2010-0015188 A1 (IZU, Noriya et al.) 21 January 2010 See paragraphs [0016]-[0017] and figure 1.	1-7,9-19
A	KR 10-2012-0004474 A (SIGNET ARMORLITE, INC.) 12 January 2012 See paragraphs [0008]-[0030].	1-19
A	JP 3912288 B2 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 09 May 2007 See claims 1-15 and figure 1.	1-19
A	WO 2006-049786 A1 (TRANSITIONS OPTICAL, INC.) 11 May 2006 See paragraphs [0002]-[0003], [0040]-[0062].	1-19

 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 SEPTEMBER 2014 (02.09.2014)

Date of mailing of the international search report

03 SEPTEMBER 2014 (03.09.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/005170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-042351 A	26/02/2009	NONE	
US 2010-0015188 A1	21/01/2010	CN 101522568 A	02/09/2009
		CN 101522568 B	25/01/2012
		EP 2072466 A1	24/06/2009
		EP 2072466 A4	21/03/2012
		JP 05077941 B2	21/11/2012
		JP 2008-115370 A	22/05/2008
		WO 2008-044685 A1	17/04/2008
KR 10-2012-0004474 A	12/01/2012	CN 102388056 A	21/03/2012
		EP 2411399 A1	01/02/2012
		US 2010-0249265 A1	30/09/2010
		US 8163357 B2	24/04/2012
		WO 2010-110920 A1	30/09/2010
JP 3912288 B2	09/05/2007	EP 1389634 A1	18/02/2004
		EP 1389634 A4	18/11/2009
		EP 1389634 B1	24/10/2012
		US 2004-0186216 A1	23/09/2004
		US 7125926 B2	24/10/2006
		WO 02-077116 A1	03/10/2002
WO 2006-049786 A1	11/05/2006	AU 2005-301171 A1	11/05/2006
		AU 2005-301171 B2	18/02/2010
		CA 2598046 A1	11/05/2006
		CA 2598046 C	21/12/2010
		CA 2686420 A1	11/05/2006
		EP 1844115 A1	17/10/2007
		US 2006-0093844 A1	04/05/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
G02B 1/10(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
G02B 1/10; A61K 8/02; C07F 7/02; C09K 3/18; G02B 5/30; C09D 5/22; C08J 7/04;
A61K 8/19; C08J 7/12; C09K 3/00; G02F 1/1335

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: 실세스퀴옥산, 산화세륨, 코어/셸, 중합개시제 및 도공액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	JP 2009-042351 A (KONICA MINOLTA OPTO INC.) 2009.02.26 문단 [0055],[0169],[0176],[0235]-[0236],[0245]-[0246],[0257] 참조.	1-7,9-19 8
Y	US 2010-0015188 A1 (IZU, NORIYA 외 3명) 2010.01.21 문단 [0016]-[0017] 참조 및 도면 1.	1-7,9-19
A	KR 10-2012-0004474 A (시그넷 아모라이트, 인코포레이티드) 2012.01.12 문단 [0008]-[0030] 참조.	1-19
A	JP 3912288 B2 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 2007.05.09 청구항 1-15 및 도면 1 참조.	1-19
A	WO 2006-049786 A1 (TRANSITIONS OPTICAL, INC.) 2006.05.11 문단 [0002]-[0003],[0040]-[0062] 참조.	1-19

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 특허문헌
 “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 09월 02일 (02.09.2014)
국제조사보고서 발송일: 2014년 09월 03일 (03.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소: 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140
 심사관: 김진호
 전화번호: +82-42-481-8699

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-042351 A	2009/02/26	없음	
US 2010-0015188 A1	2010/01/21	CN 101522568 A CN 101522568 B EP 2072466 A1 EP 2072466 A4 JP 05077941 B2 JP 2008-115370 A WO 2008-044685 A1	2009/09/02 2012/01/25 2009/06/24 2012/03/21 2012/11/21 2008/05/22 2008/04/17
KR 10-2012-0004474 A	2012/01/12	CN 102388056 A EP 2411399 A1 US 2010-0249265 A1 US 8163357 B2 WO 2010-110920 A1	2012/03/21 2012/02/01 2010/09/30 2012/04/24 2010/09/30
JP 3912288 B2	2007/05/09	EP 1389634 A1 EP 1389634 A4 EP 1389634 B1 US 2004-0186216 A1 US 7125926 B2 WO 02-077116 A1	2004/02/18 2009/11/18 2012/10/24 2004/09/23 2006/10/24 2002/10/03
WO 2006-049786 A1	2006/05/11	AU 2005-301171 A1 AU 2005-301171 B2 CA 2598046 A1 CA 2598046 C CA 2686420 A1 EP 1844115 A1 US 2006-0093844 A1	2006/05/11 2010/02/18 2006/05/11 2010/12/21 2006/05/11 2007/10/17 2006/05/04