



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0074578
 (43) 공개일자 2016년06월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 17/10 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 17/10669 (2013.01)
B32B 17/10036 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7013048
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월15일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년05월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2014/052626
- (87) 국제공개번호 WO 2015/059386
 국제공개일자 2015년04월30일
- (30) 우선권주장
 1360289 2013년10월22일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
썩-고벵 글래스 프랑스
 프랑스, 에프-92400 꾸르브르와 , 아비뉴 달자스 18
- (72) 발명자
클라부 프레데리꼬
 프랑스 에프-75013 파리 튀 파스칼 (바 세) 67
라브로트 미하엘
 독일 52072 아헨 웨르브슈트라쎄 78아
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **디스플레이 시스템용 유리 패널**

(57) 요약

본 발명은 열가소성 또는 접착성 물질로 제조된 삽입물에 의해 또는 그러한 삽입물을 포함한 다층 시트에 의해 함께 접합된 둘 이상의 투명한 무기 유리 또는 플라스틱 물질 시트의 어셈블리를 포함하는 정보 표시용 유리 패널에 관한 것으로서, 상기 유리 패널 내에는 상기 표시를 가능하게 하기 위해 하나 이상의 발광단 물질이 포함되고, 여기서 상기 발광단 중 하나는 적어도 다음 기, 즉, 2개의 히드록실 기 OH; 불포화 헤테로사이클을 포함하는 탄소 기 R; 화학식 -COOR" (여기서, R"은 탄화수소 기 또는 수소임)의 탄소 기 R'에 의해 치환된 벤젠 고리를 포함한다.

(52) CPC특허분류

B32B 17/10761 (2013.01)

B32B 27/308 (2013.01)

B32B 27/365 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

B32B 2307/422 (2013.01)

B32B 2605/006 (2013.01)

(72) 발명자

르메르 마르

프랑스 에프-69100 빌뢰반느 뒤 엠 뒤뢰블 32

뒤클로 마리-크리스틴

프랑스 에프-69100 빌뢰반느 엥파스 샤틀리뉴 1

메타이 에스텔

프랑스 에프-69120 보 앙 벨랭 뒤 라마르틴 26

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 또는 접착성 사이층에 의해 또는 그러한 사이층을 포함한 다층 시트에 의해 함께 연결된 둘 이상의 투명한 무기 유리 또는 강직성 플라스틱 시트의 어셈블리를 포함하는 정보 표시용 글레이징이며, 상기 글레이징 내에는 상기 표시를 가능하게 하기 위해 하나 이상의 발광단 물질이 포함되어 있고, 여기서 상기 발광단 중 하나는 적어도

- 2개의 히드록실 OH 기,
- 헤테로사이클을 포함하는 탄소계 R 기,
- 화학식 $-COOR''$ (여기서, R'' 은 탄화수소계 기 또는 수소임)의 탄소계 R' 기

에 의해 치환된 벤젠 고리를 포함하는 것인,

정보 표시용 글레이징.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 헤테로사이클이 불포화된 것이고, 바람직하게는 상기 헤테로사이클이 방향족인 글레이징.

청구항 3

제2항에 있어서, 불포화 또는 방향족 고리의 전자가 벤젠 고리의 전자와의 공명에 관여하는 것인 글레이징.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 2개의 히드록실 기가 서로에 대해 파라 위치에 있고, R 및 R' 기가 서로에 대해 파라 위치에 있는 발광단 물질을 포함하는 글레이징.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 헤테로사이클이 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 것인 글레이징.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R' 이 $-COOR''$ 에스테르 기이고, 여기서 R'' 은, 한계치를 포함한 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소계 사슬인 글레이징.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R'' 이 5개 초과로 연속적으로 결합된 탄소 원자를 포함하는 주요 탄소계 사슬을 포함하는 탄화수소계 사슬인 글레이징.

청구항 8

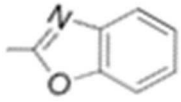
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, R'' 이 5개 초과로 연속적인 탄소 원자를 포함하는 주요 탄소계 사슬을 포함하는 선형 또는 분지형 탄소계 기이고, 상기 R'' 기가 상기 사슬이 선형인 경우에는 총 10개 초과로 탄소 원자를 포함하고, 상기 사슬이 분지형인 경우에는 총 7개 이상의 탄소 원자를 포함하는 것인 글레이징.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R 기가 불포화 헤테로사이클 및 벤젠 고리를 포함하는 것인 글레이징.

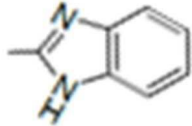
청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R 기가 벤족사졸 기를 포함하는 것인 글레이징.



청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R 기가 벤즈이미다졸 기를 포함하는 것인 글레이징.



청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 사이층이 열가소성 물질로 제조되고, 상기 발광단이 상기 열가소성 물질에 분산된 것인 글레이징.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사이층을 구성하는 열가소성 물질이 PVB, 가소화된 PVC, 폴리우레탄 PU 또는 에틸렌/비닐 아세테이트 EVA의 군으로부터 선택된 것인 글레이징.

청구항 14

열가소성 또는 접착성 사이층에 의해 함께 연결된 무기 유리 또는 플라스틱, 예컨대 PMMA 또는 폴리카르보네이트로 이루어진 두 투명 시트의 어셈블리를 포함하는 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 청구된 글레이징으로 이루어진 자동차 또는 항공기 앞유리창.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 건물, 특히 상점 윈도우, 스펀드렐 유리 또는 분할벽 또는 파티션을 위한 글레이징.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 청구된 글레이징, 및 다이오드, 임의로는 레이저 다이오드 유형의 집중적 여기 방사선을 발생하는 소스를 포함하고, 상기 방사선은 350 내지 410 nm이고, 상기 여기 방사선은 발광단 층을 포함하는 글레이징의 영역(들)을 향해 지향되는 것인, 투명 글레이징 상에 화상을 표시하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무기 유리로 제조되거나 또는 강직성 플라스틱으로 제조된 투명 지지체를 이용하는 디스플레이 시스템 분야, 특히, 자동차 앞유리창(windshield) 또는 건물용 글레이징, 특히 상점 윈도우에 관한 것이다.

[0002] 가장 특히, 본 발명은 관련 분야에서 헤드-업 디스플레이 (HUD) 시스템이라고 불리는 디스플레이 시스템 분야에 관한 것이지만, 본 발명이 이에 제한되지는 않는다. 그러한 시스템은 특히 항공기 조종석, 열차에서 뿐만 아니라 요즘에는 개인용 자동차 (차, 트럭 등)에서도 유용하다. 이 시스템은 특히, 운전자가 차량 앞의 시야로부터 눈길을 돌리지 않고도 운전자에게 차량에 대해 알리는 것을 가능하게 하고, 이렇게 함으로써 안전을 크게 증가시킨다.

배경 기술

[0003] 그러한 시스템에서, 일반적으로 글레이징은 가장 간단하게는 두 강직성 물질 시트, 예컨대 유리 시트를 포함하는 샌드위치 구조로 이루어진다. 강직성 물질 시트는 보통 폴리비닐 부티랄 (PVB)을 포함하거나 또는 폴리비닐

부티랄로 이루어지는 열가소성 사이층 시트에 의해 함께 연결된다. 본 발명의 범위에서 벗어남이 없이, 특히, 탄도-저항성 성질을 갖는 항공 또는 안전 글레이징 분야에서, 글레이징은 또한 예를 들어 폴리카르보네이트 또는 PMMA로 제조된 투명 강직성 플라스틱 시트로부터 생성될 수 있거나, 또는 유리 시트 및 하나의 그러한 강직성 플라스틱 시트의 어셈블리로부터 생성될 수 있다. 마찬가지로, 본 발명에 따른 글레이징은 유리 시트 또는 특히 위에서 언급한 유형의 투명 강직성 플라스틱 시트, 및 상기 강직성 시트에 결합된 가요성 플라스틱 시트를 포함할 수 있다. "강직성"이라는 용어는 기관의 기계적 특성이 건물 글레이징, 앞유리창 등으로서의 지지체의 용도에 적당하다는 것을 의미하는 것으로 이해한다.

[0004] 가장 통상적으로, 차에서 정보의 표시는 적층형 구조를 갖는, 다시 말해서, 두 유리 시트 및 열가소성 사이층으로 형성된 앞유리창 상에 화상을 투사함으로써 얻는다. 그러나, 그렇게 되면, 운전자가 이중 화상, 즉, 탑승칸 내부에 향하는 앞유리창의 표면에 의해 반사되는 제1 화상 및 앞유리창의 외부 표면 상에서의 반사에 의한 제2 화상을 보고, 이 두 화상은 서로에 대해 약간 오프셋된다. 이 오프셋 때문에 보이는 정보가 혼란될 수 있다. 이 문제를 극복하기 위해, 특허 US 5,013,134에서 제안된 해결책을 언급할 수 있고, 이 특허에서는 두 유리 시트 및 폴리비닐 부티랄 (PVB) 사이층으로부터 형성된 적층형 앞유리창을 이용하고, 두 외부 면이 평행하지 않고 췌기-형상이며, 이렇게 해서 디스플레이 소스에 의해 투사되고 앞유리창의 탑승칸 대향 측에 의해 반사되는 화상이 앞유리창의 외부 대향 측에 의해 반사되는 동일한 소스로부터 유래하는 동일한 화상 위에 실제적으로 겹치지는, 헤드-업 디스플레이 시스템을 서술한다. 이중 화상을 제거하기 위해, 췌기-형상 적층형 글레이징은 통상적으로 글레이징의 상부 가장자리에서부터 하부 가장자리까지 감소하는 두께를 갖는 사이층 시트를 이용함으로써 제조된다. 그러나, PVB 프로파일은 매우 규칙적이고 두께 변화를 갖지 않는 것이 필요한데, 그 이유는 이것이 조립시 앞유리창에 전해져 국지적 각도 변화를 초래하기 때문이다.

[0005] 별법으로, 특허 US 6,979,499 B2에서는 가시 광 범위의 광 방사선을 방출함으로써 여기에 응답할 수 있는, 글레이징에 직접 포함된 발광단에 적당한 파장의 입사 빔을 보내는 것을 제안한다. 이렇게 해서, 더 이상 허상이 아니라 실제 화상이 앞유리창 상에 직접 생성된다. 이 화상은 또한 차량의 모든 탑승자에게 보인다. 특히, 특허 US 6,979,499 B2는 두 외부 면이 평행하고 추가의 발광단 층이 포함된, 폴리비닐 부티랄 (PVB) 유형의 사이층 시트를 갖는 적층형 글레이징을 서술한다. 발광단은 입사하는 여기 방사선의 파장의 함수로서 선택된다. 이 파장은 보통 UV-가시 범위, 특히 350 내지 410 nm, 더 드물게는 IR 범위에 있다. 발광단은 이 입사 방사선 하에서 가시 범위의 방사선을 재방출한다. 그것은 입사 방사선이 UV 방사선일 때는 하향-전환이라고 불리고, 입사 방사선이 IR 방사선일 때는 상향-전환이라고 불린다. 이 문헌에 따르면, 그러한 구조는 임의의 물체의 화상을 앞유리창 또는 글레이징 상에 직접 재현하는 것을 가능하게 한다. 이 개시물에 따르면, 발광단 물질이 적층형 글레이징을 구성하는 시트 중 하나 (PVB 또는 유리)의 표면의 적어도 일부 위에 여러 유형의 발광단을 임의로 포함하는 연속 층 형태로 침착된다. 요망되는 화상은 발광단 층의 주어진 영역의 선택적 여기에 의해 얻어진다. 화상의 위치 및 그의 형상은 외부 수단에 의해 제어되고 변조되는 여기 소스에 의해 얻어진다.

[0006] 출원인에 의해 수행된 실험은 조립된 글레이징에 발광단을 포함한 그러한 HUD 장치가 통상적으로 비집속성 UV 여기 소스 하에서 너무 약한 휘도를 특징으로 한다는 것을 보여주었다. 그러나, 발광단의 농도는 헤이즈 값 및 앞유리창의 색에 의해 제한되고, 운전자의 시야를 방해하지 않기 위해 이것은 너무 확연해서는 안된다.

[0007] 특히, 그러한 장치로 얻은 광도는 수십 칸델라를 초과하지 않기 때문에 외부 광도가 높을 때 및 일반적으로, 주간 시야에서 광도가 여전히 매우 불충분한 것으로 보인다. 대표적으로, 앞유리창의 정상 주간 외부 조명 조건 하에서 휘도가 수백 cd/m² 정도이고, 특히 500 cd/m², 또는 심지어 1000 cd/m²보다 현저하게 큰 경우에 예를 들어 차량 운전자의 시야 영역에서 관찰자에게 단색성 방사선이 보였다는 것이 통상적인 "HUD" 시스템, 즉, 반사 원리에 따라서 작동하는 HUD 시스템으로 측정되었다.

[0008] 그러한 휘도를 얻기 위해, 다이오드 유형의 더 특이한 소스에 의해 전달되는 집중적 및 지향적 광을 발생하는 여기 소스를 이용하는 것이 가능하다.

[0009] 집중적 광원, 예컨대 다이오드 (임의로, 레이저 다이오드)의 이용과 관련된 또 다른 중대한 문제는 이용되는 발광단의 선택에 기인한다: 이것은 높은 입사 방사선 전환 효율을 가져야 하지만, 디스플레이 기능의 적당한 수명을 보장하기 위해서 외부 UV 방사선 하에서도 열화되지 않아야 하고 이것이 레이저 유형일 때는 입사하는 여기 방사선 하에서도 열화되지 않아야 한다.

[0010] 따라서, 정보가 글레이징 표면 상에 직접 표시되는 것을 가능하게 하는 그러한 글레이징에서, 발광단의 선택은 중대한 것으로 보이고, 필연적으로, 그러한 용도와 관련된 다양한 특성 및 성질들 사이의 절충이고, 그 중에서 가장 중요한 것은

- [0011] - 입사하는 여기 방사선 하에서 높은 양자 효율에 의해 제공되는 높은 휘도,
- [0012] - 입사하는 태양 UV 방사선에 대해 특히 현장에서 아리조나-WOM(Arizona-WOM)® 시험으로 측정되는 최대 내구성,
- [0013] - ISO 9050 (2003) 표준에 따라서 측정되는 헤이즈가 2% 이하이고 광 투과율이 70% 초과하도록 하는 투명도,
- [0014] - 글레이징을 형성하는 열가소성 시트와의 화학적 상용성,
- [0015] - 특히, 발광단이 글레이징에 고농도로 존재할 때, 예컨대 예를 들어 DIN 6167 표준에 따른 "황색도 지수" 시험에 의해 측정될 때, 상대적으로 중성인 색,
- [0016] - 입사하는 여기 방사선에 대해 만족스러운 내구성
- [0017] 이다.
- [0018] 위에서 개시된 모든 문제를 해결하기 위해, 특허 출원 WO 2010/139889는 입사하는 UV 여기 하에서 매우 좋은 양자 효율 및 UV 여기 하에서의 노화 시험에서 좋은 내구성에 의해 제공되는 높은 휘도를 갖는 히드록시테레프탈레이트 유형의 발광단 물질의 이용을 이미 서술한다.
- [0019] 이 특허 출원에 서술된 화합물은 매우 좋은 일반적인 성질을 갖지만, 그의 발광은 여전히 440 nm에 가까운 방출 파장, 즉 청색 방출에 중점을 둔다.
- [0020] 그러나, 앞유리창 상에 또는 상점 윈도우 상에 정보 표시의 맥락에서, 앞유리창 상에 투사되는 정보의 다색성 표시를 허용하기 위해 방출 파장이 가시 스펙트럼의 다른 색, 특히 오렌지색에 가까운 색에 중점을 둔 신규 화합물을 얻는 것이 필요한 것으로 드러난다.
- [0021] 물론, 위에서 서술된 다른 모든 성질, 특히 입사 UV 여기 하에서의 양자 효율, UV 여기 하에서의 노화 시험에서의 내구성, 및 주변 조명 하에서의 색을 유지하거나 또는 적어도, 허용될 수 없을 정도로 열화하지 않는 것이 필요하다.
- [0022] 그러나, 통례적으로, 유기 화합물의 경우에는 스토크(Stokes) 이동 (여기 스펙트럼의 최대값과 방출 스펙트럼의 최대값 사이의 차)이 낮기 때문에, 보통, 오렌지색 (즉, 550 nm 초과 방출 최대값을 가짐) 방출은 가시 범위 (대표적으로, 적어도 500 nm까지 미칠 수 있음)에서 매우 확연한 흡수를 포함할 것이다. 광 스펙트럼의 일부의 그러한 흡수는 발광단의 매우 확연한 오렌지색을 초래하여, 정보 표시에 이용되는 글레이징에서의 용도에 매우 해롭다.

발명의 내용

- [0023] 따라서, 본 발명의 목적은 글레이징의 색이 심지어 강한 일사량 하에서도 상대적으로 중성으로 보이도록 방출 최대값이 550 내지 650 nm의 파장에 중점을 두고 황색-오렌지색-적색 방출 색을 제공하지만 가시 광, 특히 440 내지 550 nm의 방사선을 약하게 흡수하는 발광단을 포함한 글레이징을 제안하는 것이다.
- [0024] 본 발명은 특허 출원 WO 2010/139889에 기술된 화합물의 발광보다 훨씬 더 높은 파장에 중점을 둔 발광을 갖는 발광단 화합물을 포함하는 글레이징에 관한 것이고, 특히, 글레이징 상에서 보이는 화상의 다색화법을 보장하기 위해서 글레이징에서 둘을 조합하는 것이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 더 구체적으로, 본 발명은 열가소성 또는 접착성 사이층에 의해 또는 그러한 사이층을 포함한 다층 시트에 의해 함께 연결된 둘 이상의 투명한 무기 유리 또는 강직성 플라스틱 시트의 어셈블리를 포함하는 정보 표시용 글레이징, 특히 자동차 앞유리창 또는 건물용 글레이징에 관한 것으로서, 상기 글레이징 내에는 상기 표시를 가능하게 하기 위해 하나 이상의 발광단 물질이 포함된다. 본 발명에 따르면, 상기 발광단 중 하나는 적어도
- [0026] - 2개의 히드록실 OH 기,
- [0027] - 바람직하게는 불포화, 특히 방향족 헤테로사이클을 포함하는 탄소계 R 기,
- [0028] - 화학식 -COOR" (여기서, R"은 탄화수소계 기 또는 수소임)의 탄소계 R'기
- [0029] 에 의해 치환된 벤젠 고리를 포함한다.

[0030] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 상기 발광단이 상기 사이층에 포함되거나 또는 그 밖에, 이 사이층과 투명 시트 중 하나의 사이에 위치하거나 또는 그 밖에, 임의의 플라스틱 투명 시트에 포함된다.

[0031] 바람직하게는, 특히 사이층이 PVB로 제조될 때, 발광단은 사이층에 포함된다.

[0032] 적당한 경우에 함께 조합될 수 있는 본 발명의 일부 유리한, 하지만 비제한적인 실시양태에 따르면,

[0033] - 불포화 고리의 전자가 벤젠 고리의 전자와의 공명에 관여하고,

[0034] - 발광단 물질이 서로에 대해 파라 위치에 있는 2개의 히드록실 기 및 서로에 대해 파라 위치에 있는 두 R 및 R' 기를 포함하고,

[0035] - 상기 불포화 헤테로사이클이 적어도 하나의 질소 원자를 포함하고,

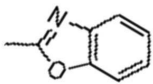
[0036] - R'이 -COOR" 에스테르 기 (여기서, R"은, 한계치를 포함한 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소계 사슬임)이고,

[0037] - R"이 5개 초과와 연속적으로 결합된 탄소 원자를 포함하는 주요 탄소계 사슬을 포함하는 탄화수소계 사슬이고,

[0038] - R"이 5개 초과와 연속적인 탄소 원자를 포함하는 주요 탄소계 사슬을 포함하는 선형 또는 분지형 탄소계 기이고, 상기 R" 기가 상기 사슬이 선형인 경우에는 총 10개 초과와 탄소 원자를 포함하고, 상기 사슬이 분지형인 경우에는 총 7개 이상의 탄소 원자를 포함하고,

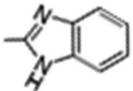
[0039] - R 기가 불포화 헤테로사이클 및 벤젠 고리를 포함하고,

[0040] - 상기 R 기가 옥사졸 기를 포함하고, 바람직하게는 벤족사졸 기를 포함하거나 또는 벤족사졸 기로 이루어지고,



[0041]

[0042] - 상기 R 기가 이미다졸 기를 포함하고, 바람직하게는 벤즈이미다졸 기를 포함하거나 또는 벤즈이미다졸 기로 이루어지고,



[0043]

[0044] - 사이층이 열가소성 물질로 제조되고, 상기 발광단이 상기 열가소성 물질에 분산되고,

[0045] - 상기 사이층을 구성하는 열가소성 물질이 PVB, 가소화된 PVC, 폴리우레탄 PU 또는 에틸렌/비닐 아세테이트 EVA의 군으로부터 선택되고,

[0046] - 상기 글레이징이 열가소성 또는 접착성 사이층에 의해 함께 연결된 무기 유리 또는 플라스틱, 예컨대 PMMA 또는 폴리카보네이트로 이루어진 두 투명 시트의 어셈블리를 포함하는 자동차 또는 항공기 앞유리창이고,

[0047] - 상기 글레이징이 건물, 특히 상점 윈도우, 스펠드렐(spandrel) 유리 또는 분할벽 또는 파티션용 글레이징이다.

[0048] 제1 측면에 따르면, 본 발명에 따른 글레이징은 자동차용 앞유리창이다. 그래서, 통례적으로, 그러한 적층형 글레이징은 열가소성 물질로 제조된 사이층에 의해 연결된 두 강직성 무기 유리 시트의 어셈블리로 이루어진다. 예를 들어, 상기 사이층을 형성하는 열가소성 물질은 PVB, 가소화된 PVC, 폴리우레탄 PU 또는 에틸렌/비닐 아세테이트 EVA의 군으로부터 선택된다.

[0049] 바람직하게는, 열가소성 물질은 PVB이다.

[0050] 한 가능한 실시양태에 따르면, 투명 시트는 일련의 PVB/PET/PVB 층 (여기서, PET는 폴리에틸렌 테레프탈레이트)을 포함한 다층 시트에 의해 함께 연결된다.

[0051] 특히, 본 발명에 따른 적층형 글레이징은 얇은 발광단 층을 글레이징의 유리 관유리 중 하나 상에 또는 사이층, 예컨대 PVB-유형 열가소성 시트 상에 스크린인쇄, 분사, 롤러, 코팅 또는 잉크젯 기술 또는 그 밖에, 오프셋,

플렉소그래픽 또는 포토그라비아 유형의 기술로부터 선택되는 기술에 의해 용매 및 임의로, 중합체 결합제를 함유하는 용액 형태로 침착시킨 다음에 오토클레이브에서 글레이징을 적층시키는 방법에 의해 얻을 수 있다. 또한, 발광단은 열가소성 시트의 제조 동안에 압출에 의해 일반적으로 분말 형태로 직접 도입될 수 있다.

- [0052] 대표적으로, 본 발명에 따른 그러한 앞유리창에서, 적층 단계 후에 본 발명에 따른 발광단은 상기 열가소성 물질에 분산된다.
- [0053] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에 따른 글레이징은 예를 들어 공개 EP 0 893 340 B1 또는 WO 2007/003849에 서술된 항공기 앞유리창이다.
- [0054] 제3 측면에 따르면, 본 발명에 따른 글레이징은 정보의 표시를 가능하게 하는 건물, 특히 상점 윈도우, 스펀드 셀 유리 또는 분할벽 또는 파티션용 글레이징이다.
- [0055] 본 발명의 범위에서 벗어남이 없이 및 제4 측면에 따르면, 또한, 글레이징은 예를 들어 폴리에스테르로 제조된 가요성 플라스틱 시트가 접착성 물질, 예를 들어 아크릴 접착제 사이층에 의해 결합된 유리 시트로 이루어질 수 있다.
- [0056] 마지막으로, 본 발명은 상기 실시양태 중 하나에서 청구된 글레이징 및 방사선이 350 내지 410 nm인 다이오드, 임의로는 레이저 다이오드 유형의 집중적 여기 방사선 발생 소스를 포함하고, 여기 방사선이 발광단 층을 포함하는 글레이징의 영역(들)을 향해 지향되는 것인, 투명 글레이징 상에 화상을 표시하는 장치에 관한 것이다.
- [0057] 디스플레이 장치에서, UV-가시 방사선 발생 소스는 대표적으로 410 nm 미만, 바람직하게는 대략 405 nm 정도의 파장을 갖는 UV-가시 여기 방사선을 방출하는 적어도 하나의 레이저 다이오드를 포함한다.
- [0058] 바람직하게는, 디스플레이 장치는 또한 특히 휘도를 예를 들어 글레이징의 일사량 조건의 함수로서 글레이징의 외부 조명 조건에 맞추기 위해 UV-가시 방사선 발생 소스의 출력을 변조하는 수단을 포함한다.
- [0059] 예를 들어, 변조 수단은 주간 이용에 적합한 적어도 하나의 출력 및 그 출력보다 낮은, 야간 이용에 적합한 적어도 하나의 출력을 정할 수 있다.
- [0060] 본 발명 및 그의 이점은 하나의 첨부 도면과 관련하여 본 발명의 다음 실시양태를 읽을 때 더 잘 이해될 것이다.
- [0061] 첨부 도면은 본 발명 및 그의 이점을 예시하는 것을 가능하게 한다.
- [0062] 이 도면에서는 본 발명에 따른 앞유리창 및 장치를 개략적으로 나타낸다.
- [0063] 앞유리창(1)은 대표적으로 유리로 제조된 두 시트(2) 및 (9)로 이루어지지만, 그것은 또한 예를 들어 폴리카르보네이트로 제조된 강직성 및 강한 플라스틱 지지체 또는 시트로 이루어질 수 있을 것이다. 두 시트 사이에 열가소성 사이층 시트(3), 예컨대 PVB (폴리비닐 부티랄), 가소화된 PVC, PU 또는 EVA, 또는 그 밖에, 예를 들어 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트)를 포함한 다층 열가소성 시트가 존재하고, 다층 열가소성 시트에서 일련의 층은 예를 들어 PVB/PET/PVB이다.
- [0064] 본 발명에 따른 유기 발광단의 입자는 다양한 시트의 조립 전에 열가소성 시트의 압출 동안에 직접, 또는 위에서 언급한 기술 중 하나에 의한 침착에 의해 사이층 열가소성 시트(3) 내에 삽입된다. 침착은 글레이징의 내부 시트의 내부 면의 적어도 한 부분 위에 또는 열가소성 시트의 내부 면의 적어도 한 부분 위에 수행된다.
- [0065] 바람직하게는, 적층 전에 발광단 입자는 주로 1 내지 100 μm 의 크기 분포를 갖는다. "주로"라는 용어는 상업적 분말을 구성하는 입자의 90% 초과가 1 내지 100 μm 의 직경을 갖는 것을 의미하는 것으로 이해한다.
- [0066] 여기 광 방사선을 방출하는 소스(4)가 400 nm에 가까운 파장을 갖는 입사하는 집중적 방사선(7)을 보내는 데 이용된다. 적층 후 사이층 열가소성 시트(3)에 분자 형태로 존재하는 발광단(10)은 입사 방사선에 대해 높은 흡수 계수를 갖는다. 따라서, 발광단은 가시 범위의 강렬한 방사선을 재방출한다.
- [0067] 그 다음, 발광단에 의해 방출된 가시 방사선은 운전자의 눈(5)으로 직접 관찰할 수 있고, 따라서 운전자는 도로에서 그의 눈길을 돌리지 않아도 앞유리창 상에서 물체를 본다. 이 방식으로, 화상이 적층형 앞유리창 상에 직접 생성될 수 있고, 적층형 앞유리창의 구조, 예를 들어 사이층 시트의 두께를 맞추는 것이 필요하지 않고, 이렇게 함으로써 HUD 시스템의 경제적 제조를 가능하게 한다.
- [0068] 집중적 방사선을 발생시키는 데 이용되는 소스는 예를 들어 다이오드, 임의로는 레이저 다이오드 유형의 UV-가시

소스이다.

- [0069] 한 가능한 실시양태에 따르면, 특허 출원 US2005/231652, 문단 [0021]에 서술된 방법에 따라 여기파를 변조하기 위해 DLP 프로젝터를 이용하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명에 따라서, UV-가시 여기 소스로서 특허 출원 US 2004/0232826에 서술된, 특허 도 3과 관련해서 서술된 장치를 이용하는 것이 가능하다.
- [0070] 위에서 지시된 바와 같이, 발광단은 PVB 시트의 압출 동안에 PVB 시트 내에 삽입될 수 있거나, 또는 그 밖에, 발광단은 유리 또는 PVB 시트 상에 예를 들어 스크린인쇄, 분사, 롤러, 코팅 또는 잉크젯 기술에 의해 또는 그 밖에, 오프셋, 플렉소그래픽 또는 포토그래비아 유형의 기술에 의해 침착될 수 있다.
- [0071] 바람직하게는, 상기 기술 중 하나에 의한 침착은 신속하게 증발하는 용매에 발광단 입자를 용해하거나 또는 분산시킨 후에 수행되고, 또한, 열가소성 시트 자체가 PVB로 제조될 때 열가소성 시트 내에 발광단이 포함되는 것을 용이하게 하기 위해, 용매는 열가소성 시트를 구성하는 물질, 예를 들어 PVB를 용해된 형태로 함유할 수 있다.
- [0072] 본 출원인은 투명 글레이징에 의해 화상을 표시하기 위한 응용의 맥락 내에서 본 발명에 따른 발광단의 이용이 그러한 응용에 필요한 다음 요건을 효과적으로 충족시키는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다:
- [0073] a) 화상의 허용가능한 선예도,
- [0074] b) 운전자에 의해 상이 관찰될 수 있기에 충분한 발광 세기,
- [0075] c) 70% 초과 의 광 투과율.
- [0076] 분명히, 상기 실시양태는 위에 서술된 측면들 중 어느 것에서도 본 발명을 결코 제한하지 않는다.
- [0077] 실시예:
- [0078] 다음 실시예는 본 발명에 따른 적층형 앞유리창의 예시 실시양태 및 선행 기술에 대한 그의 이점을 예시하는 것을 가능하게 한다
- [0079] 실시예에서는, 다양한 비교 적층형 글레이징 및 본 발명에 따른 적층형 글레이징을 합성하였다. 모든 글레이징은 760 μm의 두께를 갖는 PVB 사이층 시트에 의해 연결된 일련의 두 유리 시트를 포함하였다. 조립은 관련 분야의 잘 알려진 기술에 따라서 수행하였다.
- [0080] 적층 전, 조립 단계 전에 아래에 주어진 구조 화학식을 갖는 발광단의 층을 약 10x10 cm²의 치수를 갖는 정사각형으로서 통상적인 분사 기술에 의해 내부 유리 시트(2) 상에 PVB 시트 대향 측에 침착시켰다(도면 참조).
- [0081] 더 구체적으로, 발광단을 미리 에탄올 또는 테트라히드로푸란 (THF) 유형의 용매에 희석시켰다. 희석은 용액의 부피를 최소화하기 위해서 용매에서의 발광단의 최대 용해도에 가깝게 수행하였다.
- [0082] 그 다음, 혼합물을 용매 건조 후에 유리 m² 당 대략 5 g 정도의 고체의 중량을 얻도록 통상적인 기술에 따라 유리 시트 상에 분사함으로써 침착시켰다.
- [0083] 그 다음, 용매를 증발하도록 두었고, 그 다음, 현장에서 통상적인 오토클레이브 기술에 따라서 두 유리 시트 및 PVB 시트의 적층을 수행하였다. 이렇게 해서, 도면에 도시된 앞유리창을 얻었다.
- [0084] 얻은 다양한 글레이징에 대해 다음 프로토콜에 따라서 위에 서술된 매개변수를 측정하였다.
- [0085] 글레이징의 내열성은 유럽 표준 ECE R43 A3/5에 서술된 시험에 따라서 수행하였다.
- [0086] 시험된 모든 분자에 관해, 절대 발광 세기를 UV-가시 분광계로 측정하였고, 최대 발광 세기를 발광단의 분자 농도로 나눔으로써 서로 비교하였다. 기준 세기(100)는 실시예 1에 따른 기준 화합물에 기인한다.
- [0087] 방출은 사람 눈의 감도가 파장에 따라 크게 변하는 파장 범위에 있다 (특히, 녹-황색 범위에서 더 큰 감도를 가짐). 또한, 시험된 모든 모듈에 관해, 한 동일한 분자 농도에서 방출 파장의 함수로서 사람 눈의 시감 효능을 고려하여 상대 휘도를 상기 데이터에 기초하여 계산하였다.
- [0088] 입사하는 태양 UV 방사선에 대한 내구성은 90°C의 온도에서 ISO 4892 (제2부) 표준에 따라서 태양 방사선을 시뮬레이션하기 위해, 크세논 아크 램프에 의해 방출되는 방사선에 글레이징을 노출시키는 것으로 이루어지는 WOM 아리조나® 시험으로 측정하였다. 그러한 노출은 발광단의 약 10배 가속 노화를 가능하게 하였다. 초기 휘도에 대한 3000 시간 노출 (따라서, 실제 조건 하에서 실질적으로 3년 사용에 상응함) 후 휘도의 측정은 UV 방사

선 하에서 다양한 발광단의 내구성 성질을 직접적으로 및 간단하게 추정하고 비교하는 것을 가능하게 하였다.

[0089] 여기 방사선 하에서의 내구성은 다음 방법에 따라서 측정하였다.

[0090] 405 nm의 방출 파장을 갖는 출력 다이오드가 발광단 층을 포함하는 글레이징의, 약 1 mm²의 표면에 걸친 부분 상으로 직접 지향되었다. 휘도 계측기를 방출된 광 반점에 향하게 하고, 연속적으로 휘도 (cd/m²)를 측정하였다.

[0091] 그 다음, 500 h 후, 초기 휘도를 기준으로 한 조사된 부분의 상대 휘도를 측정하고, 이 값은 본 발명에 따르면 입사하는 집중적 방사선 하에서의 발광단의 내구성을 특성화한다. 큰 출력의 고정된 반점에 의한 연속 조명은 발광단의 신속한 열화를 초래할 수 있고, 따라서 그의 휘도의 신속한 감소를 초래할 수 있다. 특히, 상대 휘도 1은 발광단이 입사하는 UV 방사선 하에서 완벽하게 안정하다는 것을 나타낸다.

[0092] 이 다양한 매개변수에 대해서 측정된 값을 하기 표 1에 보고한다.

[0093] 시험된 다양한 분자는 이하에서 서술된 명료한 진술에 상응한다.

[0094] 실시예 1에 따른 비교 화합물은 CAS 번호 5870-38-2로 식별되는 상업적 제품 디에틸 2,5-디히드록시테레프탈레이트이다. 그것은 특허 출원 WO 2010/139889에서 서술되었다.

[0095] 다른 분자들은 다음 합성 방법에 의해 얻었다:

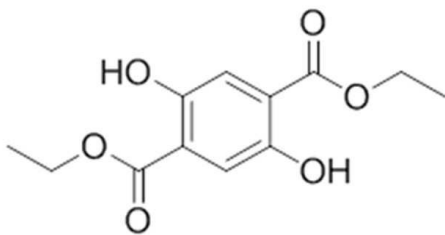
[0096] - 실시예 2에 따른 분자의 경우: 디에틸 2,5-디히드록시테레프탈레이트 및 수산화칼륨을 에탄올에서 환류시켰다. 얻은 생성물을 SOCl₂ 존재 하에서 처리한 후 메탄술폰산 존재 하에서 아미노페놀과 반응시켜서 아래에 서술된 화합물을 얻었다. 화합물의 구조는 그 분야의 통례적인 기술 (NMR, 질량 분광법 등)에 의해 확인하였다.

[0097] - 실시예 3에 따른 분자의 경우: 2,5-디히드록시테레프탈산을 폴리인산 존재 하에서 아미노페놀과 축합시켰다. 얻은 생성물을 톨루엔에서 PTSA (파라-톨루엔술폰산) 존재 하에 1-도데칸올과 에스테르화 반응시켜 아래에 서술된 화합물을 얻었다.

[0098] - 실시예 4에 따른 분자의 경우: 디에틸 2,5-디히드록시테레프탈레이트 및 수산화칼륨의 혼합물을 에탄올에서 환류시켰다. 얻은 생성물을 SOCl₂ 존재 하에서 처리하고, 메탄술폰산 존재 하에서 디아미노벤젠과 반응시켜서 아래에 서술된 실시예 4에 따른 화합물을 얻었다.

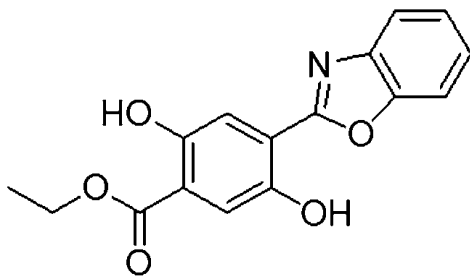
[0099] 합성된 분자는 다음과 같다:

[0100] - 실시예 1 (WO 2010/139889에 따름):



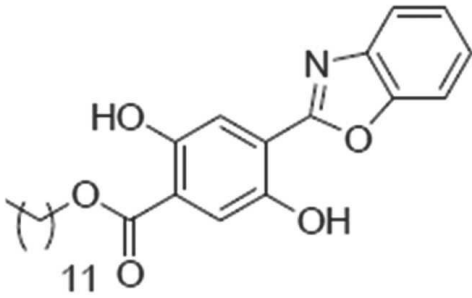
[0101]

[0102] - 실시예 2 (본 발명에 따름):



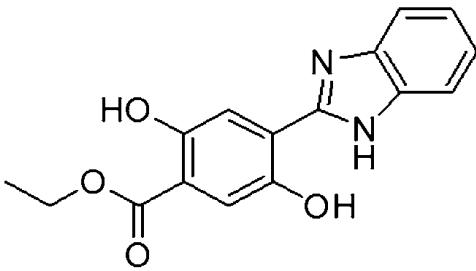
[0103]

[0104] - 실시예 3 (본 발명에 따름):



[0105]

[0106] - 실시예 4 (본 발명에 따름):



[0107]

[0108] 얻은 모든 결과를 표 1에 수록하였다.

[0109] <표 1>

내열성 (ECE R43 A3/S)	발광단의 색	실시예 1 (기준)	실시예 2 (본 발명)	실시예 3 (본 발명)	실시예 4 (본 발명)
광 투과율		>70%	>70%	>70%	>70%
UV 방사선 하에서의 내구성 (3000 h 후 초기 휘도에 대한 %로서)		100	100	100	75
UV 여기 하에서의 방출 최대값에 상응하는 λ (nm)		450 nm	595 nm	595 nm	575 nm
인지되는 색		청색	오렌지색	오렌지색	오렌지빛 황색
평균 λ_{max} ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$)에서의 절대(발) 발광 세기		100	20	35	35
UV 여기 하에서의 물 장대 휘도		100	55	90	160

[0110]

- [0111] 표 1에 보고된 결과는 실시예 1에 따른 기준 발광단과 비교해서 UV 방사선 하에서의 내구성 성질 (아리조나)이 시험된 모든 화합물에서 만족스럽다는 것을 보여준다. 게다가, 모두가 내열성 시험에 따랐다.
- [0112] 실시예 4에 따른 샘플의 방출 색은 오렌지광 황색으로 보이고, 방출 최대값이 575 nm에 중심을 두었고, 실시예 2 및 3에 따른 샘플의 방출 색은 오렌지색이고, 방출 최대값은 595 nm에 중심을 두었다. 특히, 본 발명에 따른 화합물의 흡수 밴드와 방출 밴드 사이의 매우 높은 스톡 이동에 관해서, 세 화합물의 최대 (절대) 발광 세기는 기준 화합물의 발광 세기보다 낮은 것으로 보이지만, 여전히 높다. 그러나, 기준 화합물에 비해 이처럼 더 낮은 성능은 황색 및 오렌지색에 대한 눈의 더 큰 감도에 의해 보상된다. 따라서, UV 여기 하에서 세 화합물의 상대 휘도 (즉, 눈의 감도를 고려함)는 기준 화합물의 휘도에 근접하거나, 또는 심지어 그것을 초과한다.
- [0113] 게다가, 놀랍게도, 실시예 2에 따른 발광단의 휘도는 벤젠 고리 상에 위치하는 에스테르 기에 존재하는 탄소계 사슬이 길어짐에 따라 더 증가할 수 있는 것으로 관찰된다. 결국, 본 발명에 따른 발광단은 본 발명에 따른 글레이징 상에 컬러 화상의 표시를 허용하기 위해 기준 화합물과 완벽하게 상용성이 있는 것으로 보인다.
- [0114] 상기 설명에서는, 본 발명을 레이저 여기 하에서의 글레이징의 이용과 관련해서 서술하였다. 본 발명이 이 여기 방법에 제한되지 않는다는 것, 및 예를 들어, 특허 출원 WO 2009/122094 또는 FR2929017에 서술된 바와 같이 상기 글레이징 상에 예비인쇄된 픽토그램을 표시하기 위해, 여기 방사선의 소스로서 다른 방사선 소스, 특히 출력 발광 다이오드가 이용될 수 있다는 것이 매우 명백하다.
- [0115] 또한, 본 발명은 특히 다색성 화상을 얻기 위해 본 발명에 따른 발광단을 임의로 가시 스펙트럼의 다른 색을 방출하는 다른 발광단과의 혼합물로서 포함하는 임의의 글레이징에 관한 것이다.

도면

도면1

