



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0151722
(43) 공개일자 2024년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/34 (2006.01) B32B 17/10 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 17/3405 (2013.01)
B32B 17/1055 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-7015545
(22) 출원일자(국제) 2023년02월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/004812
(87) 국제공개번호 WO 2023/153513
국제공개일자 2023년08월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-020333 2022년02월14일 일본(JP)

(71) 출원인
세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시탐마 2조메 4-4
(72) 발명자
스에자키, 미노루
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

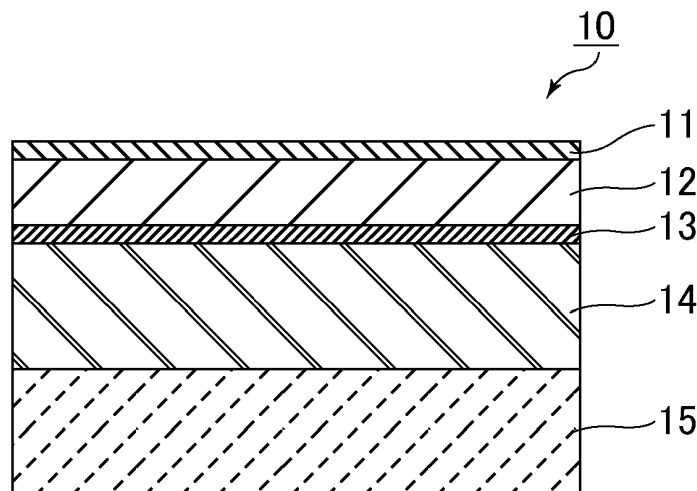
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 적층체 및 전자 기기

(57) 요약

본 발명은, 내충격성 및 표면의 흠집 발생 방지성이 우수한 적층체, 그리고, 그 적층체를 사용하여 이루어지는 전자 기기를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 두께가 200 μm 이하인 박판 유리와, 상기 박판 유리의 일방의 측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 1 수지층과, 상기 박판 유리의 상기 제 1 수지층측과는 반대측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 2 수지층을 갖고, 상기 제 1 수지층은, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 2500 MPa 보다 크고, 상기 제 2 수지층은, 파단 에너지가 1 mJ/mm^2 이상이고, 또한, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 2500 MPa 이하인 적층체이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 17/10733 (2021.01)

C09D 163/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

두께가 200 μm 이하인 박판 유리와,

상기 박판 유리의 일방의 측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 1 수지층과,

상기 박판 유리의 상기 제 1 수지층측과는 반대측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 2 수지층을 갖고,

상기 제 1 수지층은, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 2500 MPa 보다 크고,

상기 제 2 수지층은, 과단 에너지가 1 mJ/mm^2 이상이고, 또한, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 2500 MPa 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 수지층은, 영률이 50 MPa 이상, 1500 MPa 이하인 적층체.

청구항 3

두께가 200 μm 이하인 박판 유리와,

상기 박판 유리의 일방의 측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 1 수지층과,

상기 박판 유리의 상기 제 1 수지층측과는 반대측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 2 수지층을 갖고,

상기 제 1 수지층은, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 2500 MPa 보다 크고,

상기 제 2 수지층은, 영률이 50 MPa 이상, 1500 MPa 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 2 수지층은, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 3000 MPa 이하인 적층체.

청구항 5

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 적어도 일방이, 두께 25 μm 이하인 적층체.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 제 2 수지층은, 유리 전이 온도가 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 적층체.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 제 2 수지층은, 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 적층체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 카티온 경화성 수지가, 에폭시기 함유 화합물 및 옥세타닐기 함유 화합물을 포함하는 적층체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 에폭시기 함유 화합물이, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지를 포함하는 적층체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지가, 수소 첨가 비스페놀 A 골격을 포함하는 적층체.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지의 에폭시 당량이 100 이상 2000 이하인 적층체.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 에폭시기 함유 화합물이, 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지를 포함하는 적층체.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지가, 23 ℃ 에서 액상인 적층체.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 옥세타닐기 함유 화합물이, 단관능인 적층체.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 카티온 경화성 수지가, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지, 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지, 및, 옥세타닐기 함유 화합물을 포함하는 적층체.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제 2 수지층 중의 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지의 함유량이 20 중량% 이상 60 중량% 이하이고, 상기 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지의 함유량이 10 중량% 이상 20 중량% 이하이고, 상기 옥세타닐기 함유 화합물의 함유량이 20 중량% 이상 60 중량% 이하인 적층체.

청구항 17

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항, 제 11 항, 제 12 항, 제 13 항, 제 14 항, 제 15 항 또는 제 16 항에 기재된 적층체를 구비하는 전자 기기.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 내충격성 및 표면의 흠집 발생 방지성이 우수한 적층체에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 그 적층체를 사용하여 이루어지는 전자 기기에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 최근, 스마트폰, 전자 북, 태블릿 PC 등의 전자 기기의 표시 화면을 절첩 가능하게 하기 위한 개발이 진행되고 있다. 이와 같은 절첩 가능한 표시 화면의 최표면측에, 가요성을 갖는 박판 유리를 사용하는 것이 검토되고 있다.

[0003] 박판 유리는 충격에 의해 균열되기 쉬운 점에서, 박판 유리의 일방의 면에 보호용의 수지층을 배치하는 것이 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 유리와, 그 유리의 편측에 수지층을 구비하는 표시 장치용 보호 기관으로서, 그 유리의 두께가 $20\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 이고, 그 수지층의 비중이 $0.9\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 이고, 그 수지층의 $25\ ^\circ\text{C}$ 에 있어서의 굽힘 탄성률이 $1000\ \text{MPa} \sim 8000\ \text{MPa}$ 인, 표시 장치용 보호 기관이 기재되어 있다. 또, 특허문헌 2 에는, 두께가 $120\ \mu\text{m}$ 이하인 박(薄)유리와, 상기 박유리의 일방의 측에 배치되는, 두께 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 충격 흡수층을 갖고, 그 충격 흡수층이, $25\ ^\circ\text{C}$ 에 있어서 $10^1 \sim 10^{15}\ \text{Hz}$ 의 범위에 $\tan\delta$ 의 극대값을 갖는 광학 적층체가 기재되어 있다. 그러나, 보호용의 수지층을 형성하기 위해 종래의 수지 조성물을 사용한 경우, 내충격성이 불충분했었기 때문에, 더욱 내충격성을 높일 것이 요구되고 있었다.

[0004] 또, 전자 기기의 표시 화면의 최표면측에 배치되는 박판 유리에 대해, 유리 표면의 흠집 발생을 방지할 것도 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-37207호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2018/190208호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 내충격성 및 표면의 흠집 발생 방지성이 우수한 적층체, 그리고, 그 적층체를 사용하여 이루어지는 전자 기기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시 1 은, 두께가 $200\ \mu\text{m}$ 이하인 박판 유리, 상기 박판 유리의 일방의 측에 배치되는, 두께 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 제 1 수지층과, 상기 박판 유리의 상기 제 1 수지층측과는 반대측에 배치되는, 두께 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 제 2 수지층을 갖고, 상기 제 1 수지층은, $25\ ^\circ\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 $2500\ \text{MPa}$ 보다 크고, 상기 제 2 수지층은, 파단 에너지가 $1\ \text{mJ}/\text{mm}^2$ 이상이고, 또한, $25\ ^\circ\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 $2500\ \text{MPa}$ 이하인 적층체(본 발명의 제 1 적층체)이다.

[0008] 본 개시 2 는, 상기 제 2 수지층은, 영률이 $50\ \text{MPa}$ 이상, $1500\ \text{MPa}$ 이하인 본 개시 1 의 적층체이다.

[0009] 본 개시 3 은, 두께가 $200\ \mu\text{m}$ 이하인 박판 유리, 상기 박판 유리의 일방의 측에 배치되는, 두께 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 제 1 수지층과, 상기 박판 유리의 상기 제 1 수지층측과는 반대측에 배치되는, 두께 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 제 2 수지층을 갖고, 상기 제 1 수지층은, $25\ ^\circ\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 $2500\ \text{MPa}$ 보다 크고, 상기 제 2 수지층은, 영률이 $50\ \text{MPa}$ 이상, $1500\ \text{MPa}$ 이하인 적층체(본 발명의 제 2 적층체)이다.

[0010] 본 개시 4 는, 상기 제 2 수지층은, $25\ ^\circ\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 $3000\ \text{MPa}$ 이하인 본 개시 3 의 적층체이다.

[0011] 본 개시 5 는, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 적어도 일방이, 두께 $25\ \mu\text{m}$ 이하인 본 개시 1, 2, 3 또는 4 의 적층체이다.

[0012] 본 개시 6 은, 상기 제 2 수지층은, 유리 전이 온도가 $100\ ^\circ\text{C}$ 이하인 본 개시 1, 2, 3, 4 또는 5 의 적층체이다.

[0013] 본 개시 7 은, 상기 제 2 수지층은, 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 본 개시 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 적층체이다.

- [0014] 본 개시 8 은, 상기 카티온 경화성 수지가, 에폭시기 함유 화합물 및 옥세타닐기 함유 화합물을 포함하는 본 개시 7 의 적층체이다.
- [0015] 본 개시 9 는, 상기 에폭시기 함유 화합물이, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지를 포함하는 본 개시 8 의 적층체이다.
- [0016] 본 개시 10 은, 상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지가, 수소 첨가 비스페놀 A 골격을 포함하는 본 개시 9 의 적층체이다.
- [0017] 본 개시 11 은, 상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지의 에폭시 당량이 100 이상 2000 이하인 본 개시 9 또는 10 의 적층체이다.
- [0018] 본 개시 12 는, 상기 에폭시기 함유 화합물이, 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지를 포함하는 본 개시 7 의 적층체이다.
- [0019] 본 개시 13 은, 상기 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지가, 23 ℃ 에서 액상인 본 개시 12 의 적층체이다.
- [0020] 본 개시 14 는, 상기 옥세타닐기 함유 화합물이, 단관능인 본 개시 8 의 적층체이다.
- [0021] 본 개시 15 는, 상기 카티온 경화성 수지가, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지, 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지, 및, 옥세타닐기 함유 화합물을 포함하는 본 개시 7 의 적층체이다.
- [0022] 본 개시 16 은, 상기 제 2 수지층 중의 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지의 함유량이 20 중량% 이상 60 중량% 이하이고, 상기 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지의 함유량이 10 중량% 이상 20 중량% 이하이고, 상기 옥세타닐기 함유 화합물의 함유량이 20 중량% 이상 60 중량% 이하인 본 개시 15 의 적층체이다.
- [0023] 본 개시 17 은, 본 개시 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 또는 16 의 적층체를 구비하는 전자 기기이다.
- [0024] 이하에 본 발명을 상세하게 서술한다.
- [0025] 본 발명자는, 전자 기기의 표시면 등에 배치되는 박판 유리에 대해, 그 표면에 수지층을 적층함으로써 내충격성을 개선하는 것을 검토한 결과, 박판 유리의 양측에 수지층을 형성함으로써 유리 비산을 효과적으로 방지할 수 있고, 제 1 수지층을 저장 탄성률이 큰 하드 코트층으로 함으로써 유리 표면의 보호 성능을 높일 수 있고, 또한, 제 2 수지층의 파단 에너지 및 저장 탄성률의 조합 또는 영률을 특정한 범위 내로 조정함으로써, 내충격성을 높일 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0026] 상기 제 1 적층체 및 상기 제 2 적층체는, 두께가 200 μm 이하인 박판 유리와, 상기 박판 유리의 일방의 측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 1 수지층과, 상기 박판 유리의 상기 제 1 수지층측과는 반대측에 배치되는, 두께 5 μm 이상의 제 2 수지층을 갖는다. 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층은, 상기 제 1 적층체 및 상기 제 2 적층체 내에 적어도 1 층 형성되어 있으면 된다. 또, 상기 제 1 적층체 및 상기 제 2 적층체는, 상기 박판 유리, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층 이외의 다른 층을 갖고 있어도 되고, 예를 들어, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층은, 접착층을 개재하여 상기 박판 유리와 적층되어도 되지만, 접착층을 개재하지 않고 상기 박판 유리와 직접 접하는 것이 바람직하다. 접착층을 개재하지 않고 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층을 형성하는 경우, 상기 박판 유리의 표면 상에, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 재료가 되는 수지 조성물을 도포하고 경화시킴으로써 수지층을 형성하는 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0027] 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층은, 평면에서 보았을 때에 있어서, 상기 박판 유리의 80 % 이상의 면적을 피복하고 있는 것이 바람직하고, 상기 박판 유리의 전체면을 피복하는 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 상기 제 1 적층체 및 상기 제 2 적층체의 구성은, 그 용도에 따라 적절히 선택되지만, 유기 일렉트로 루미네이션스 표시 장치 등의 표시 장치의 전면에 배치하여 사용되는 경우에는, 예를 들어, 도 1 에 나타난 구성을 갖는다. 도 1 은, 본 발명의 적층체의 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 도 1 에 있어서, 적층체 (10) 는, 박판 유리 (12) 의 일방의 측 (시인측) 에 제 1 수지층 (11) 을 구비하고, 박판 유리 (12) 의 제 1 수지층 (11) 측과는 반대측 (표시 장치측) 에 제 2 수지층 (13) 을 구비하는 것이며, 광학용 투명 점착제 (OCA) (14) 에 의해 편광판 (15) 과 일체화되어 있어도 된다.
- [0029] 상기 박판 유리는, 판상이고, 또한 두께 200 μm 이하이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 박판 유리의 조성은, 예를 들어, 소다 석회 유리, 봉산 유리, 알루미늄규산 유리, 석영 유리 등을 들 수 있다. 또, 알칼리

성분에 의한 분류에 의하면, 무알칼리 유리, 저알칼리 유리를 들 수 있다. 상기 박판 유리는, 내충격성의 면에서는, 화학 강화 처리가 실시된 화학 강화 유리인 것이 바람직하다. 화학 강화 유리는, 표면에 화학 강화 처리 (이온 교환 처리) 에 의해 형성된 압축 응력층을 갖는 것이 바람직하다. 상기 박판 유리의 형상으로는, 평판상에만 한정되지 않고, 예를 들어 곡판상이어도 된다.

[0030] 상기 박판 유리의 두께는, 200 μm 이하이다. 박판 유리의 두께가 200 μm 이하임으로써, 절첩 가능한 전자 기기에 요구되는 가요성을 얻을 수 있다. 또, 상기 박판 유리의 두께가 얇을수록, 상기 수지층에 의한 내충격성의 향상이 현저하게 나타난다. 상기 박판 유리의 두께는, 바람직하게는 150 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 100 μm 이하이다. 또, 박판 유리의 두께는, 바람직하게는 5 μm 이상이고, 보다 바람직하게는 10 μm 이상이고, 더욱 바람직하게는 20 μm 이상이고, 특히 바람직하게는 30 μm 이상이다. 상기 박판 유리가 일정 이상의 두께를 가짐으로써, 가요성과 내충격성을 양립할 수 있다.

[0031] 상기 박판 유리의 파장 550 nm 에 있어서의 광 투과율은, 바람직하게는 85 % 이상이다. 상기 박판 유리의 파장 550 nm 에 있어서의 굴절률은, 바람직하게는 1.4 ~ 1.65 이다.

[0032] 상기 박판 유리의 밀도는, 바람직하게는 2.3 g/cm³ ~ 3.0 g/cm³ 이고, 보다 바람직하게는 2.3 g/cm³ ~ 2.7 g/cm³ 이다.

[0033] 상기 박판 유리에 사용되는 유리의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리카나 알루미늄 등의 주 원료와, 망초나 산화안티몬 등의 소포제와, 카본 등의 환원제를 포함하는 혼합물을, 1400 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 용융시키고, 박판상으로 성형한 후, 냉각시켜 제조된다. 상기 유리의 박판 성형 방법으로는, 예를 들어, 슬롯 다운 드로법, 퓨전법, 플로트법 등을 들 수 있다. 이들 방법에 의해 판상으로 성형된 유리는, 박판화하거나, 평활성을 높이거나 하기 위해, 필요에 따라 불산 등의 용제에 의해 화학 연마되어도 된다.

[0034] 화학 강화 유리인 경우에는, 화학 강화 처리가 실시된다. 화학 강화 처리에서는, 유리의 표면을 이온 교환하여, 압축 응력이 잔류하는 표면층 (압축 응력층) 을 형성시킨다. 구체적으로는, 유리 전이점 이하의 온도에서 이온 교환에 의해 유리판 표면 부근에 존재하는 이온 반경이 작은 알칼리 금속 이온 (전형적으로는, Li 이온 또는 Na 이온) 을 이온 반경이 보다 큰 알칼리 이온 (전형적으로는, Li 이온에 대해서는 Na 이온 또는 K 이온이고, Na 이온에 대해서는 K 이온) 으로 치환한다. 이로써, 유리의 표면에 압축 응력이 잔류하여, 유리의 강도가 향상된다.

[0035] 상기 박판 유리는, 시판되는 것을 그대로 사용해도 되고, 시판되는 유리를 원하는 두께가 되도록 연마, 에칭 등의 추가 처리를 하여 사용해도 된다.

[0036] <제 1 및 제 2 적층체가 구비하는 제 1 수지층의 특성>

[0037] 상기 제 1 적층체 및 상기 제 2 적층체에서는, 상기 제 1 수지층은, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 2500 MPa 보다 크다. 상기 저장 탄성률이 2500 MPa 보다 크면, 박형 유리 표면의 흠집 발생을 효과적으로 방지할 수 있다. 상기 저장 탄성률은, 바람직하게는 3000 MPa 이상이다. 또, 상기 저장 탄성률의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 유연성을 확보하는 관점에서, 10000 MPa 이하인 것이 바람직하고, 5000 MPa 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0038] <제 1 적층체가 구비하는 제 2 수지층의 특성>

[0039] 상기 제 1 적층체에서는, 상기 제 2 수지층은, 파단 에너지가 1 mJ/mm² 이상이고, 또한, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률이 2500 MPa 이하이다. 상기 파단 에너지가 1 mJ/mm² 이상임으로써, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위해 얇게 된 박형 유리에 충분한 내충격성을 부여할 수 있다. 파단 에너지는, 바람직하게는 1.5 mJ/mm² 이상이고, 보다 바람직하게는 2 mJ/mm² 이상이다. 또, 파단 에너지의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 다른 특성을 확보하는 관점에서, 예를 들어, 50 mJ/mm² 이하이다. 또, 상기 저장 탄성률이 2500 MPa 이하이면, 박형 유리에 충분한 내충격성을 부여할 수 있다. 또, 수지층의 유연성을 확보할 수 있으므로, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위해 요구되는 가요성을 갖는 적층체로 할 수 있다. 상기 저장 탄성률은, 바람직하게는 2000 MPa 이하, 보다 바람직하게는 1800 MPa 이하이다. 또, 상기 저장 탄성률의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 내충격성을 확보하는 관점에서, 예를 들어, 100 MPa 이상이다.

[0040] 또한, 상기 파단 에너지의 측정은 JIS K7113 「플라스틱의 인장 시험 방법」에 준거하여, 이하의 순서에 따라 제조한 시험편을 사용하여 실시할 수 있다.

[0041] 두께 0.7 mm 의 유리판 상에, 이형 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름의 이형면을 상면으로 하여 설치

하고, 추가로 덤벨형 (SDK-400) 의 형상으로 타발한 두께 0.5 mm 의 실리콘 시트의 형을 설치한다. 수지층을 형성하기 위해 사용되는 수지 조성물을 덤벨형에 흘려 넣고, 추가로 이형 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름의 이형면에서 기포를 혼입하지 않도록 수지액을 커버한 후, 다른 1 장의 유리판을 겹친다. 다음으로, 파장 365 nm, 조도 100 mW/cm² 의 자외선 LED 를 광원으로 하여 유리판을 통하여 15 초간 노광하여, 1500 mJ/cm² 의 자외선을 조사한다. 또한, 유리판에 끼인 상태인 채로 뒤집어, 이면으로부터 재차 동일한 자외선을 조사한다. 그 후, 80 ℃ 의 오븐 중에서 30 분 가열하여 수지를 경화시키고, 실리콘 시트의 형으로부터 수지 경화물을 취출함으로써, 시험편으로 한다. 이 시험편을 인장 시험기에 의해 인장 시험을 실시한다.

인장 시험은, 척간 거리 25 mm, 인장 속도 50 mm/분, 및, 샘플링 간격 20 μm 로 시험편이 파단될 때까지 실시한다. 얻어진 측정 결과로부터, 세로축에 응력 (단위 : MPa) 을 취하고, 가로축에 변형 (단위 : %) 을 취한 응력-변형 곡선을 작성하고, 이 응력-변형 곡선과 가로축으로 둘러싸인 부분의 면적을 구함으로써 파단 에너지를 산출할 수 있다.

[0042] 또한, 수지층의 파단 에너지를 적층체로부터 직접 측정하는 경우에는, 수지층을 덤벨형 (SDK-400) 의 형상으로 타발하여, 이것을 상기 시험편으로 한다. 혹은, 수지층을 용제에 용해시켜 수지액으로 한 후, 이것을 상기 덤벨형에 흘려 넣고, 용제를 완전히 건조시켜 시험편으로 한다.

[0043] 또, 상기 저장 탄성률의 측정은, 덤벨형 (SDK-400) 의 형상으로 타발한 두께 0.5 mm 의 실리콘 시트의 형을 대신하여, 폭 5 mm, 길이 50 mm 의 직사각형상으로 타발한 두께 0.5 mm 의 실리콘 시트의 형을 사용하는 것 이외에는, 상기 파단 에너지의 측정에서의 순서와 동일하게 하여 측정 샘플을 제조한다. 제조한 측정 샘플에 대해, 점탄성 스펙트로미터 (예를 들어, 아이티 계측 제어사 제조, DVA-200) 를 사용하여, 저속 승온 전단 변형 모드의 5 ℃/분, 1 Hz 의 조건에서, -50 ℃ ~ 200 ℃ 의 동적 점탄성 스펙트럼을 측정했을 때의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률로서 얻을 수 있다.

[0044] 상기 제 2 수지층은, 영률이 1500 MPa 이하인 것이 바람직하다. 상기 영률이 1500 MPa 이하이면, 상기 제 2 수지층의 적당한 유연성을 얻을 수 있으므로, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위해 요구되는 가요성을 갖는 적층체로 하는 데에 있어서 바람직하고, 또, 유리가 균열됐을 때에 동시에 수지층이 균열되기 어려워 비산 방지 효과를 얻을 수도 있다. 상기 영률은, 보다 바람직하게는 1400 MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 1300 MPa 이하이다. 또, 상기 영률의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 내충격성을 확보하는 관점에서, 50 MPa 이상인 것이 바람직하고, 80 MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 영률은, 상기 파단 에너지의 측정의 경우와 동일하게 하여 응력-변형 곡선을 작성하고, 이 응력-변형 곡선의 변형이 0 ~ 10 % 에서의 기울기를 구함으로써 산출할 수 있다.

[0045] <제 2 적층체가 구비하는 제 2 수지층의 특성>

[0046] 상기 제 2 적층체에서는, 상기 제 2 수지층은, 영률이 50 MPa 이상, 1500 MPa 이하이다. 상기 영률이 50 MPa 이상, 1500 MPa 이하임으로써, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위한 적당한 유연성이 얻어지고, 또한, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위해 얇게 된 박형 유리에 충분한 내충격성을 부여할 수 있다. 상기 영률은, 바람직하게는 1400 MPa 이하, 보다 바람직하게는 1300 MPa 이하이고, 바람직하게는 80 MPa 이상이다.

[0047] 상기 제 2 수지층은, 파단 에너지가 1 mJ/mm² 이상인 것이 바람직하다. 상기 파단 에너지가 1 mJ/mm² 이상이면, 적층체의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 파단 에너지는, 바람직하게는 1.5 mJ/mm² 이상이고, 보다 바람직하게는 2 mJ/mm² 이상이다. 또, 파단 에너지의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 다른 특성을 확보하는 관점에서, 예를 들어, 50 mJ/mm² 이하이다.

[0048] 상기 제 2 수지층은, 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 3000 MPa 이하인 것이 바람직하고, 2500 MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 2000 MPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1800 MPa 이하인 것이 특히 바람직하고, 1500 MPa 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 저장 탄성률을 상기 범위 내로 함으로써, 수지층의 유연성을 향상시킬 수 있으므로, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위해 요구되는 가요성을 갖는 적층체로 하는 데에 있어서 바람직하다. 또, 상기 저장 탄성률의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 내충격성을 확보하는 관점에서, 10 MPa 이상인 것이 바람직하고, 100 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 500 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0049] <제 1 및 제 2 적층체에 공통되는 제 1 및 제 2 수지층의 특성>

[0050] 상기 제 2 수지층은, 파단 연신이 5 % 이상인 것이 바람직하다. 상기 파단 연신이 5 % 이상이면, 굽힘 내구 시험에 있어서 크랙이나 백화를 발생시키기 어렵다. 상기 파단 연신은, 7 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 파단 연신의 상한은 특별히 없지만, 적층체의 내충격성을 확보하는 관점에서, 1000 % 이하가 바람직하

다. 상기 파단 연신은, 상기 파단 에너지의 측정의 경우와 동일하게 하여 인장 시험을 실시하여, 시험편이 파단됐을 때의 변형의 값을 사용할 수 있다.

[0051] 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층은 각각, 파단 강도가 5 MPa 이상, 50 MPa 이하인 것이 바람직하다. 상기 파단 강도가 5 MPa 이상, 50 MPa 이하의 범위 내이면, 박형 유리에 충분한 내충격성을 부여하기 쉬워진다. 상기 파단 강도는, 10 MPa 이상, 40 MPa 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 파단 강도는, 상기 파단 에너지의 측정의 경우와 동일하게 하여 인장 시험을 실시하여, 시험편이 파단됐을 때의 응력의 값을 사용할 수 있다.

[0052] 상기 제 2 수지층은, 유리 전이 온도가 100 °C 이하인 것이 바람직하다. 수지층의 유리 전이 온도가 100 °C 이하이면, 수지층의 유연성을 확보할 수 있으므로, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위해 요구되는 가요성을 갖는 적층체로 하는 데에 있어서 바람직하다. 상기 유리 전이 온도는, 보다 바람직하게는 80 °C 이하이고, 더욱 바람직하게는 60 °C 이하이다. 또, 상기 유리 전이 온도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 다른 특성을 확보하는 관점에서, 예를 들어, 0 °C 이상이다. 또한, 상기 유리 전이 온도는, 상기 저장 탄성률의 측정의 경우와 동일하게 하여 동적 점탄성 스펙트럼을 작성하여, 손실 정점의 극대값의 온도를 사용할 수 있다.

[0053] 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층은 각각, 전광선 투과율이 80 % 이상인 것이 바람직하다. 수지층의 전광선 투과율이 80 % 이상이면, 수지층의 투명성을 확보할 수 있으므로, 절첩 가능한 표시 장치 (폴더블 · 디스플레이) 를 실현하기 위해 요구되는 투명성을 갖는 적층체로 하는 데에 있어서 바람직하다. 상기 전광선 투과율은, 보다 바람직하게는 90 % 이상이다. 상기 전광선 투과율은, 예를 들어, HazeMeterNDH2000 (일본 전색 공업 주식회사 제조) 을 사용하여 측정할 수 있다. 상기 전광선 투과율은 JIS K 7361-1 에 준거한 방법으로 측정된다.

[0054] 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 두께는 각각, 5 μ m 이상이다. 제 1 수지층의 두께가 5 μ m 이상임으로써, 유리 표면의 보호 성능을 효과적으로 높일 수 있고, 제 2 수지층의 두께가 5 μ m 이상임으로써, 유연한 수지층에 의해 충격을 완화시키는 기능을 발휘할 수 있어, 절첩 가능한 전자 기기를 실현하기 위해 얇게 된 박형 유리에 충분한 내충격성을 부여할 수 있다. 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 두께는, 바람직하게는 10 μ m 이상이다. 또, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 두께의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 적층체의 절곡성을 확보하는 관점에서, 박판 유리보다 얇은 것이 바람직하고, 구체적으로는, 100 μ m 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 μ m 이하이고, 더욱 바람직하게는 25 μ m 이하이다. 적층체의 절곡성을 향상시키는 관점에서는, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 적어도 일방이, 두께 25 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 이하, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층에 사용할 수 있는 각 재료를 설명한다.

[0056] 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층을 형성하기 위해 사용되는 수지 조성물로는, 경화 후에 얻어지는 수지층의 특성을 원하는 범위 내로 조정할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 유리에 대한 밀착성이 우수한 점에서, 카티온 경화성 수지를 포함하는 것이 바람직하게 사용된다. 즉, 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층은 각각, 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 상기 제 2 수지층이 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 카티온 경화성 수지로는, 분자 내에 적어도 1 개의 카티온 중합성 관능기를 갖고, 또한, 카티온 중합성이 풍부한 화합물이면 특별히 한정되지 않는다.

[0058] 상기 카티온 중합성 관능기로는, 예를 들어, 에폭시기, 옥세타닐기, 비닐에테르기, 에피술폰이드기, 에틸렌이민기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 카티온 경화성 수지로는, 에폭시 수지 (에폭시기 함유 화합물), 옥세탄 수지 (옥세타닐기 함유 화합물), 비닐에테르 수지 (비닐에테르기 함유 화합물) 의 적어도 1 개의 수지를 포함하는 것이 바람직하고, 에폭시 수지 (에폭시기 함유 화합물) 및 옥세탄 수지 (옥세타닐기 함유 화합물) 를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 에폭시 수지 및 옥세탄 수지는, 상기 박판 유리에 대한 밀착성이 우수한 점에서, 상기 제 1 적층체 또는 상기 제 2 적층체를 반복하여 절곡시켰을 때에 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층이 박리되는 것을 억제할 수 있다.

[0059] 상기 에폭시 수지 (에폭시기 함유 화합물) 는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 비스페놀 A 형, 비스페놀 F 형, 비스페놀 AD 형, 및 비스페놀 S 형 등의 비스페놀형 에폭시 수지 ; 페놀 노볼락형, 및 크레졸 노볼락형 등의 노볼락형 에폭시 수지 ; 레조르시놀형 에폭시 수지, 및 트리스페놀메탄트리글리시딜에테르 등의 방향족 에폭시 수지 ; 지환식 에폭시 수지 ; 나프탈렌형 에폭시 수지 ; 플루오렌형 에폭시 수지 ; 디시클로펜타디엔형 에폭

시 수지 ; 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지 등의 폴리에테르 변성 에폭시 수지 ; NBR 변성 에폭시 수지 ; CTBN 변성 에폭시 수지 ; 및 이들의 수소 첨가화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 제 2 수지층을 형성하기 위해 사용되는 수지 조성물이 포함하는 카티온 경화성 수지로는, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지, 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 이들 에폭시 수지는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0060] 상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지는, 수소 첨가 비스페놀 A 골격을 포함하는 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지는, 이량체 등의 다량체여도 된다.

상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지의 에폭시 당량이 100 이상 2000 이하인 것이 바람직하다. 상기 에폭시 당량이 100 이상 2000 이하임으로써, 에폭시 수지의 가교 밀도가 바람직한 범위로 제어되어, 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 에폭시 당량은, 「1 당량의 에폭시기를 포함하는 수지의 질량」으로 정의되는 것이며, JIS K7236 에 준거한 방법으로 측정된다.

[0061] 상기 지환식 에폭시 수지로는, 예를 들어, 3',4'-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, ε-카프로락톤 변성 3',4'-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 1,4-시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르, 에폭시에틸디비닐시클로헥산, 디에폭시비닐시클로헥산, 1,2,4-트리에폭시에틸시클로헥산, 리모넨디옥사이드, 및 지환식 에폭시기 함유 실리콘 올리고머 등을 들 수 있다. 이들 지환식 에폭시 수지는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0062] 상기 에폭시 수지는, 상온(23℃)에서 액상인 에폭시 수지여도 되고, 상온에서 고체인 에폭시 수지여도 되고, 이들을 적절히 조합하여 사용해도 된다. 상기 에폭시 수지는, 상온에서 액상인 에폭시 수지를 적어도 1 종 포함하는 것이 바람직하고, 예를 들어, 상온에서 액상인 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지, 상온에서 액상인 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다.

[0063] 상기 상온에서 액상인 에폭시 수지로는, 예를 들어, 「jER YX7400」, 「jER YX7400N」(이상, 미츠비시 케미컬사 제조) 등의 폴리에테르 골격 에폭시 수지, 「EPICLON 840」, 「EPICLON 840-S」, 「EPICLON 850」, 「EPICLON 850-S」, 「EPICLON EXA-850CRP」(이상, DIC 사 제조) 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지 ; 「EPICLON 830」, 「EPICLON 830-S」, 「EPICLON EXA-830CRP」, 「EPICLON EXA-830LVP」(이상, DIC 사 제조), 「jER 806H」(미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 F 형 에폭시 수지 ; 「EPICLON HP-4032」, 「EPICLON HP-4032D」(이상, DIC 사 제조) 등의 나프탈렌형 에폭시 수지 ; 「jER YX8000」, 「jER YX8034」, 「jER YX8040」(이상, 미츠비시 케미컬사 제조), 「EPICLON EXA-7015」(DIC 사 제조), 「EX-252」(나가세켄텍스사 제조) 등의 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지 ; 「EX-201」(나가세켄텍스사 제조) 등의 레조르시놀형 에폭시 수지 ; 「셀록사이드 2081」, 「셀록사이드 2021P」, 「셀록사이드 2000」, 「셀록사이드 3000」, 「셀록사이드 8000」, 「셀록사이드 8010」, 「EHPE3150」(이상, 다이셀사 제조), 「TTA21」(Jiangsu TetraChem 사 제조), 「리카레진 DME-100」(신니혼 이화학사 제조), 「X-40-2670」, 「X-22-169AS」, 「X-22-169B」(신에즈 화학사 제조) 등의 지환식 에폭시 수지 등을 시판품으로서 입수 가능하다.

[0064] 상기 상온에서 고체인 에폭시 수지로는, 예를 들어, 「EPICLON 860」, 「EPICLON 10550」, 「EPICLON 1055」(이상, DIC 사 제조) 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지 ; 「jER 4005P」(미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 F 형 에폭시 수지 ; 「EPICLON EXA-1514」(DIC 사 제조) 등의 비스페놀 S 형 에폭시 수지 ; 「EPICLON HP-4700」, 「EPICLON HP-4710」, 「EPICLON HP-4770」(이상, DIC 사 제조) 등의 나프탈렌형 에폭시 수지 ; 「EPICLON HP-7200 시리즈」(DIC 사 제조) 등의 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 ; 「EPICLON HP-5000」, 「EPICLON EXA-9900」(이상, DIC 사 제조) 등의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등을 시판품으로서 입수 가능하다.

[0065] 또, 상기 카티온 경화성 수지인 옥세탄 수지(옥세타닐기 함유 화합물)로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 3-에틸-3-[(2-에틸헥실옥시)메틸]옥세탄, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]메틸벤젠, 3-에틸-3-(페녹시메틸)옥세탄, 비스[(3-에틸옥세탄-3-일)메틸]에테르, 3-에틸-3-[(3-(트리에톡시실릴)프로폭시)메틸]옥세탄, 옥세타닐실세스퀴옥산 등을 들 수 있다. 상기 옥세탄 수지로는, 단관능의 것이 바람직하게 사용된다. 상기 옥세탄 수지로는, 예를 들어, 「ETRENACOLL EHO」(우베 홍산사 제조), 「아론 옥세탄 OXT-101」, 「아론 옥세탄 OXT-121」, 「아론 옥세탄 OXT-211」, 「아론 옥세탄 OXT-221」, 「아론 옥세탄 OXT-610」(이상, 토아 합성사 제조) 등을 시판품으로서 입수 가능하다. 이들은 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0066] 또, 상기 카티온 경화성 수지인 비닐에테르 수지(비닐에테르기 함유 화합물)로는 특별히 한정되지 않고, 예를

들어, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 알릴비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, 이소펜틸비닐에테르, tert-펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, 이소헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, n-헵틸비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, 노닐비닐에테르, 데실비닐에테르, 도데실비닐에테르, 헥사데실비닐에테르, 옥타데실비닐에테르, 에톡시메틸비닐에테르, 2-메톡시에틸비닐에테르, 2-에톡시에틸비닐에테르, 2-부톡시에틸비닐에테르, 아세톡시메틸비닐에테르, 2-아세톡시에틸비닐에테르, 3-아세톡시프로필비닐에테르, 4-아세톡시부틸비닐에테르, 4-에톡시부틸비닐에테르, 2-(2-메톡시에톡시)에틸비닐에테르, 3-하이드록시프로필비닐에테르, 4-하이드록시부틸비닐에테르, 5-하이드록시펜틸비닐에테르, 6-하이드록시헥실비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 디에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜에틸비닐에테르, 트리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜모노비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 프로필렌글리콜모노비닐에테르, 디프로필렌글리콜모노비닐에테르, 트리프로필렌글리콜모노비닐에테르, 폴리프로필렌글리콜모노비닐에테르, 4-하이드록시시클로헥실비닐에테르, 시클로헥실디메탄올모노비닐에테르, 트리메틸올프로판모노비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판모노비닐에테르, 펜타에리트리톨모노비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨모노비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 시클로헥실메틸비닐에테르, 시클로헥실에틸비닐에테르, 멘틸비닐에테르, 테트라하이드로푸르푸릴비닐에테르, 노르보르네닐비닐에테르, 1-아다만틸비닐에테르, 2-아다만틸비닐에테르, 페닐비닐에테르, 벤질비닐에테르, 1-나프틸비닐에테르, 2-나프틸비닐에테르, 글리시딜비닐에테르, 디에틸렌글리콜에틸비닐에테르, 트리에틸렌글리콜메틸비닐에테르, 디비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜디비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디비닐에테르, 프로필렌글리콜디비닐에테르, 디프로필렌글리콜디비닐에테르, 트리프로필렌글리콜디비닐에테르, 폴리프로필렌글리콜디비닐에테르, 부탄디올디비닐에테르, 네오펜틸글리콜디비닐에테르, 헥산디올디비닐에테르, 노난디올디비닐에테르, 하이드로퀴논디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디올디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올디비닐에테르, 트리메틸올프로판디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판디비닐에테르, 펜타에리트리톨디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨디비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 펜타에리트리톨테트라비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨테트라비닐에테르, 디트리메틸올프로판테트라비닐에테르, 디펜타에리트리톨헥사비닐에테르 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0067] 상기 카티온 경화성 수지로는, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지, 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지, 및, 옥세타닐기 함유 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 카티온 경화성 수지에 의하면, 특히 우수한 내충격성을 얻을 수 있는 점에서, 펜 드롭 시험에 의한 비산 방지성의 평가에 있어서도 양호한 결과가 얻어진다.
- [0068] 상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 수지층의 전체량에 대해, 20 중량% 이상인 것이 바람직하고, 40 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 중량% 이하인 것이 바람직하고, 50 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 상기 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 수지층의 전체량에 대해, 10 중량% 이상인 것이 바람직하고, 12 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40 중량% 이하인 것이 바람직하고, 30 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0070] 상기 옥세타닐기 함유 화합물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 수지층의 전체량에 대해, 10 중량% 이상인 것이 바람직하고, 20 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 중량% 이하인 것이 바람직하고, 60 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0071] 상기 카티온 경화성 수지의 중합체를 포함하는 상기 제 2 수지층 중의 상기 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지의 함유량이 20 중량% 이상 60 중량% 이하이고, 상기 폴리에테르 골격을 갖는 에폭시 수지의 함유량이 10 중량% 이상 20 중량% 이하이고, 상기 옥세타닐기 함유 화합물의 함유량이 20 중량% 이상 60 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0072] 또, 상기 제 1 수지층을 형성하기 위해 사용되는 수지 조성물로는, 에폭시 수지 (에폭시기 함유 화합물) 를 주 성분으로 하는 것이 바람직하게 사용되고, 구체적으로는, 상기 제 1 수지층 중의 상기 에폭시 수지의 함유량이

60 중량% 이상인 것이 바람직하고, 80 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 제 1 수지층에 사용되는 상기 에폭시 수지로는, 예를 들어, 「셀록사이드 2021P」, 「셀록사이드 8010」(이상, 다이셀사 제조) 등의 2 관능의 지환식 에폭시 수지 ; 「TEPIC-VL」(닛산 화학사 제조), 「EPICLON HP-4710」(DIC 사 제조), 「GTR-1800」(일본 화학사 제조) 등의 다관능(3 관능 이상)의 에폭시 수지 ; 「EPICLON HP-7200」(DIC 사 제조), 「OGSOL (오그솔) PG-100」, 「OGSOL (오그솔) CG-500」(이상, 오사카 가스 케미컬사 제조) 등의 강직 골격을 갖는 에폭시 수지 등이 바람직하게 사용된다. 강직 골격을 갖는 에폭시 수지로는, 방향 고리를 갖는 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 예를 들어, 비페닐 골격을 갖는 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 비스페놀 골격을 갖는 에폭시 수지를 들 수 있다. 비스페놀 골격을 갖는 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀 F 형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0073] 상기 수지 조성물은, 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중합 개시제로는, 광 중합 개시제여도 되고, 열 중합 개시제여도 된다. 광 중합 개시제로는, 예를 들어, 디페닐요오도늄, 4-메톡시디페닐요오도늄, 비스(4-메틸페닐)요오도늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄, 비스(도데실페닐)요오도늄, 디페닐-4-티오펜옥시페닐술포늄, 비스[4-(디페닐술포니오)-페닐] 술폰아이드, 비스[4-(디(4-(2-하이드록시 에틸)페닐)술포니오)-페닐] 술폰아이드, n 5-2,4-(시클로펜타디에닐) [1,2,3,4,5,6- n -(메틸에틸)벤젠]-철(1+) 등의 카티온과, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트 등의 아니온의 조합으로 이루어지는 화합물을 들 수 있다. 열 중합 개시제로는, 예를 들어, 이미다졸류, 4 급 암모늄염류, 인 화합물류, 아민류, 포스핀류, 포스포늄염류, 쌍고리형 아미딘류 및 그들의 염류, 산 무수물, 페놀, 크레졸, 자일레놀, 레조르신 등과 포름알데히드를 축합 반응시켜 얻어지는 노볼락형 페놀 수지, 액상 폴리메르카프타나 폴리술폰아이드 등의 폴리메르카프토 수지, 아미드 등을 들 수 있다. 이들 중합 개시제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0074] 상기 중합 개시제의 함유량은, 상기 카티온 경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.1 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다. 상기 중합 개시제의 함유량이 0.1 중량부 미만이면, 카티온 중합이 충분히 진행되지 않거나, 경화 반응이 지나치게 느려지거나 하는 경우가 있다. 상기 중합 개시제의 함유량이 10 중량부를 초과하면, 수지 조성물의 경화 반응이 지나치게 빨라져, 작업성이 저하되거나, 얻어지는 수지층의 조성이 불균일해지거나 하는 경우가 있다. 상기 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.

[0075] 상기 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 추가로, 용매, 점도 조정제, 표면 개질제(계면 활성제, 레벨링제), 가소제, 실란 커플링제, 태키파이어, 증감제, 열 경화제, 가교제, 경화 지연제, 산화 방지제, 저장 안정화제, 분산제, 충전제 등의 공지된 각종 첨가제를 함유해도 된다.

[0076] 상기 수지 조성물을 조제하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 혼합기를 사용하여, 경화성 수지와, 중합 개시제와, 필요에 따라 첨가하는 첨가제 등을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 혼합기로는, 예를 들어, 호모디스퍼, 호모믹서, 만능 믹서, 플래너터리 믹서, 니더, 3 본 롤 등을 들 수 있다.

[0077] 상기 제 1 수지층 및 상기 제 2 수지층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 박판 유리의 표면 상에, 수지 조성물을 도포한 후, 광 조사, 가열 등에 의해 경화시킴으로써 형성할 수 있다. 수지 조성물의 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스크린 인쇄법, 다이 코트 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등을 사용해도 된다.

[0078] 상기 수지 조성물은, 도공성 등의 관점에서 용매를 함유해도 된다. 상기 용매로는, 도공성이나 저장 안정성 등의 관점에서, 비점이 200 ℃ 이하인 비극성 용매 또는 비점이 200 ℃ 이하인 비프로톤성 극성 용매가 바람직하다. 상기 비점이 200 ℃ 이하인 비극성 용매 또는 비점이 200 ℃ 이하인 비프로톤성 극성 용매로는, 예를 들어, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 탄화수소계 용매, 할로젠계 용매, 에테르계 용매, 함질소계 용매 등을 들 수 있다. 도액의 안정성, 도막의 균일성, 건조 효율 등의 관점에서, 상기 비극성 용매 또는 비프로톤성 극성 용매의 비점은 80 ℃ ~ 180 ℃ 의 범위가 보다 바람직하다.

[0079] 상기 수지 조성물은, E 형 점도계를 사용하여, 25 ℃ 에 있어서의 점도가 1 ~ 1000 mPa·s 인 것이 바람직하다. 상기 점도의 보다 바람직한 범위는, 도공 방법에 따라 조정된다. 예를 들어, 잉크젯법에 의한 도포에서는 5 ~ 50 mPa·s 의 범위가 바람직하고, 슬릿 코트법에 의한 도포에서는 10 ~ 100 mPa·s 의 범위가 바람직하고, 롤 코트법이나 오프셋 인쇄법에 의한 도포에서는 100 ~ 1000 mPa·s 의 범위가 바람직하다. 한편, 점도가 1000 mPa·s 를 초과하면, 도액의 레벨링성이 저하되어, 도막의 두께의 균일성이 저하되는 경향이 있다.

[0080] 또한, 상기 점도는, 예를 들어, E 형 점도계로서 VISCOMETER TV-22 (토키 산업사 제조) 를 사용하여, CP1 의 콘 플레이트에서, 각 점도 영역에 있어서의 최적의 토크수로부터 적절히 1 ~ 100 rpm 의 회전수를 선택함으로써 측정할 수 있다.

[0081] 또, 상기 제 1 적층체 또는 상기 제 2 적층체를 구비하는 전자 기기 또한, 본 발명 중 하나이다. 본 발명의 전자 기기로는, 절첩 가능한 전자 기기 (폴더블 전자 기기) 가 바람직하고, 그 중에서도, 절첩 가능한 표시 장치 (폴더블 · 디스플레이) 가 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 스마트폰, 전자 북, 태블릿 PC 등의 휴대 표시 단말을 들 수 있다. 표면의 흠집 발생 방지성을 발휘하는 관점에서, 상기 제 1 적층체 또는 상기 제 2 적층체를 구비하는 표시 장치에서는, 상기 제 1 수지층이 시인측에 배치되고, 상기 제 2 수지층이 표시 장치측에 배치되는 구성이 바람직하다. 이 구성에 의하면, 하드 코트층으로서 기능하는 제 1 수지층이 표시 장치의 표면측에 위치하게 된다.

발명의 효과

[0082] 본 발명에 의하면, 내충격성 및 표면의 흠집 발생 방지성이 우수한 적층체, 그리고, 그 적층체를 사용하여 이루어지는 전자 기기를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0083] 도 1 은, 본 발명의 적층체의 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0085] (실시예 1 ~ 11, 비교예 2 ~ 5)

[0086] 하기 표 1 에 기재된 배합비에 따라, 하기 (1) 에 나타내는 경화성 수지, 하기 (2) 에 나타내는 개시제 및 하기 (3) 에 나타내는 표면 개질제를 교반 혼합하여, 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물을 용제인 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 의해 희석시켜 점도를 조정하고, 두께 50 μ m 의 박판 유리 상에, 하기 표 1 에 기재된 건조 후 두께가 되도록 도공하였다. 얻어진 도막을 100 $^{\circ}$ C 의 온도에서 15 분간 건조시킨 후, 파장 365 nm 의 자외선을 조사량 1500 mJ/cm² 로 조사하고, 추가로 80 $^{\circ}$ C 에서 30 분간 가열함으로써 경화시켰다. 그 결과, 박판 유리의 일방의 측 (시인측) 에 수지 경화물로 이루어지는 제 1 수지층을 구비하고, 타방의 측 (표시 소자측) 에 수지 경화물로 이루어지는 제 2 수지층을 구비하는 적층체가 얻어졌다.

[0087] (1) 경화성 수지

[0088] · EPICLON EXA-830LVP (비스페놀 F 형 액상 에폭시 수지와 비스페놀 A 형 액상 에폭시 수지의 혼합물, DIC 사 제조)

[0089] · JER YX7400N (폴리에테르 골격 액상 에폭시 수지, 미즈비시 케미컬사 제조)

[0090] · JER 4005P (비스페놀 F 형 고형 에폭시 수지, 미즈비시 케미컬사 제조)

[0091] · JER YX8000 (수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 미즈비시 케미컬사 제조, 에폭시 당량 192 ~ 220)

[0092] · JER YX8034 (수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 미즈비시 케미컬사 제조, 에폭시 당량 250 ~ 360)

[0093] · JER YX8040 (수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 미즈비시 케미컬사 제조, 에폭시 당량 900 ~ 1500)

[0094] · 셀록사이드 2021P (3',4'-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 다이셀사 제조)

[0095] · ETRENACOLL EHO (3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 우베 흥산사 제조)

[0096] (2) 개시제

[0097] · CPI-210S (트리아릴술포늄염형의 광 카티온 중합 개시제, 산아프로사 제조)

[0098] · DTS-200 (방향족 술포늄염형의 광 카티온 중합 개시제, 미도리 화학사 제조)

[0099] (3) 표면 개질제

[0100] · BYK-340 (빅케미사 제조)

- [0101] · JAR-33 (유기 변성 폴리실록산, 주조 케미컬사 제조)
- [0102] (비교예 1)
- [0103] 표면에 수지층이 형성되지 않은 실시예 1 ~ 11, 비교예 2 ~ 5 와 동일한 두께 50 μm 의 박판 유리를 비교예 1 의 박판 유리로 하였다.
- [0104] <물성 측정>
- [0105] 실시예 1 ~ 11, 비교예 2 ~ 5 에서 제조한 수지 경화물의 물성을 이하의 방법으로 측정하였다. 결과를 하기 표 1 에 나타냈다.
- [0106] (저장 탄성률 및 유리 전이 온도)
- [0107] 두께 0.5 mm, 폭 5 mm, 길이 50 mm 의 수지 경화물의 시험편을 제조하고, 점탄성 스펙트로미터 (아이티 계측 제어사 제조, DVA-200) 를 사용하여, 인장 모드의 10 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 10 Hz 의 조건에서, -50 $^{\circ}\text{C}$ ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 동적 점탄성 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 동적 점탄성 스펙트럼으로부터, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률을 구하였다. 또, 손실 정점의 극대값의 온도를 유리 전이 온도 T_g ($^{\circ}\text{C}$) 로 하였다.
- [0108] (영률, 파단 연신, 파단 강도, 파단 에너지)
- [0109] JIS K7113 「플라스틱의 인장 시험 방법」에 준거하여, 덤벨형 (SDK-400) 으로 본뜬 두께 0.5 mm 의 수지 경화물의 시험편을 제조하고, 인장 시험기에 의해 인장 시험을 실시하였다. 인장 시험은, 척간 거리 20 mm, 인장 속도 50 mm/분, 및, 샘플링 간격 20 μm 로 시험편이 파단될 때까지 실시하였다. 얻어진 측정 결과로부터, 세로축에 응력 (단위 : MPa) 을 취하고, 가로축에 변형 (단위 : %) 을 취한 응력-변형 곡선을 작성하였다. 시험편이 파단됐을 때의 변형의 값을 파단 연신으로 하고, 시험편이 파단됐을 때의 최대 응력의 값을 파단 강도로 하였다. 영률은, 응력-변형 곡선의 변형이 0 ~ 10 % 에서의 기울기를 구함으로써 산출하였다. 파단 에너지는, 응력-변형 곡선과 가로축으로 둘러싸인 부분의 면적을 구함으로써 산출하였다.
- [0110] <평가>
- [0111] 실시예 1 ~ 11, 비교예 2 ~ 5 에서 얻어진 적층체 및 비교예 1 의 박판 유리에 대해, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 하기 표 1 에 나타냈다.
- [0112] (펜 드롭 시험)
- [0113] 두께 10 mm 의 인공 대리석판 (듀폰사 제조, 「코리안」) 상에 적층체의 제 1 수지층측을 위를 향하게 하여 배치하고, 볼펜 (BIC 재팬사 제조, 오렌지 EGO.7, 펜촉 0.7 mm ϕ , 무게 5.75 g) 을 펜촉을 아래를 향하게 하고, 소정의 높이로부터, 적층체의 제 1 수지층측의 면을 향하여 수직으로 낙하시켰다. 그리고, 박판 유리에 크랙이 발생하지 않은 최대의 높이를, 시험 결과로 하였다.
- [0114] (비산 방지 시험)
- [0115] 상기 펜 드롭 시험에 있어서 박판 유리에 크랙이 발생한 적층체에 대해, 하기 평가 기준에 기초하여, 비산 방지를 평가하였다.
- [0116] ○ : 유리에 크랙이 발생하지만, 크랙에 의해 개편화된 유리가 수지층에 의해 연결되어 떨어지지 않게 되고, 또한, 수지층과 박판 유리 사이가 박리되지 않아 유리의 비산이 확인되지 않았다.
- [0117] × : 박판 유리의 크랙 발생과 동시에 수지층에도 크랙이 발생하여 개편화, 혹은, 수지층과 박판 유리가 박리됨으로써 유리가 개편화되었다.
- [0118] (굽힘 내구 시험)
- [0119] U 자 굽힘 시험기 (유아사 시스템 기기사 제조, DLDMLH-FS) 를 사용하여, 상기 적층체를 굴곡시켰을 때에 제 1 수지층이 내측이 되도록 배치하고, 시험 속도 1 초/회, 굴곡 직경 R 2.0 mm, 굴곡 횟수 10 만회로, 반복하여 굴곡시켰다. 그리고, 시험 후에, 적층체의 굴곡 부분을 목시로 확인하였다. 시험 전후에 외관의 변화가 없었던 경우를 「○」, 시험 후에 크랙이나 백화가 발생하여 외관이 변화된 경우를 「×」로 평가하였다.
- [0120] (표면 흠집 발생 시험)
- [0121] 두께 10 mm 의 인공 대리석판 (듀폰사 제조, 「코리안」) 상에 적층체의 제 1 수지층측을 위를 향하게 하여 배치

하고, JIS K5600-5-4 「압기 경도 (연필법)」에 준거하여 적층체의 연필 경도를 측정하였다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5			
			EPICLON EXA-830LVP JER YX7400N JER 4005P JER YX8034 셀록시마이드 2021P ETRENACOLL EHO CP-2105 DTS-200	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<시민특> 제 1 수지층의 수지 조성물 (중량부)	경화성 수지	계시제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
			3100	3100	2870	2870	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	160	160		
			125	125	87	87	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	30	30	
			1867	1867	2100	2100	1867	1867	1867	1867	1867	1867	1867	1867	1867	1867	1867	1867	86	86	
제 1 수지층의 수지 조성물의 물성	경화성 수지	계시제	38	38	69	69	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	13	13		
			1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	8	8		
			22	22	33	33	14	12	10	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
<표시 소지특> 제 2 수지층의 수지 조성물 (중량부)	경화성 수지	계시제	41	41	41	45	46	65	65	24	34	44	17	99	99	99	99	99			
			38	38	69	69	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	
			14	14	14	44	42	43	20	61	51	41	68	14	14	14	14	14	14	14	
			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
적층체의 구성	제 1 수지층의 두께	계시제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
			160	1060	160	1060	1490	1930	1720	120	210	190	270	3100	160	160	160	160	160		
			30	42	30	42	45	49	73	33	34	34	35	34	125	30	30	30	30	30	
			86	456	86	456	1257	1308	1100	300	600	500	60	1867	86	86	86	86	86	86	
평가	제 2 수지층의 두께	계시제	40	92	40	92	5	5	6	155	150	180	220	3	40	3	40	40	40		
			13	14	13	14	31	36	40	4	7	6	10	38	13	13	13	13	13	13	
			8	11	8	11	2	2	2	4	6	5	12	1	8	8	8	8	8	8	
			17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	
평가	제 2 수지층의 두께	계시제	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
			93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	
			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
평가	제 2 수지층의 두께	계시제	18	22	22	25	26	23	20	32	34	32	32	2	11	12	2	16	16		
			10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	10 만 회 후 육시	
			3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
			3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H

산업상 이용가능성

본 발명에 의하면, 내충격성 및 표면의 흠집 발생 방지성이 우수한 적층체, 그리고, 그 적층체를 사용하여 이루어지는 전자 기기를 제공할 수 있다.

부호의 설명

10 : 적층체

11 : 제 1 수지층

12 : 박판 유리

13 : 제 2 수지층

14 : 광학용 투명 점착제

15 : 편광판

도면

도면1

