

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 7월 5일 (05.07.2018)

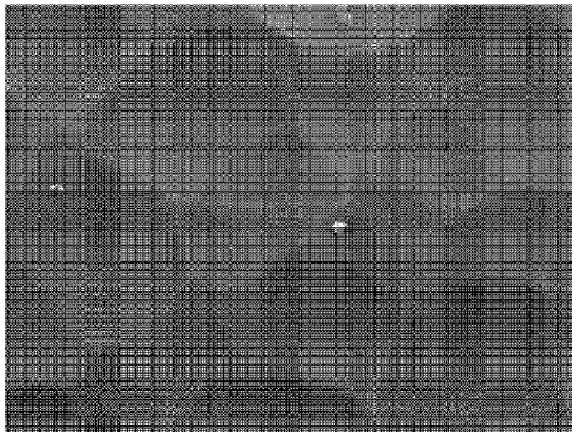


(10) 국제공개번호
WO 2018/124666 A1

- (51) 국제특허분류: *C09K 13/08* (2006.01) *C03C 15/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015392
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 22일 (22.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0182518 2016년 12월 29일 (29.12.2016) KR
10-2017-0178099 2017년 12월 22일 (22.12.2017) KR
- (71) 출원인: 코닝 인코포레이티드 (CORNING INCORPORATED) [US/US]; 14831 뉴욕주 코닝 원 리버프론트 플라자, York (US). 코닝정밀소재 주식회사 (CORNING PRECISION MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 31452 충청남도 아산시 탕정면 만전당길 30, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이지훈 (LEE, Ji-Hoon); 06276 서울시 강남구 선릉로 221, 303동 1302호, Seoul (KR). 강병관 (KANG, Byoung-Gwan); 06501 서울시 서초구 신반포로 9, 98동 207호, Seoul (KR). 오훈철 (OH, Hoon-Chul); 10304 경기도 고양시 일산동구 은행마을로 100, 304동 402호, Gyeonggi-do (KR). 이기연 (LEE, Ki-Yeon); 16519 경기도 수원시 영통구 중부대로448번길 28, 219동 304호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김선민 (KIM, Seon-Min); 06179 서울시 강남구 테헤란로 86길 15 동구빌딩 8층 특허법률사무소 광야, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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,

(54) Title: GLASS ETCHING COMPOSITION, AND METHOD FOR MANUFACTURING ANTI-GLARE GLASS

(54) 발명의 명칭: 글라스 에칭 조성물 및 방현 글라스 제조방법



(57) Abstract: A glass etching composition comprises: a basic etchant for etching glass; and a syrup obtained by hydrolyzing starch, wherein the syrup can comprise at least one of glucose, maltose and dextrin, and the basic etchant can comprise hydrofluoric acid, ammonium fluoride and water. The glass etching composition can further comprise at least one of starch powder, Fibersol, pectin, locust bean gum, guar gum, xanthan gum, gum arabic, cellulose, PEO and PVA. A method for manufacturing anti-glare glass comprises a first etching step of screen printing a first glass etchant on glass, wherein the first glass etchant comprises: a basic etchant for etching glass; and a syrup obtained by hydrolyzing starch, wherein the glass can have greater chemical durability than soda-lime glass. The method additionally comprises a second etching step of etching the glass with a second glass etchant after the first etching step.

(57) 요약서: 글라스 에칭 조성물은, 글라스를 에칭하기 위한 기본 에칭액; 및 녹말을 가수분해하여 얻은 시럽;을 포함한다. 상기 시럽은 글루코스, 말토스 및 덱스트린 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 기본 에칭액은 불산, 불화암모늄 및 물을 포함할 수 있다. 상기 글라스 에칭 조성물은 녹말 파우더, 화이버솔, 펙틴, 로커스트빈검, 젤라틴, 구아검, 잔탄검, 아라비아검, 셀룰로오스, PEO 및 PVA 중 적어도 하나를 추가적으로 포함할 수 있다. 방현 글라스 제조방법은, 제1 글라스 에칭액을 글라스에 스크린 프린팅하는 1차 에칭 단계를 포함하고, 상기 제1 글라스 에칭액은 글라스를 에칭하기 위한 기본 에칭액; 및 녹말을 가수분해하여 얻은 시럽;을 포함한다. 상기 글라스는 소다라임 글라스보다 화학적 내구성인 더 큰 글라스일 수 있다. 상기 1차 에칭 단계 후, 상기 글라스를 제2 글라스 에칭액으로 에칭하는 2차 에칭 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.

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 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 글라스 에칭 조성물 및 방현 글라스 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 글라스 에칭 조성물 및 방현 글라스 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 에칭 회수를 최소화하면서도 글라스 표면에 우수한 방현 특성을 제공할 수 있는 글라스 에칭 조성물 및 방현 글라스 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 글라스의 표면에 방현 (Anti-Glare) 특성을 구현하는 방현 글라스 제조방법은 요철 구조를 형성하는 1차 단계, 요철 구조를 부드럽게 만드는 2차 단계를 포함한다. 종래 다양한 방현 글라스 제조방법들이 존재하는데, 이들 방법들의 2차 단계는 대부분 유사하고 (슬리밍 에칭), 1차 단계에 차이가 있어, 1차 단계에 따라 구분된다.
- [4] 1차 단계의 종류에 따라 방현 글라스 제조방법은 bath-type 에칭 방식, spray-type 에칭 방식, 스크린 프린팅 에칭 방식, 샌드블라스트 방식, 워터젯 방식 등으로 구분 될 수 있다. 2차 슬리밍 에칭 단계를 진행해야 하는 이유는 방식은 다르더라도 1차 단계를 거친 요철 구조가 거칠기 때문이다. 거친 요철 구조는 방현 품질 균질성을 저하시키고, 강도를 저하시키는 등의 문제를 일으키므로 요철 구조를 둥그렇게 만드는 2차 슬리밍 에칭 단계가 필수적이다.
- [5] 2차 슬리밍 단계는 널리 알려진 방법으로 불산, 황산, 염산 등을 혼합하여 사용하는데, 비용이 많이 들 뿐만 아니라, 환경 및 안전 이슈를 가지고 있다. 이에 비불산계 2차 에칭액 등이 개발되기도 하였으나 효율이 떨어지고 비용이 높은 문제가 있다. 1차 처리만으로 방현 특성을 구현하기 위해 많은 노력을 하였으나 지금까지 보고된 효과적인 방법은 없는 실정이다.

[6]

발명의 상세한 설명

과제 해결 수단

- [7] 글라스 에칭 조성물은, 글라스를 에칭하기 위한 기본 에칭액; 및 녹말을 가수분해하여 얻은 시럽;을 포함한다. 상기 시럽은 글루코스, 말토스 및 덱스트린 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 기본 에칭액은 불산, 불화암모늄 및 물을 포함할 수 있다. 상기 글라스 에칭 조성물은 녹말 파우더, 화이바솔, 펙틴, 로커스트빈검, 젤라틴, 구아검, 잔탄검, 아라비아검, 셀룰로오스, PEO, PVA 중 적어도 하나를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [8] 방현 글라스 제조방법은, 제1 글라스 에칭액을 글라스에 스크린 프린팅하는 1차 에칭 단계를 포함하고, 상기 제1 글라스 에칭액은 글라스를 에칭하기 위한 기본 에칭액; 및 녹말을 가수분해하여 얻은 시럽;을 포함한다. 상기 글라스는

소다라임 글라스보다 화학적 내구성이 더 큰 글라스일 수 있다. 상기 1차 에칭 단계 후, 상기 글라스를 제2 글라스 에칭액으로 에칭하는 2차 에칭 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.

[9]

발명의 효과

[10] 상기한 구성에 따르면, 본 발명은 1차 처리만으로 거칠지 않은 요철구조를 형성하여 효과적으로 방현 특성을 구현할 수 있다. 이는 비용 절감 효과가 탁월하고, 안전 및 환경 측면에서 우수한 방법이라 할 수 있다.

[11]

도면의 간단한 설명

[12] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예의 글라스 에칭 조성물을 사용하되, 공정 조건을 달리하여 글라스들을 1차 에칭하고 뒤 이어 2차 에칭까지 실시한 뒤, 그 글라스들의 표면을 측정한 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지들을 보여준다.

[13] 도 3은 종래의 에칭액을 사용하여 글라스를 1차 에칭하고, 그 글라스 표면을 수직 상방에서 측정한 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를 보여주고, 도 4는 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 글라스 표면을 수직 상방에서 측정한 SEM 이미지를 보여준다.

[14] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예의 에칭 조성물을 사용하여 글라스를 1차 에칭하고, 그 글라스 표면을 수직 상방(도 5) 및 경사 방향(도 6)에서 측정한 SEM 이미지를 보여주고, 도 7 및 도 8은 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 후 글라스 표면을 수직 상방(도 7) 및 경사 방향(도 8)에서 측정한 SEM 이미지를 보여준다.

[15] 도 9는 본 발명의 일 실시예의 에칭 조성물을 사용하여 글라스를 1차 에칭하고 그 글라스 표면의 roughness를 측정한 결과를 보여주고, 도 10은 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 후 그 글라스 표면의 roughness를 측정한 결과를 보여준다.

[16] 도 11은 1차 에칭 글라스에 마킹을 한 뒤 그 글라스 표면을 보여주는 사진이고, 도 12는 그 마킹을 지운 뒤 그 글라스 표면을 보여주는 현미경 사진이고, 도 13은 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 후 글라스에 마킹을 하고 그 글라스 표면을 보여주는 사진이고, 도 14는 그 마킹을 지운 뒤 그 글라스 표면을 보여주는 현미경 사진이다.

[17]

발명의 실시를 위한 형태

[18] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[19] 본 발명에서는 글라스 표면에 방현 특성을 구현하기 위하여, 신규 에칭 조성물을 제공한다.

- [20] 본 발명의 에칭 조성물은 불산을 포함하는 기본 에칭액에 녹말을 가수분해하여 얻어진 시럽(glucose, maltose, dextrin 중 하나 또는 이들 중 적어도 두 개의 혼합물)을 추가하여 제조한다. 본 발명의 에칭 조성물을 사용하여 글라스 표면에 조약돌 모양의 둥그스름한 요철 구조를 만들 수 있게 된다.
- [21] 기본 에칭액은 공지의 성분으로 이루어질 수 있다. 예컨대, 불산(HF), 불화암모늄(NH_4FHF) 및 물(H_2O)을 포함할 수 있다. 또한, 기본 에칭액의 구성 성분들은 공지의 조성비로 함유될 수도 있고, 본 발명만의 조성비로 함유될 수도 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 8~24 중량%의 불산을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 3~15 중량%의 불화암모늄을 포함할 수 있다. 실시예에 따라서는, 에칭 속도를 조절하기 위하여, 황산, 질산 등이 첨가될 수 있다.
- [22] 녹말을 가수분해하여 얻어진 시럽을 넣지 않고 에칭을 할 경우, 방현 효과를 내는 요철 구조가 잘 형성되지 않고 슬리밍 (전체적으로 에칭이 진행되는 현상)이 발생하거나, 거친 형상의 요철구조가 형성될 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 4~30 중량%의 상기 시럽을 포함할 수 있다. 한편, 에칭 조성물에 녹말 파우더(starch powder)를 함께 넣어주면 요철 구조가 더 효과적으로 형성된다.
- [23] 실시예에 따라서는, 본 발명의 에칭 조성물은 밀도 보정제 및/또는 점도 보정제를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [24] 에칭 조성물의 밀도를 높이면 에칭 조성물과 글라스의 밀착력이 개선되어 방현 효과가 증가한다. 녹말 파우더는 불산과 반응하지 않고 에칭 조성물 내에서 균질하게 분산되어 에칭 조성물의 밀도를 효과적으로 증가시킨다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 15~45 중량%의 녹말 파우더를 포함할 수 있다.
- [25] 또한 화이버셀과 녹말 파우더를 함께 넣어주면 에칭 조성물의 점도가 향상되어 균질한 에칭 조성물의 도포에 유리하다. 점도를 추가적으로 향상시키기 위해 펙틴, 로커스트빈검, 젤라틴, 구아검, 잔탄검, 아라비아검, 셀룰로오스, PEO, PVA 등을 첨가할 수 있다. 이 밖에, 기존의 증점제 중에서 불산과 반응하지 않고 수성 에칭액 내에서 잘 분산되는 물질들은 점도 보정제로 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 5~20 중량%의 화이버셀을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 5 중량% 이하의 아라비아검을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 5 중량% 이하의 PVA를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 5 중량% 이하의 펙틴을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 5 중량% 이하의 구아검을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 5 중량% 이하의 잔탄검을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 에칭 조성물은 5 중량% 이하의 PEO를 포함할 수 있다. 표 1~6은 본 발명의 일 실시예들에 따른 에칭 조성물들의 조성을 보여준다. (수치는 중량%를 나타낸다)

[26] [표1]

HF	NH ₄ FH F	아라 비아 검	PVA	화이버셀	Starch powder	Starch 가수분해 syrup	H ₂ O
16.5%	10.6%	1.2%	3.4%	16.2%	30.4%	8.1%	13.6%

[27]

[28] [표2]

HF	NH ₄ FH F	Pectin	구아검	화이버셀	Starch powder	Starch 가수분해 syrup	H ₂ O
18.5%	11.9 %	1.8 %	1.3 %	18.1 %	24.3 %	9.1%	15.0 %

[29]

[30] [표3]

HF	NH ₄ FH F	잔탄 검	PEO	화이버셀	Starch powder	Starch 가수분해 syrup	H ₂ O
16.0%	10.9 %	0.8 %	4.0 %	19.5 %	23.3 %	7.5%	18.0 %

[31]

[32] [표4]

HF	NH ₄ FH F	잔탄 검	로커스 트빈검	화이버셀	Starch powder	Starch 가수분해 syrup	H ₂ O
17.2%	11.4 %	1.8 %	2.0 %	18.0 %	25.3 %	10.1%	14.2 %

[33]

[34] [표5]

HF	NH ₄ FH F	PVA	PEO	화이버셀	Starch powder	Starch 가수분해 syrup	H ₂ O
16.5%	11.2 %	0.8 %	4.0 %	16.0 %	25.8 %	10.6%	15.1 %

[35]

[36] [표6]

HF	NH ₄ FH F	Pectin	PEO	화이바솔	Starch powder	Starch 가수분해 syrup	H2O
18.0%	11.6 %	1.0 %	3.2 %	16.8 %	25.2 %	9.2%	15.0 %

[37]

[38] 마이크로 크기의 조약돌 모양이 글라스 표면에 배열되어 있을 경우, 이 글라스는 방현 특성을 지니게 된다. 종래, 매끄러운 요철 구조를 얻기 위해서는 글라스 표면의 요철 구조를 형성하는 1차 에칭 단계, 이를 매끄럽게 만드는 2차 에칭 단계를 필요로 하였다. 따라서, 2 단계 에칭을 진행하기 위해서 전체 공정시간이 길어지고 공정비용 또한 상승하는 단점이 있었다.

[39] 그러나, 본 발명에서는 1차 에칭만으로 매끄러운 요철 구조를 얻을 수 있는 방법을 제시하였다. 본 발명의 일 실시예의 1차 에칭 단계에서는, 스크린 프린팅 방식으로 에칭을 할 수 있고, 이를 통하여 다양한 용도로 활용이 가능한 마이크로 요철 구조를 글라스 표면에 형성한다.

[40] 본 발명의 에칭 조성물 및 에칭 방법은 기존의 sodalime glass보다는, 이보다 화학적 내구성이 더 높은 글라스에 더 우수한 에칭 효과를 나타낼 수 있다. 본 발명의 에칭 조성물 및 에칭 방법은 무알칼리 글라스의 에칭에 효과적일 수 있다. 예컨대, 본 발명의 에칭 조성물 및 에칭 방법은 CORNING®사의 Eagle XG®/Willow® 글라스에 더 우수한 에칭 효과를 나타낼 수 있다. Sodalime glass를 이러한 스크린 프린팅 방식으로 방현 에칭하는 경우는 종래에도 있었으나, 이보다 더 높은 화학적 내구성을 갖는 글라스는 그 높은 화학적 내구성으로 인하여, 스크린 프린팅 방식의 방현 에칭이 어려울 수 있다.

[41] 이와 관련하여, 본 발명의 일 실시예의 에칭 조성물의 불산 농도는 8 중량% 이상으로 할 수 있다. 불산 농도가 3~8 중량%의 경우에는 에칭 시간을 3분~10분 정도로 유지해야 에칭이 이루어 지는데, 에칭 시간이 3분을 경과할 경우 글라스 표면에 스크린 프린팅법으로 얇게 도포한 에칭 조성물이 마르게 되어 효과적으로 에칭이 이루어 지지 않는다. 불산 농도 3~8%의 에칭 조성물을 두께 1~10mm 이상 바를 경우에는 3분이 경과해도 에칭 조성물이 마르는 현상이 줄어들어 방현 에칭이 이루어 지지만, 이렇게 두껍게 에칭 조성물을 바르는 것을 정상적인 스크린 프린팅 기법이라고 볼 수 없다. 결국 불산 농도를 8~32 중량%로 유지하고, 스크린 프린팅 기법으로 두께 500 마이크로 이하로 도포를 한 후, 3분 이하의 에칭 시간을 통해 방현 에칭을 진행하는 것이 이상적이다. 1차 에칭의 공정시간은 10초~180초 일 수 있다.

[42] 1차 에칭 조성물의 조성 조절과 1차 에칭 공정 조건의 조절을 통해 다양한 크기의 요철 구조를 얻을 수 있고, 이를 통해 방현 특성의 조절이 가능하다. 단위 요철의 크기 (단위 요철의 외접원의 직경, 글라스 표면과 평행한 방향을 따라

측정)는 2마이크로~50마이크로 사이로 조절이 가능하다. 단위 요철의 높이 (글라스 표면과 수직인 방향을 따라 측정)는 0.5마이크로~5마이크로 사이로 조절이 가능하다. 단위 요철의 크기는 녹말 파우더의 크기 및 분율, 녹말 가수분해 시럽의 분율 등 에칭 조성물의 조성의 영향을 주로 받는다. 단위 요철의 높이는 에칭 시간, 에칭 온도, 스크린 프린팅을 통해 도포한 에칭 조성물의 양 등 공정 조건의 영향을 주로 받는다. 에칭 조성물의 조성과 에칭 공정 조건의 조절을 통해 단위 요철의 크기 및 높이의 조절이 가능하다.

[43] 또한, 본 발명의 실시예에서는, 보조적으로 2차 에칭 단계를 거칠 수 있다. 2차 에칭 단계에서는 종래의 공지의 2차 에칭이 수행될 수 있다. 여기서 공지의 2차 에칭은 슬리밍 에칭일 수 있다.

[44] 표 7은 동일한 에칭 조성물로 그룹별로 에칭 시간을 달리하여 글라스에 대하여 1차 에칭을 하고, 뒤 이어 2차 에칭까지 실시한 후, 방현 특성을 측정한 결과를 보여준다.

[45] [표7]

	Gloss	Ra	Haze
Group A	20~24	0.310~0.350	22~26
Group B	34~36	0.270~0.300	14~18
Group C	40~44	0.240~0.260	10~14

[46] 본 발명의 에칭 방법은 공정 조건 (예컨대, 공정 시간)을 조절하여 5~80%의 다양한 haze 수준을 구현할 수 있다.

[47] 도 1은 상기 표 7의 그룹 A의 글라스의 표면의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를, 도 2는 상기 표 7의 그룹 B의 글라스의 표면의 SEM 이미지를 보여준다.

[48] 1차 에칭 후, 브러시를 사용하여 글라스 표면에 마찰을 주어, 요철들 중 높이가 높은 요철들을 마모시키는 과정을 추가로 수행할 수 있다.

[49] 도 3은 종래의 에칭액을 사용하여 글라스를 1차 에칭하고, 그 글라스 표면을 수직 상방에서 측정한 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를 보여주고, 도 4는 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 글라스 표면을 수직 상방에서 측정한 SEM 이미지를 보여준다. 도 3 및 도 4의 각 도면의 좌측은 저배율 이미지이고, 우측은 고배율 이미지이다.

[50]

[51] *

[52] 소다라임 글라스를 에칭하였다. 도 3에 나타난 바와 같이, 스크린 프린팅 방식으로 종래의 에칭액을 사용하여 1차 에칭을 진행한 경우 요철 구조 형성이 진행되나, 전체적으로 글라스 표면이 거칠고 불규칙하여 그대로 사용할 수 없었다. 따라서, 도 4에 나타난 바와 같이, 2차 에칭까지 진행한 후에야 표면이

매끄러운 요철 구조가 형성되었다.

- [53] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예의 에칭 조성물을 사용하여 글라스를 1차 에칭하고, 그 글라스 표면을 수직 상방(도 5) 및 경사 방향(도 6: 글라스의 상면과 측면이 함께 측정됨)에서 측정한 SEM 이미지를 보여주고, 도 7 및 도 8은 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 후 글라스 표면을 수직 상방(도 7) 및 경사 방향(도 8: 글라스의 상면과 측면이 함께 측정됨)에서 측정한 SEM 이미지를 보여준다. 도 5 및 도 7의 각 도면의 좌측은 저배율 이미지이고, 우측은 고배율 이미지이다.
- [54] CORNING®사의 Eagle XG®/Willow® 글라스를 사용하였고, 1차 에칭은 본 발명의 에칭 조성물을 사용하여 스크린 프린팅 방식으로 진행하였다. (이는 도 9 내지 도 14의 도면에서도 동일함) 본 발명의 에칭 조성물을 사용하여 글라스를 1차 에칭만을 진행한 경우에도, 매끄럽고 규칙적인 요철 구조를 얻을 수 있었다. ($R_a = 0.353 \sim 0.396$)(도 5 및 도 6) 또한, 1차 에칭과 2차 에칭을 순차적으로 진행했을 경우, 기존과 동일한 매끄러운 요철 구조를 얻을 수 있었다. ($R_a = 0.270 \sim 0.300$) (도 7 및 도 8)
- [55] 본 발명의 에칭 조성물을 사용하여 1차 에칭하여 얻을 수 있는 거칠기(R_a)는, $0.150 \sim 2.500 \mu m$ 이고, 바람직하게는 $0.200 \sim 1.000 \mu m$ 이다. 상기 1차 에칭에 이어 2차 에칭까지 실시하여 얻을 수 있는 거칠기(R_a)는 $0.100 \sim 1.500 \mu m$ 이고, 바람직하게는 $0.150 \sim 0.800 \mu m$ 일 수 있다.
- [56] 도 9는 본 발명의 일 실시예의 에칭 조성물을 사용하여 글라스를 1차 에칭하고 그 글라스 표면의 roughness를 측정한 결과를 보여주고, 도 10은 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 후 그 글라스 표면의 roughness를 측정한 결과를 보여준다.
- [57] 접촉식 표면조도 측정기 SURFCOM 130을 사용하여 측정하였다. 횡축의 단위는 mm이고, 종축의 단위는 μm 이다.
- [58] 본 발명의 방현 글라스는 다양한 용도로 사용될 수 있다. 예컨대, 본 발명자는 본 발명의 일 실시예의 방현 글라스의 마커보드 용으로의 적합성을 테스트하여 보았다.
- [59] 표 8은 방현 글라스의 광특성을 분석한 결과를 보여준다.

[60] [표8]

	Gloss	Ra(μm)	Haze(%)
1차 에칭 후	17.9	0.353~0.396	65.28
1차 에칭 -> 마킹 -> 마킹의 erasing 후	23.3	변화 없음(0.353~0.396)	45.46
1차 에칭 -> 2차 에칭 후	34~36	0.270~0.300	14~18
1차 에칭 -> 2차 에칭 -> 마킹 -> 마킹의 erasing 후	23.7~27.2	변화 없음(0.270~0.300)	23~27

[61] 도 11은 1차 에칭 글라스에 마킹을 한 뒤 그 글라스 표면을 보여주는 사진이고, 도 12는 그 마킹을 지운 뒤 그 글라스 표면을 보여주는 현미경 사진이고, 도 13은 상기 1차 에칭에 이어, 2차 에칭까지 수행한 후 글라스에 마킹을 한 뒤 그 글라스 표면을 보여주는 사진이고, 도 14는 그 마킹을 지운 뒤 그 글라스 표면을 보여주는 현미경 사진이다.

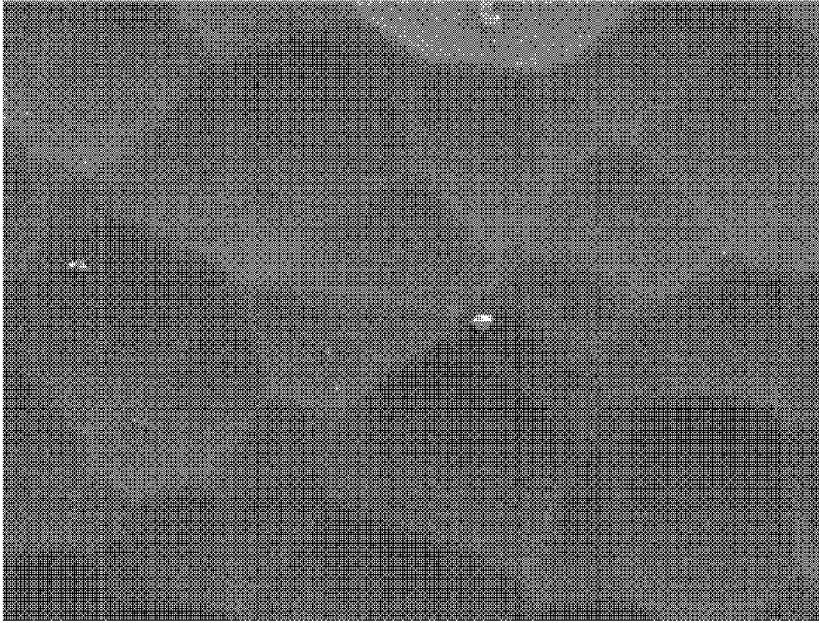
청구범위

- [청구항 1] 글라스를 에칭하기 위한 기본 에칭액; 및
녹말을 가수분해하여 얻은 시럽;
을 포함하는 것을 특징으로 하는 글라스 에칭 조성물.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 시럽은 글루코스, 말토스 및 텍스트린 중 적어도 하나를 포함하는
것을 특징으로 하는 글라스 에칭 조성물.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서,
상기 기본 에칭액은 불산을 포함하는 것을 특징으로 하는 글라스 에칭
조성물.
- [청구항 4] 제3 항에 있어서,
상기 기본 에칭액은 불화암모늄 및 물을 추가적으로 포함하는 것을
특징으로 하는 글라스 에칭 조성물.
- [청구항 5] 제4 항에 있어서,
상기 글라스 에칭 조성물 대비, 상기 불산은 8~24 중량%가 포함되고, 상기
불화암모늄은 3~15 중량%가 포함되는 것을 특징으로 하는 글라스 에칭
조성물.
- [청구항 6] 제3 항에 있어서,
상기 기본 에칭액은 황산 및 질산 중 적어도 하나를 추가적으로 포함하는
것을 특징으로 하는 글라스 에칭 조성물.
- [청구항 7] 제1 항에 있어서,
밀도 보정제 및 점도 보정제 중 적어도 하나를 추가적으로 포함하는 것을
특징으로 하는 글라스 에칭 조성물.
- [청구항 8] 제1 항에 있어서,
녹말 파우더, 화이버셀, 펙틴, 로커스트빈검, 젤라틴, 구아검, 잔탄검,
아라비아검, 셀룰로오스, PEO 및 PVA 중 적어도 하나를 추가적으로
포함하는 것을 특징으로 하는 글라스 에칭 조성물.
- [청구항 9] 제1 글라스 에칭액을 글라스에 스크린 프린팅하는 1차 에칭 단계를
포함하고,
상기 제1 글라스 에칭액은
글라스를 에칭하기 위한 기본 에칭액; 및
녹말을 가수분해하여 얻은 시럽;
을 포함하는 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 10] 제9 항에 있어서,
상기 글라스는 소다라임 글라스보다 화학적 내구성이 더 큰 글라스인
것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 11] 제9 항에 있어서,

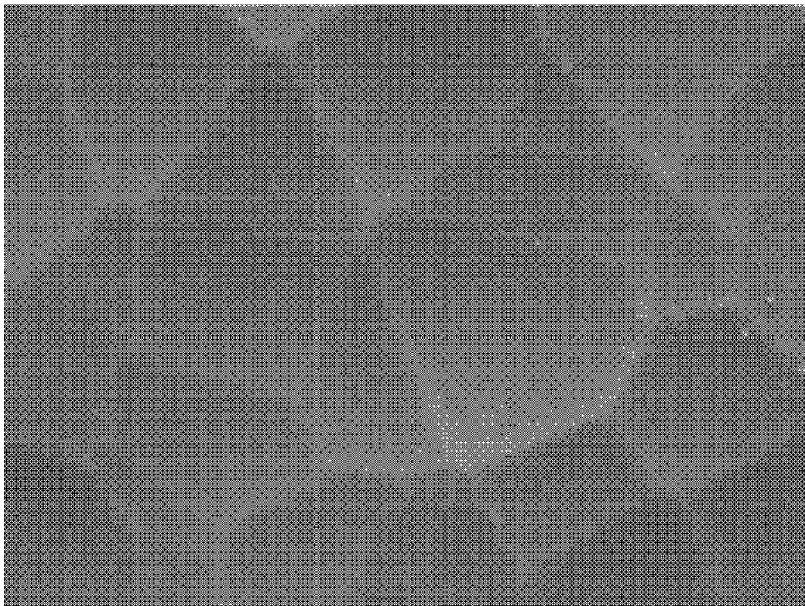
상기 글라스는 무알칼리 글라스인 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.

- [청구항 12] 제9 항에 있어서,
상기 1차 에칭 단계는 10초 ~ 180초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 13] 제9 항에 있어서,
상기 1차 에칭 단계에서 상기 제1 글라스 에칭액은 500 μ m 이하로 상기 글라스에 도포되는 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 14] 제9 항에 있어서,
상기 1차 에칭 단계에 의하여 상기 글라스의 표면에는 요철 구조가 형성되고, 상기 요철 구조의 단위 요철은 상기 글라스의 표면과 평행한 방향을 따라 측정된 크기가 2~50 μ m 인 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 15] 제9 항에 있어서,
상기 1차 에칭 단계에 의하여 상기 글라스의 표면에는 요철 구조가 형성되고, 상기 요철 구조의 단위 요철은 상기 글라스의 표면과 법선 방향을 따라 측정된 높이가 0.5~5 μ m 인 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 16] 제9 항에 있어서,
상기 1차 에칭 단계에 의하여 상기 글라스는 0.150~2.500의 거칠기(Ra)를 갖는 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 17] 제9 항에 있어서,
상기 1차 에칭 단계에 의하여 상기 글라스는 5~80% 헤이즈를 갖는 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 18] 제9 항에 있어서,
상기 1차 에칭 단계 후,
상기 글라스를 제2 글라스 에칭액으로 에칭하는 2차 에칭 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 19] 제18 항에 있어서,
상기 2차 에칭 단계에 의하여 상기 글라스는 0.100~1.500의 거칠기(Ra)를 갖는 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.
- [청구항 20] 제9 항에 있어서,
상기 글라스는 마커 보드용 글라스인 것을 특징으로 하는 방현 글라스 제조방법.

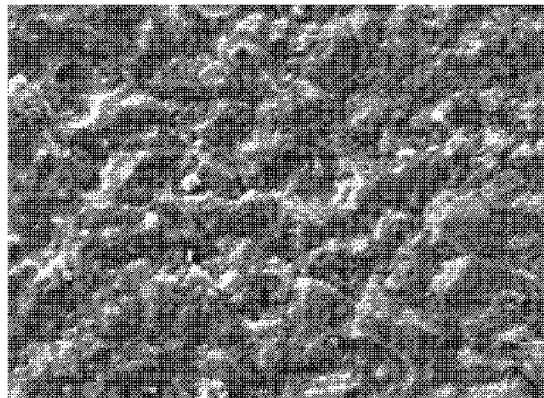
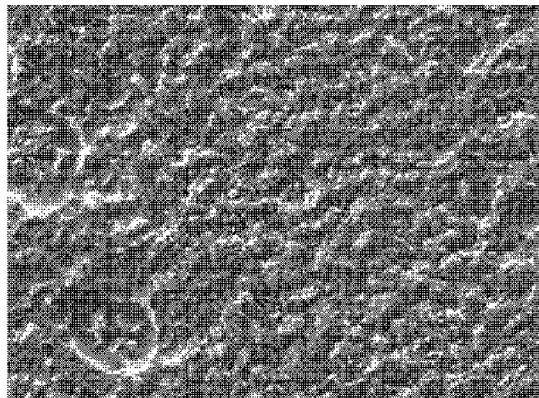
[도1]



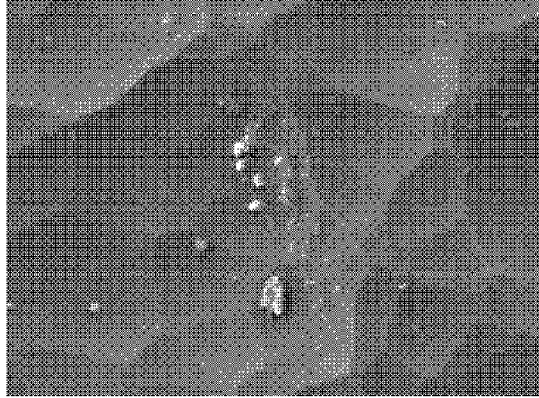
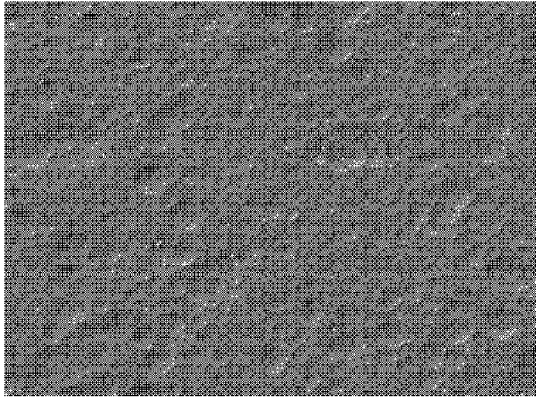
[도2]



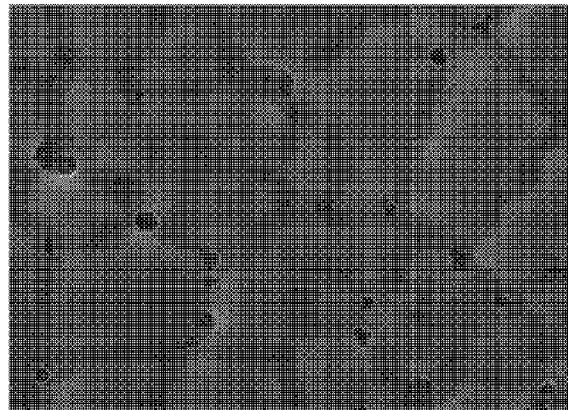
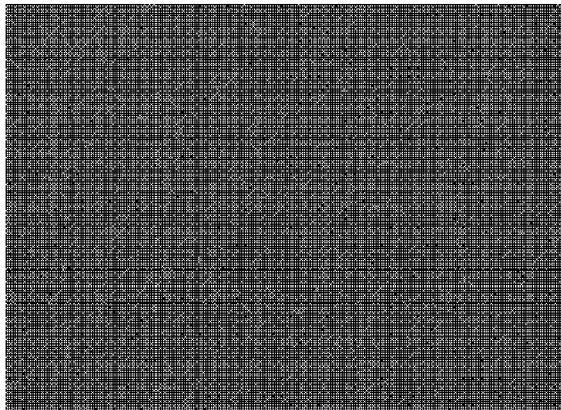
[도3]



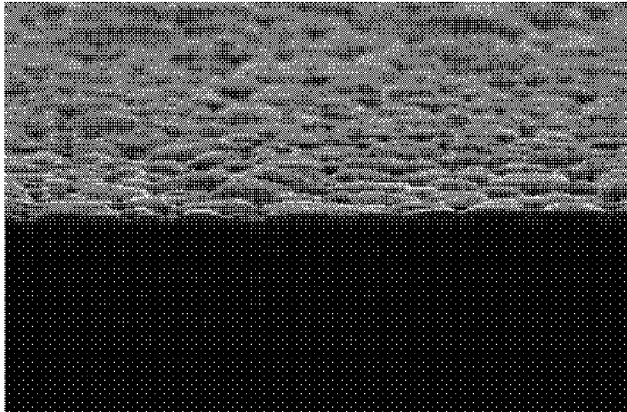
[도4]



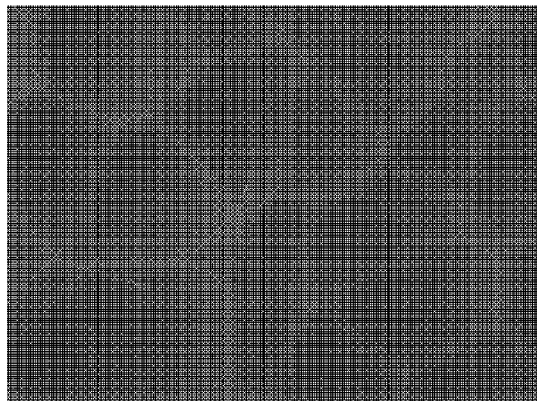
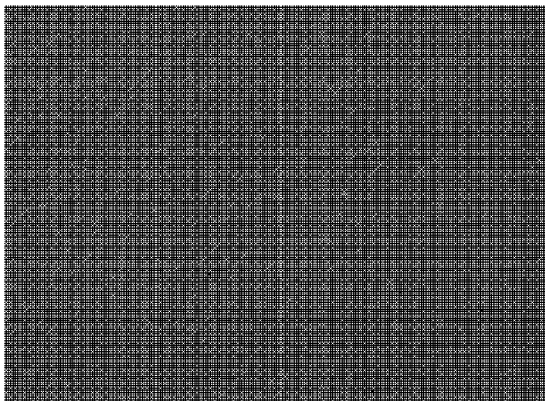
[도5]



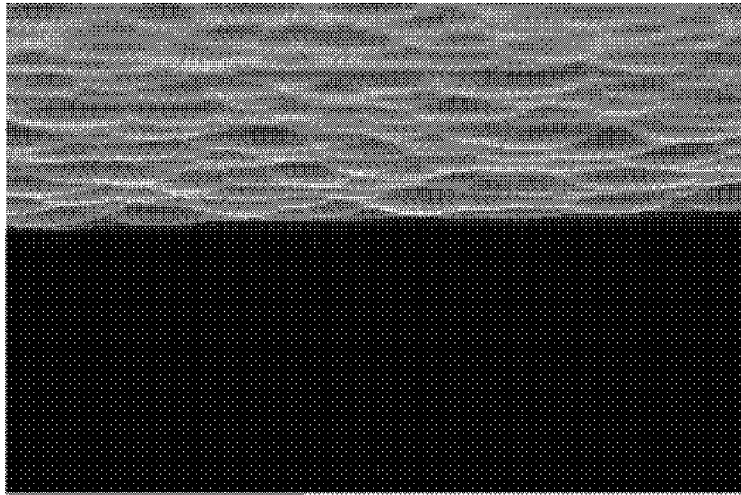
[도6]



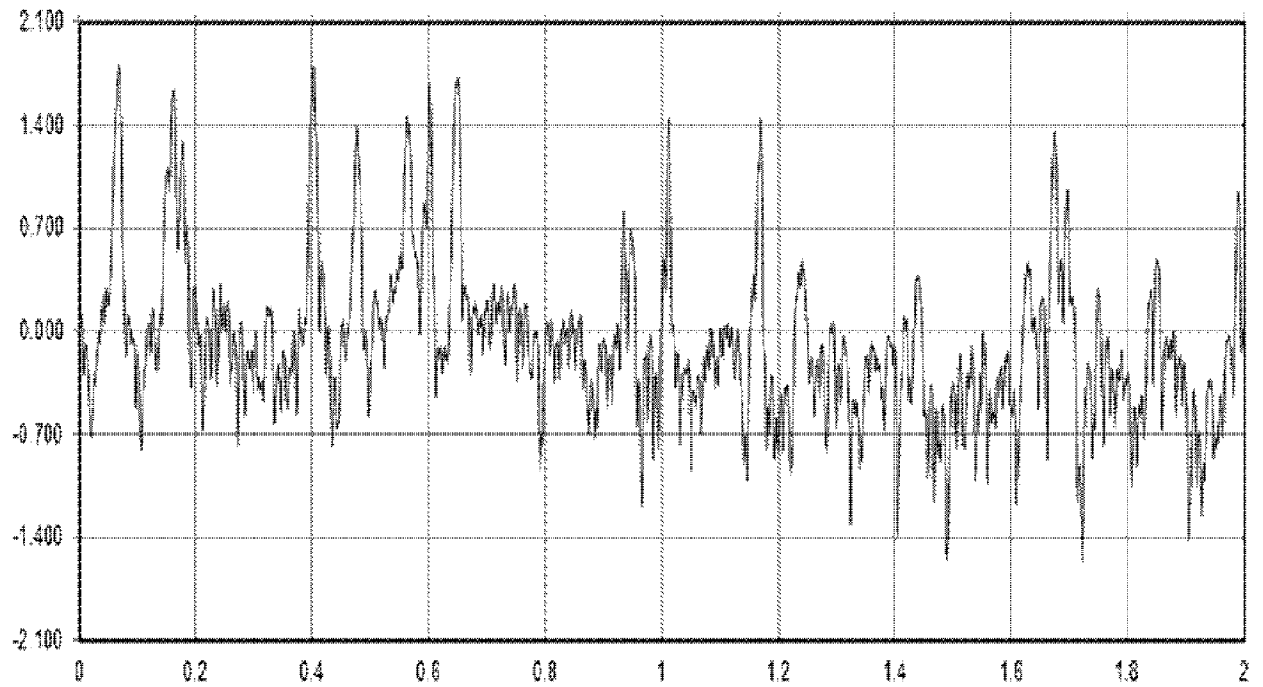
[도7]



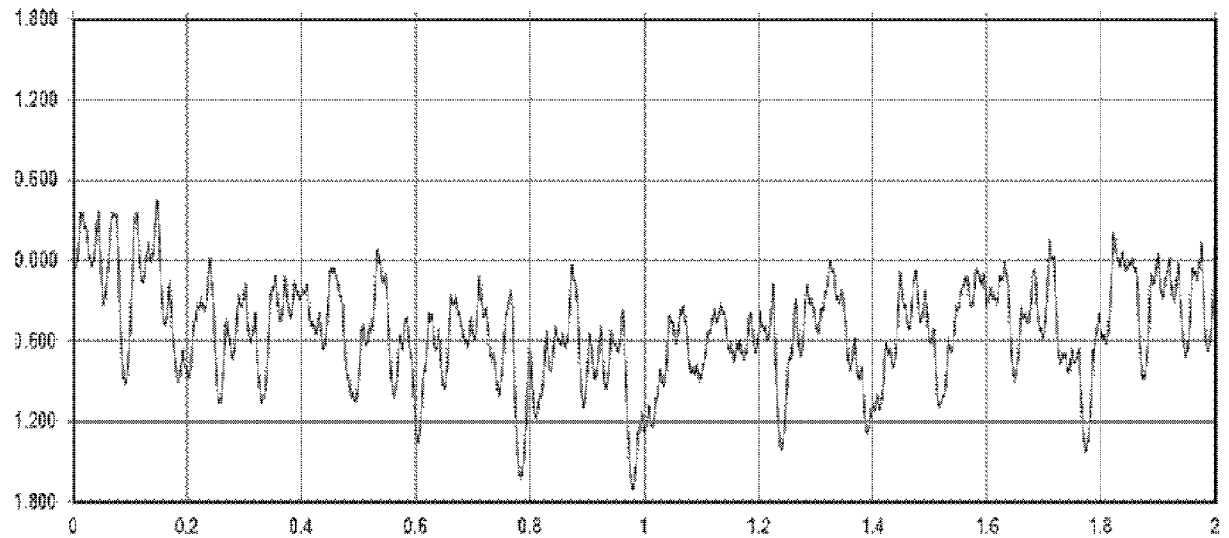
[도8]



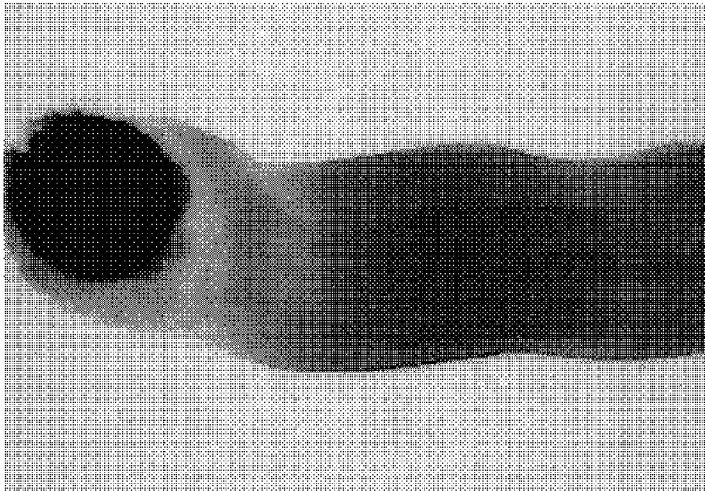
[도9]



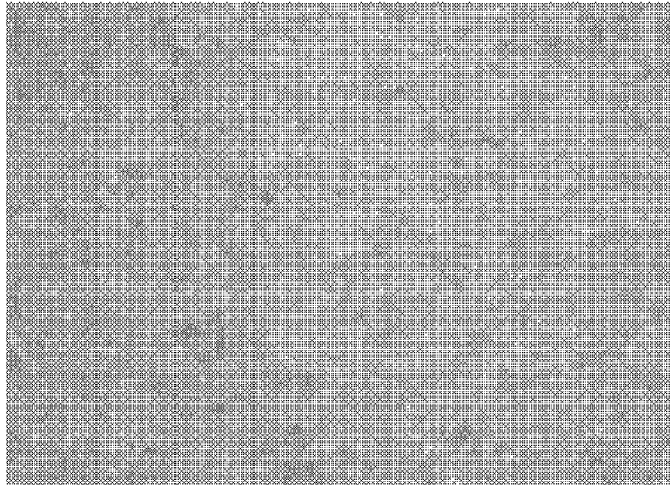
[도10]



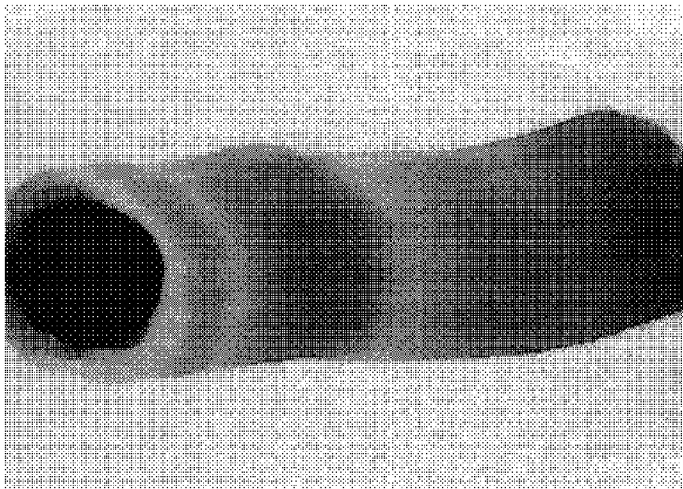
[도11]



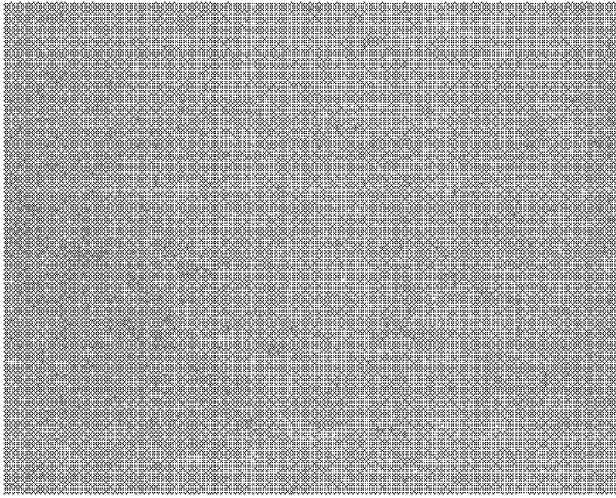
[도12]



[도13]



[도14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 13/08(2006.01)i, C03C 15/00(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)

C09K 13/08; C09K 13/04; C09D 11/00; C03C 15/00; C03B 15/00; C03C 17/00

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: anti-glare glass, etching, starch, hydrolysis, syrup, hydrofluoric acid, ammonium fluoride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1995-0002233 B1 (KIM, Tae Hwan et al.) 15 March 1995 See claims 1-3; pages 1-2.	1-8
Y		9-20
Y	KR 10-1536001 B1 (GNT CO., LTD.) 13 July 2015 See abstract; claims 1-2 and 4; paragraphs [0024] and [0032].	9-20
Y	KR 10-2015-0125479 A (GNT CO., LTD. et al.) 09 November 2015 See abstract; claims 1-3; paragraphs [0017] and [0024].	9-20
Y	KR 10-1996-0010586 B1 (KIM, Jung Hyang) 06 August 1996 See claims 1-3; pages 1-2.	9-20
Y	CN 102432185 A (ZHENGZHOU HENGHAO GLASS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 May 2012 See abstract; claims 1-4.	9-20



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

23 APRIL 2018 (23.04.2018)

Date of mailing of the international search report

23 APRIL 2018 (23.04.2018)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/015392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1995-0002233 B1	15/03/1995	CA 2104087 A1 EP 0586126 A1 JP 07-017743 A KR 10-1994-0003877 A US 5281350 A	15/02/1994 09/03/1994 20/01/1995 12/03/1994 25/01/1994
KR 10-1536001 B1	13/07/2015	NONE	
KR 10-2015-0125479 A	09/11/2015	NONE	
KR 10-1996-0010586 B1	06/08/1996	KR 10-1995-0003205 A US 5415731 A	16/02/1995 16/05/1995
CN 102432185 A	02/05/2012	CN 102432185 B	10/09/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 13/08(2006.01)i, C03C 15/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 13/08; C09K 13/04; C09D 11/00; C03C 15/00; C03B 15/00; C03C 17/00

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: 방현 글라스, 에칭, 녹말, 가수분해, 시럽, 불산, 불화암모늄

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1995-0002233 B1 (김태환 등) 1995.03.15 청구항 1-3; 페이지 1-2 참조.	1-8
Y		9-20
Y	KR 10-1536001 B1 (주식회사 지엔티) 2015.07.13 요약; 청구항 1-2 및 4; 단락 [0024] 및 [0032] 참조.	9-20
Y	KR 10-2015-0125479 A (주식회사 지엔티 등) 2015.11.09 요약; 청구항 1-3; 단락 [0017] 및 [0024] 참조.	9-20
Y	KR 10-1996-0010586 B1 (김중형) 1996.08.06 청구항 1-3; 페이지 1-2 참조.	9-20
Y	CN 102432185 A (ZHENGZHOU HENGHAO GLASS TECHNOLOGY CO., LTD.) 2012.05.02 요약; 청구항 1-4 참조.	9-20

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 04월 23일 (23.04.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 04월 23일 (23.04.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



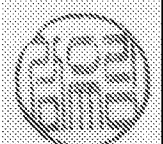
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

감유림

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1995-0002233 B1	1995/03/15	CA 2104087 A1 EP 0586126 A1 JP 07-017743 A KR 10-1994-0003877 A US 5281350 A	1994/02/15 1994/03/09 1995/01/20 1994/03/12 1994/01/25
KR 10-1536001 B1	2015/07/13	없음	
KR 10-2015-0125479 A	2015/11/09	없음	
KR 10-1996-0010586 B1	1996/08/06	KR 10-1995-0003205 A US 5415731 A	1995/02/16 1995/05/16
CN 102432185 A	2012/05/02	CN 102432185 B	2014/09/10