(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 1 월 16 일 (16.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/010826 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 5/04 (2006.01) *C08L 83/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004667

(22) 국제출원일: 2013 년 5 월 28 일 (28.05.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0075888 2012 년 7 월 12 일 (12.07.2012) KR

(71) 출원인: **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: **정은환 (JEONG, Eun Hwan)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **김성국 (KIM, Sung Kook)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **이우진 (LEE, Woo Jin)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **김영권 (KIM, Young Kwon)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인아주양헌 (AJU KIM CHANG & LEE)**; 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이얀 빌딩 12-13 층, Seoul (KR).

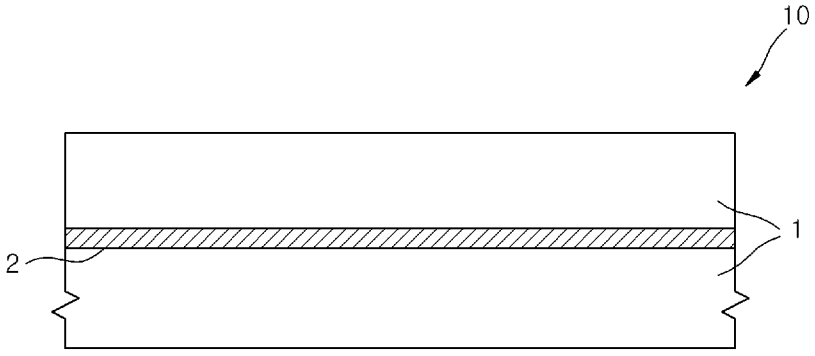
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, 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, 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**: COMPOSITE SHEET, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND FLEXIBLE SUBSTRATE INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭** : 복합시트, 그 제조방법 및 이를 포함하는 플렉시블 기판



(57) **Abstract**: The composite sheet of the present invention comprises a matrix and a stiffener impregnated in the matrix, and has a tanδ value (tanδ = G"/G'), which is the ratio of the loss modulus (G") and the storage modulus (G'), of about more than 0 and about less than 0.05. The composite sheet has a tanδ value in a certain range, and the rate of defects which can arise during high temperature processing during substrate manufacture can be reduced in order to impart flexibility, thermal resistance, and, especially, good optical qualities.

(57) **요약서**: 본 발명의 복합시트는 매트릭스; 및 상기 매트릭스 내에 함침된 보강재를 포함하고, 손실 모듈러스(G")와 저장모듈러스(G')의 비인 tanδ 값(tanδ = G"/G')이 약 0 초과 약 0.05 이하인 것을 특징으로 한다. 상기 복합시트는 특정 범위의 tanδ 값을 가져 기판 제작 시의 고온 공정에서 발생할 수 있는 재료의 불량을 개선할 수 있어 유연성, 내열특성, 특히 광학성질이 우수하다.

WO 2014/010826 A1

명세서

발명의 명칭: 복합시트, 그 제조방법 및 이를 포함하는 플렉시블 기판

기술분야

[1] 본 발명은 복합시트, 그 제조방법 및 이를 포함하는 플렉시블 기판에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 유리 기판은 내열성 및 투명성이 우수하고, 선팽창 계수가 낮다. 따라서, 유리 기판은 액정 표시 소자나 유기 EL 표시 소자용 기판, 컬러 필터 기판, 태양 전지 기판 등으로 널리 사용되어 왔다. 그러나, 유리 기판은 두꺼운 두께와 무거운 중량으로 인해 액정표시장치의 박형화 및 경량화에 한계가 있고, 내충격에 취약하다는 문제점이 있다. 또한, 유리 소재의 취성으로 인해 디스플레이용 기판으로 사용하기에는 부적합하였다.

[4] 이에 따라, 플라스틱 광학 필름 소재의 플렉시블 기판이 종래 유리 기판을 대체할 소재로 각광받고 있다. 플렉시블 기판은 액정디스플레이를 비롯하여 유기 EL, 전자페이퍼(e-paper) 등과 같은 차세대 디스플레이 장치에 매우 적합한 특성을 갖고 있다.

[5] 근래에는 플라스틱 기판으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI) 등의 소재가 사용되고 있다. 그러나, 이들 소재들은 열팽창계수가 상당히 높아 제품의 휘어짐이나 배선의 단선 등을 일으키는 문제가 있다. 폴리이미드계 수지는 비교적 낮은 열팽창계수를 갖지만, 투명성이 매우 낮고 높은 복굴절성, 흡습성 등으로 인해 기판 소재로는 적합하지 않다는 문제가 지적되고 있다.

[6] 이러한 문제를 해결하기 위해, 일본 공개공보 2004-51960호에서는 에스테르기를 포함하는 지환식 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 산무수물계 경화제 및 촉매와 유리섬유포로부터 제조되는 투명 복합 광학 시트가 개시되어 있다. 또한 일본 공개공보 2005-146258호에서는 에스테르기를 포함하는 지환식 에폭시 수지와 디사이클로펜타디엔 골격을 가지는 에폭시 수지, 산무수물계 경화제와 유리섬유포로부터 제조되는 투명 복합 광학 시트가 개시되어 있다. 일본 공개공보 2004-233851호에서는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락(novolac)형 에폭시 수지, 산무수물계 경화제 및 유리섬유포로 제조되는 투명 기판을 개시하고 있다. 그러나, 상기 특허들은 섬유와 수지 매트릭스간에 응력이 생기고, 그로 인해 파손이 발생하며, 광학이방성이 크기 때문에 표시성능이 저하되는 단점이 있다. 기존의 유리섬유 복합체에 사용되던

Acryl계 및 epoxy계 등의 수지들의 경우 굴절률이 우수하지만 유연성 및 내열성에 문제가 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명의 목적은 Crack이 발생 하지 않고 보강재와 매트릭스간 계면에서의 결함이 발생하지 않는 복합시트 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[9] 본 발명의 다른 목적은 유연성, 투명성 및 내열성이 우수한 복합시트 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 또 다른 목적은 기판 제작 시의 고온 공정에서 발생할 수 있는 재료의 불량을 개선할 수 있어 플렉시블 기판에 적합하게 사용될 수 있는 복합시트 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 하나의 관점은 복합시트에 관한 것이다. 상기 복합시트는 매트릭스; 및 상기 매트릭스 내에 함침된 보강재를 포함하고, 손실 모듈러스(G")와 저장모듈러스(G')의 비인 tanδ 값(tanδ = G"/G')이 약 0 초과 약 0.05 이하인 것을 특징으로 한다.

[13] 상기 복합시트는 100℃에서 측정된 저장모듈러스가 약 0.1~5.0 MPa 일 수 있다.

[14] 상기 복합시트는 220 ℃에서 2시간 열처리후 헤이즈가 약 15 % 이하일 수 있다.

[15] 상기 매트릭스는 가교된 실리콘계 고무일 수 있다. .

[16] 상기 보강재는 유리 섬유포(glass fiber cloth), 유리 직물(glass fibric), 유리 부직포 및 유리 메쉬(glass mesh)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[17] 본 발명의 다른 관점은 복합시트의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 실록산을 포함하는 매트릭스용 조성물에 보강재를 함침하고 경화시켜 tanδ 값을 약 0 초과 약 0.05 이하로 조절하는 단계를 포함한다.

[18] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 복합시트를 포함하는 플렉시블 기판에 관한 것이다.

[19]

발명의 효과

[20] 본 발명은 Crack이 발생 하지 않고 보강재와 매트릭스간 계면에서의 결함이 발생하지 않으며, 유연성, 투명성 및 내열성이 우수하고 기판 제작 시의 고온 공정에서 발생할 수 있는 재료의 불량을 개선할 수 있어 플렉시블 기판에 적합하게 사용될 수 있는 복합시트 및 그 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[21]

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 복합시트의 단면도를 나타낸 것이다.

[23]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[24] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 복합시트의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1에 따르면, 본 발명의 복합시트(10)는 매트릭스(1) 내에 보강재(2)가 포함된 구조로 되어 있다. 한 구체예에 따르면 상기 보강재(2)는 층 구조로 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 보강재는 지지체로서 매트릭스에 함침되어 내부에 존재할 수 있다. 도면에는 도시되어 있지 않으나, 보강재(1)는 매트릭스(1)에 분산되어 있거나, 직조된 형태로 함침될 수 있으며, 매트릭스(1)에 일방향(Uni-direction)으로 배열되어 함침될 수도 있다. 보강재(2)는 단일층 혹은 복수층으로도 형성될 수 있다.

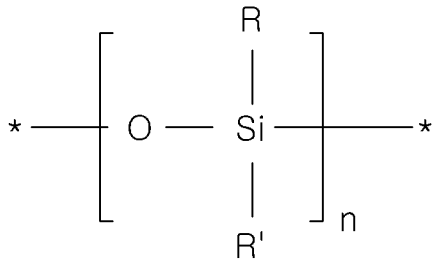
[25] 본 발명의 복합시트는 매트릭스; 및 상기 매트릭스 내에 함침된 보강재를 포함하고, tanδ 값이 약 0 초과 약 0.05 이하일 수 있다. 본 발명에서 tanδ 값은 손실 모듈러스와 저장모듈러스의 비로서 tanδ = G"(손실 모듈러스)/G'(저장모듈러스)의 식을 통해 얻을 수 있다. 상기 손실 모듈러스 및 저장 모듈러스는 Rheometer(Anton Paar, Physica MCR501) 장비를 사용하여, strain 0.5(%), frequency 10(1/s)의 조건으로 100℃에서 측정한 값이다. 만일 tanδ 값이 0.05를 초과할 경우, 기판 제작 시의 약 220 ℃의 고온 공정에서 헤이즈가 현저히 증가할 뿐만 아니라, 기판에 크랙이 발생할 수 있다. 바람직하게는 tanδ는 약 0.001 내지 약 0.045 이며, 더욱 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.04 이다. 가장 바람직하게는 tanδ는 약 0.01 내지 약 0.03 이다.

[26] 상기 매트릭스는 가교된 실리콘계 고무일 수 있다.

[27] 한 구체예에서 상기 실리콘계 고무로는 하기 화학식 1의 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 수지를 포함할 수 있다.

[28] [화학식 1]

[29]



[30] (상기 식에서, R과 R'은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C20 알케닐기, 치환 또는

비치환된 C2-C20 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알키닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기가 될 수 있고, n 은 2 내지 1000의 정수가 될 수 있다)

[31] 본 발명에서 "치환된"의 의미는 수소, 할로겐원자, 하이드록시기, 아미노기, 카르보닐기, 티올기, 에스테르기, 에테르기, 카르복실기 또는 그의 염, 술폰산기 또는 그의 염, 포스페이트기 또는 그의 염, 탄소수 1-20의 알킬기, 탄소수 2-20의 알케닐기, 탄소수 2-20의 알키닐기, 탄소수 1-20의 알콕시기, 탄소수 6-30의 아릴기, 탄소수 6-30의 아릴옥시기, 탄소수 3-30의 사이클로알킬기, 탄소수 3-30의 사이클로알케닐기, 탄소수 3-30의 사이클로알키닐기 또는 이들의 조합을 의미한다.

[32] 바람직하게는, R과 R'은 C1-C10 알킬기, C2-C10 알케닐기, 또는 C6-C10 아릴기가 될 수 있다.

[33] 상기 실리콘계 고무의 중량평균분자량은 약 1,000~100,000 g/mol 이 될 수 있다. 상기 범위 내에서, 합성의 용이성과 복합시트에서 매트릭스 수지의 경화 후 기계적 물성을 기대할 수 있다. 바람직하게는 약 1,000~50,000 g/mol 이다. 또한 상기 실리콘계 고무는 25℃에서 약 100cps 내지 약 10,000cps의 점도를 가질 수 있다. 상기 범위에서 우수한 평탄도와 함침성 및 공정성을 가질 수 있다.

[34] 실리콘 고무의 유리전이온도는 약 -150℃~약 30℃일 수 있다. 바람직하게는 약 -100℃~20℃, 보다 바람직하게는 약 -80℃~0℃일 수 있다. 상기 범위에서, 유연성과 강성이 우수하며 열팽창계수가 작은 장점이 있다.

[35] 다른 구체예에서 상기 매트릭스는 상기 실리콘계 고무와 함께 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 부타디엔계 고무, 이소프렌계 고무, 클로로프렌 고무, 네오프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌(SEPS) 블록 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-butadiene rubber, NBR), 수소화된 니트릴 고무(hydrogenated nitrile rubber, NBR), 플로리네이티드 고무(fluorinated rubber), 및 가소화된 폴리비닐클로라이드 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[36] 상기 보강재는 유리 섬유포(glass fiber cloth), 유리 직물(glass fibric), 유리 부직포 및 유리 메쉬(glass mesh)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 예를 들어 유리 섬유포(glass fiber cloth)를 사용할 수 있다.

[37] 상기 보강재는 매트릭스와의 굴절률 차이가 약 0.01 이하가 될 수 있다. 상기 범위 내에서, 우수한 투명성과 투광성을 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 매트릭스와 굴절률 차이가 약 0.0001~0.007이 될 수 있다.

[38] 본 발명의 복합시트에서 매트릭스:보강재는 약 70:30 내지 약 95:5의 중량비,

바람직하게는 약 80:20 내지 약 90:10의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 플렉시블 기판으로 사용될 수 있는 복합시트의 물성을 가질 수 있다.

[39] 본 발명의 복합시트의 두께는 약 15㎛-200㎛가 될 수 있다. 상기 범위에서, 플렉시블 기판 용도의 복합시트로 사용될 수 있다.

[40] 이러한 본 발명의 복합시트는 비닐기 함유 실록산, 가교제, 촉매 및 억제제를 포함하는 매트릭스용 조성물을 제조하고; 그리고 상기 매트릭스용 조성물에 보강재를 함침하고 경화시켜 제조될 수 있다.

[41] 상기 비닐기 함유 실록산은 말단에 비닐기를 함유하는 실록산으로, 바람직하게는 약 0.1~10.0 몰 % 함유할 수 있다. 상기 범위에서 경화효율이 높고, 경화 후 rubbery한 물성을 가질 수 있다. 구체예에서 상기 비닐기 함유 실록산은 중량평균분자량이 약 10,000~50,000 g/mol 일 수 있다. 상기 범위에서 배합이 용이하고, 함침성 및 공정성에 유리한 장점이 있다.

[42] 가교제는 플렉시블 기판용 복합시트 제조에서 통상적으로 사용되는 가교제를 사용할 수 있다. 예를 들면, Si-CH3와 Si-H를 갖는 폴리오르가노실록산을 사용할 수 있다. 바람직하게는 Si-H 말단 실록산 등이 사용될 수 있다. 상기 Si-H 말단 실록산은 중량평균분자량이 약 500~10,000 g/mol 일 수 있다. 상기 범위에서 배합이 용이하고 경화효율이 우수하며, 경화 후 물성이 우수한 장점이 있다. 상기 가교제는 실리콘 고무의 C2-C20 알케닐기의 몰 수에 대해 가교제의 Si-H의 몰 수의 몰 당량비가 약 1.0 이상, 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.3이 되도록 포함될 수 있다.

[43] 상기 촉매는 플렉시블 기판용 복합시트 제조에서 통상적으로 사용되는 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 백금계 또는 로듐계 촉매로서 백금과 유기 화합물의 복합체, 백금과 비닐화된 오르가노실록산 복합체, 로듐과 올레핀 착체 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Karstedt 촉매를 포함하는 비닐알킬실란 백금 착물, 백금흑(platinum black), 염화백금산, 염화백금산-올레핀 착체, 염화백금산-알코올 배위 화합물, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 촉매는 금속의 중량으로, 러버계 화합물에 대해 약 2 내지 약 2000ppm, 바람직하게는 약 5 내지 약 500ppm으로 포함될 수 있다.

[44] 상기 억제제는 약 25℃에서는 촉매의 작용을 억제하고 고온의 경화 과정에서는 억제 작용을 하지 않음으로써, 고온에서 매트릭스를 경화시킬 수 있다.

[45] 상기 억제제는 플렉시블 기판용 복합시트 제조에서 통상적으로 사용되는 억제제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 억제제는 디메틸-1-헥신-3-올을 포함하는 아세틸렌성 알코올, 피리딘, 포스핀, 유기 포스파이트, 불포화아미드, 디알킬카르올실레이트, 디알킬아세틸렌디카르복실레이트, 알킬화된 말리에이트, 디알릴말리에이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 억제제는 러버계 화합물에 대해 약 100 내지 약 2500ppm으로 포함될 수 있다.

[46] 상기 촉매와 억제제의 혼합물은 상기 러버계 화합물에 대해 약 0.01 내지 약

1중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 촉매 작용을 충분히 발휘할 수 있다. 바람직하게는, 약 0.05 내지 약 0.2중량%로 포함될 수 있다.

[47] 본 명세서에서 '함침'은 보강재가 매트릭스 내에 단층 또는 복층 구조로 형성된 것을 포함할 수 있다.

[48] 상기 경화는 약 40℃ 내지 약 100℃ 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 90℃에서, 약 0.1분 내지 약 5시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 2시간 30분 동안 수행될 수 있다. 상기 범위에서, 매트릭스와 보강재의 충분한 경화를 확보하면서, 표면 평탄성을 높일 수 있다.

[49] 구체적으로는, 매트릭스용 조성물에 보강재를 놓고 함침시킨 후, 이형처리된 필름 사이에 넣고 라미네이션(lamination) 한 후, 경화시켜 제조할 수 있다.

[50] 상기 경화는 tanδ 값이 약 0 초과 약 0.05 이하의 범위가 되도록 조절한다. 상기 tanδ 값 범위에서 Crack이 발생 하지 않고 보강재와 매트릭스간 계면에서의 결함이 발생하지 않는다. 본 발명의 tanδ 값은 매트릭스로 사용되는 실록산과 가교제의 구조 및 비율, 가교제의 함량, 경화조건 등에 따라 조절될 수 있다.

[51] 상기와 같이 제조된 복합시트는 100℃에서 측정된 저장모듈러스가 약 0.1~5.0 MPa , 바람직하게는 약 0.5~2 MPa, 예를 들면 약 0.6 ~ 1.5 MPa 일 수 있다.

[52] 상기 복합시트는 220 ℃에서 2시간 열처리후 헤이즈가 약 15 % 이하, 예를 들면 약 0.1~14 %, 바람직하게는 약 0.5~10 %, 보다 바람직하게는 약 0.7~7 %, 가장 바람직하게는 약 0.7~5 % 일 수 있다.

[53] 다른 구체예에서는 상기 복합시트는 최소한 일면에 평활층, 가스배리어층 등이 더 형성될 수 있다. 이들의 형성방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 형성될 수 있다.

[54] 본 발명의 또 다른 관점인 플렉시블 기판 및 이를 포함하는 디스플레이 장치는 상기 복합시트를 포함할 수 있다. 플렉시블 기판은 액정 표시 소자(LCD)용 기판, 컬러 필터(color filter)용 기판, 유기 EL 표시소자용 기판, 태양 전지용 기판, 터치 스크린 패널(touch screen panel)용 기판 등의 디스플레이 또는 광소자의 용도로서 이용할 수 있다.

[55] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[56] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[57]

발명의 실시를 위한 형태

[58] 실시예

[59] 하기 실시예와 비교예에서 사용된 구체적인 성분의 사양은 다음과 같다.

[60] (a)비닐기 함유 실록산 : 페닐메틸 디메톡시 실록산(PMDMS), 디메틸 디메톡시

실록산(DMDMS), 비닐 트리메톡시 실록산(VTMS)를 사용하여 합성을 진행하였다. (PMDMS+DMDMS):VTMS의 중량비를 95:5로 유지하였다. PMDMS 900g, DMDMS 615g, VTMS 60g을 계량한 후 70℃에서 1시간 동안 탈이온수/KOH 하에서 가수분해하였다. 90℃에서 계속 반응을 진행하고, 톨루엔과 물을 첨가하여 25℃로 온도를 낮추고 물로 세정하였다.

Vi-MM(1,1,3,3,-tetramethyl-1,3-divinyl disiloxane) 300g을 첨가하여 50℃에서 5시간 동안 말단캡핑하고, 25℃로 세정한 후, 용매를 제거하여 실리콘 고무인 PDMS 수지(페닐기, 메틸기, 비닐기를 갖는 폴리오르가노실록산 수지)를 제조하였다. 제조한 PDMS 수지의 25℃에서의 점도는 500cps이었다. 점도는 25℃에서 Viscometer(Brookfield)로 측정하였다. 굴절률 Matching을 위해 PMDMS와 DMDMS의 함량을 다르게 한 2종의 수지를 합성하였으며, 합성 후의 Vinyl PDMS의 분자량(Mn)은 두종 모두 10,000 g/mol 이었다.

[61] (b) 보강재 : 유리 섬유포(D-glass cloth, Owen corning사)를 사용하였다.

[62] (c) 가교제 :

[63] (c1) Si-H terminated PDMS : 페닐메틸 디메톡시 실록산(PMDMS), 디메틸 디메톡시 실록산(DMDMS)을 사용하여 합성을 진행하였다. 상술한Vinyl PDMS와 동일한 방법으로 H-MM(1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane) 을 사용하여endcapping을 진행하였다. 합성후의 Si-H terminated PDMS의 분자량(Mn)은 2,000 g/mol 이었다.

[64] (c2) HMS-991(Gelest)를 사용하였다.

[65] (d) 촉매 : Karstedt 촉매(PT-CS-1.8CS, Umicore)를 사용하였다.

[66] (e) 억제제 : surfynol을 사용하였다.

[67] 실시예 1

[68] 상기 비닐기 함유 실록산(a), Si-H terminated PDMS(c1) 및 HMS-991(c2) 을 1:1:0.1의 몰비로 배합하고, 촉매(d)와 억제제(e)를 첨가하여 교반 후 이형처리된 필름 위에 있는 유리섬유포(b)에 10g 정도 부어 적신 후 진공 하에서 탈포를 진행하였다. 탈포된 샘플을 이형처리된 film과 Glass 사이에 놓고 0.1Mpa의 압력으로 Laminatation하고 50℃에서 2시간 동안 경화를 진행하여 최종 복합 필름을 제조하였다.

[69] 실시예 2

[70] 비닐기 함유 실록산(a), Si-H terminated PDMS(c1) 및 HMS-991(c2) 을 1:0.8:0.3의 몰비로 배합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[71] 실시예 3

[72] 비닐기 함유 실록산(a), Si-H terminated PDMS(c1) 및 HMS-991(c2) 을 1:0.5:0.6의 몰비로 배합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[73] 비교예 1

[74] 비닐기 함유 실록산(a), Si-H terminated PDMS(c1) 및 HMS-991(c2) 을 1:0.1:1의 몰비로 배합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[75] 비교예 2

[76] 비닐기 함유 실록산(a) 및 HMS-991(c2) 을 1:1.1의 몰비로 배합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[77] 상기 실시예와 비교예에서 제조한 복합시트에 대하여, 하기의 물성을 평가하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[78] 물성평가방법

[79] (1)저장 모듈러스 및 손실 모듈러스 : Rheometer(Anton Paar, Physica MCR501) 장비를 사용하여, strain 0.5(%), frequency 10(1/s)의 조건으로 100℃에서 측정하였다. 지그는 angle 1°의 diameter 50mm인 것을 사용하였으며, 측정 gap은 102μm를 적용하였다.

[80] (2) tanδ : 상기 저장 모듈러스(G')와 손실 모듈러스(G")을 각각 측정한 후, G"/G' 에 의해 계산하였다.

[81] (3) HAZE : HAZE meter(Nippon Denshoku, NDH2000)로 측정하였다. 초기 제조된 샘플과 220℃_2hr 열처리 후 샘플 각각에 대해 측정하였다.

[82] (4) Crack : 광학현미경으로 반사 mode로 측정하였다. 초기 제조된 샘플과 220℃_2hr 열처리 후 샘플 각각에 대해 측정하였다.

[83] × : 없음, △ : 부분적으로 존재, ○ : 있음

[84] 표 1

[Table 1]

	Mechanical property		초기 함침 샘플		220℃_2hr 열처리 후	
	G'(Mpa)	tanδ	HAZE(%)	Crack	HAZE(%)	Crack
실시예 1	0.8	0.02	2.8	×	3.0	×
실시예 2	0.7	0.03	2.7	×	4.6	×
실시예 3	0.8	0.05	2.9	×	13.3	△
비교예 1	1.1	0.11	3.0	×	58.0	○
비교예 2	1.0	0.15	2.6	×	65.4	○

[85] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이, tanδ 값이 약 0 초과 약 0.05 이하인 실시예 1~3은 열처리 후 낮은 헤이즈를 유지하였으며, 크랙이 거의 발견되지 않은 것을 확인하였다. 이에 비해 tanδ 값이 0.05를 초과하는 비교예 1-2는 열처리 후 헤이즈가 급격히 증가하였으며, 크랙이 발생한 것을 알 수 있다.

[86] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을

이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야 한다.

[87]

청구범위

[청구항 1] 매트릭스; 및
상기 매트릭스 내에 함침된 보강재;
를 포함하고, 손실 모듈러스(G")와 저장모듈러스(G')의 비인 tanδ 값(tanδ = G"/G')이 약 0 초과 약 0.05 이하인 복합시트.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 복합시트는 100℃에서 측정된 저장모듈러스가 약 0.1~5.0 MPa 인 복합시트.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 복합시트는 220 ℃에서 2시간 열처리후 헤이즈가 약 15 % 이하인 복합시트.

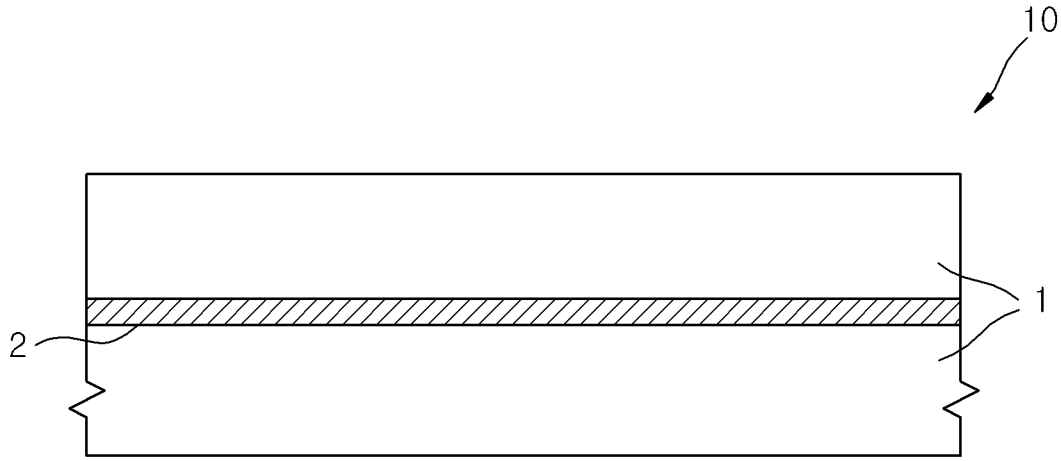
[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 매트릭스는 가교된 실리콘계 고무인 것을 특징으로 하는 복합시트.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 보강재는 유리 섬유포(glass fiber cloth), 유리 직물(glass fibric), 유리 부직포 및 유리 메쉬(glass mesh)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합시트.

[청구항 6] 실록산을 포함하는 매트릭스용 조성물에 보강재를 함침하고 경화시켜 tanδ 값을 약 0 초과 약 0.05 이하로 조절하는 것을 포함하는 복합시트의 제조 방법.

[청구항 7] 제1항 내지 제5항중 어느 한 항의 복합시트를 포함하는 플렉시블 기판.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/004667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 83/00(2006.01)i, C08K 7/14(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)

C08J 5/04; G02B 27/10; B32B 25/02; A61F 2/02; C08J 9/18; G02F 1/361; C08G 18/00; B32B 25/08; A41C 3/00; C08J 5/18; C08L 83/00; C08K 7/14

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: sheet, reinforcement, strage modulus, loss modulus, siloxane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6514291 B1 (YAMAUCHI, Koji et al.) 04 February 2003 See claims 1-3.	1
A		2-7
A	US 2010-0103529 A1 (NAKAMURA, Runa et al.) 29 April 2010 See claims 1, 3.	1-7
A	US 2010-0291835 A1 (OMOTO, Mitsuru et al.) 18 November 2010 See claim 15.	1-7
A	US 2007-0054971 A1 (HIROSHIGE, Yuji et al.) 08 March 2007 See claims 11, 12.	1-7
A	KR 10-2013-0031703 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 29 March 2013 See paragraphs [0040]-[0042].	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 SEPTEMBER 2013 (16.09.2013)	**17 SEPTEMBER 2013 (17.09.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

International application No.
PCT/KR2013/004667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 6514291 B1	04/02/2003	AU 1998-92837 A1	27/04/1999
		CA 2305410 A1	15/04/1999
		CA 2305410 C	21/08/2007
		CN 1274292 A0	22/11/2000
		DE 69833496 D1	20/04/2006
		DE 69833496 T2	02/11/2006
		DE 69833496 T8	29/03/2007
		EP 1025870 A1	09/08/2000
		EP 1025870 A4	24/07/2002
		EP 1025870 B1	15/02/2006
		JP 3559902 B2	02/09/2004
		KR 10-0419563 B1	19/02/2004
		US 2003-0132546 A1	17/07/2003
		US 6846330 B2	25/01/2005
		WO 99-17815 A1	15/04/1999
US 2010-0103529 A1	29/04/2010	JP 2009-037204 A	19/02/2009
		KR 10-2009-0127354 A	10/12/2009
		US 8169707 B2	01/05/2012
		WO 2008-117854 A1	02/10/2008
US 2010-0291835 A1	18/11/2010	CN 101754992 A	23/06/2010
		CN 101754992 B	13/02/2013
		EP 2174968 A1	14/04/2010
		EP 2174968 A4	04/01/2012
		EP 2174968 B1	03/04/2013
		JP 2009-035697 A	19/02/2009
		WO 2009-020048 A1	12/02/2009
US 2007-0054971 AI	08/03/2007	CN 1856532 A	01/11/2006
		CN 1856532 B	25/05/2011
		JP 2005-097440 A	14/04/2005
		JP 5068919 B2	07/11/2012
		KR 10-2006-0097005 A	13/09/2006
		US 2010-0193984 A1	05/08/2010
		WO 2005-035638 A1	21/04/2005
KR 10-2013-0031703 A	29/03/2013	WO 2013-042938 A2	28/03/2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/004667

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 83/00(2006.01)i, C08K 7/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/04; G02B 27/10; B32B 25/02; A61F 2/02; C08J 9/18; G02F 1/361; C08G 18/00; B32B 25/08; A41C 3/00; C08J 5/18; C08L 83/00; C08K 7/14

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: sheet, reinforcement, strage modulus, loss modulus, siloxane

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 6514291 B1 (YAMAUCHI, KOJI 외 4명) 2003.02.04 청구항 1-3 참조.	1
A		2-7
A	US 2010-0103529 A1 (NAKAMURA, RUNA 외 3명) 2010.04.29 청구항 1, 3 참조.	1-7
A	US 2010-0291835 A1 (OMOTO, MITSURU 외 2명) 2010.11.18 청구항 15 참조.	1-7
A	US 2007-0054971 A1 (HIROSHIGE, YUJI 외 1명) 2007.03.08 청구항 11, 12 참조.	1-7
A	KR 10-2013-0031703 A (제일모직주식회사) 2013.03.29 단락 [0040]-[0042] 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 09월 16일 (16.09.2013)	2013년 09월 17일 (17.09.2013)

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

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-8150

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/004667

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 6514291 B1	2003/02/04	AU 1998-92837 A1	1999/04/27
		CA 2305410 A1	1999/04/15
		CA 2305410 C	2007/08/21
		CN 1274292 A0	2000/11/22
		DE 69833496 D1	2006/04/20
		DE 69833496 T2	2006/11/02
		DE 69833496 T8	2007/03/29
		EP 1025870 A1	2000/08/09
		EP 1025870 A4	2002/07/24
		EP 1025870 B1	2006/02/15
		JP 3559902 B2	2004/09/02
		KR 10-0419563 B1	2004/02/19
		US 2003-0132546 A1	2003/07/17
		US 6846330 B2	2005/01/25
		WO 99-17815 A1	1999/04/15
US 2010-0103529 A1	2010/04/29	JP 2009-037204 A	2009/02/19
		KR 10-2009-0127354 A	2009/12/10
		US 8169707 B2	2012/05/01
		WO 2008-117854 A1	2008/10/02
US 2010-0291835 A1	2010/11/18	CN 101754992 A	2010/06/23
		CN 101754992 B	2013/02/13
		EP 2174968 A1	2010/04/14
		EP 2174968 A4	2012/01/04
		EP 2174968 B1	2013/04/03
		JP 2009-035697 A	2009/02/19
		WO 2009-020048 A1	2009/02/12
US 2007-0054971 A1	2007/03/08	CN 1856532 A	2006/11/01
		CN 1856532 B	2011/05/25
		JP 2005-097440 A	2005/04/14
		JP 5068919 B2	2012/11/07
		KR 10-2006-0097005 A	2006/09/13
		US 2010-0193984 A1	2010/08/05
		WO 2005-035638 A1	2005/04/21
KR 10-2013-0031703 A	2013/03/29	WO 2013-042938 A2	2013/03/28