

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 2일 (02.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/099285 A1

- (51) 국제특허분류:
C09J 133/04 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010650
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 7일 (07.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0161255 2013년 12월 23일 (23.12.2013) KR
- (71) 출원인: 동우화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 570-977 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동), Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자: 최한영 (CHOI, Han Young); 451-782 경기도 평택시 여술로 43 번길 18 삼부르네상스아파트 201-502, Gyeonggi-do (KR). 유민근 (YOO, Min Keun); 150-860 서울시 영등포구 여의대방로 45 삼성아파트 2-106, Seoul (KR). 허지혜 (HEO, Ji Hye); 451-782 경기도 평택시 포승읍 포승공단순환로 403 삼부르네상스 1 단 지아파트 103-502, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 두호특허법인 (DOOHO IP LAW FIRM); 137-953 서울시 서초구 서초중앙로 53 6층 (서초동,대림빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, 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 제 21 조(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 점착제 조성물

(57) Abstract: The present invention related to an adhesive composition, and more specifically, to an adhesive composition comprising an acrylic copolymer and a cross-linking agent represented by chemical formula 1, thereby having significantly improved durability which enables the adhesive composition to maintain excellent adhesive force even under extreme conditions such as high temperature and high humidity.

(57) 요약서: 본 발명은 점착제 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아크릴계 공중합체 및 화학식 1의 가교제를 포함함으로써, 현저히 개선된 내구성을 가져 고온 고습 등의 가혹 조건에서도 우수한 점착력을 유지할 수 있는 점착제 조성물에 관한 것이다.



WO 2015/099285 A1

명세서

발명의 명칭: 점착제 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 내구성이 우수한 점착제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 액정표시장치는 액정을 포함하고 있는 액정셀과 편광판으로 구성되며, 이는 주로 편광판의 일면에 점착층을 형성하여 접합된다. 이외에도 액정표시장치의 기능을 향상시키기 위하여 위상차판, 광시야각 보상판, 또는 휘도향상 필름 등을 부가적으로 편광판에 점착제 등을 통해 부착하여 사용한다.
- [3] 일반적으로 편광판은 연신된 폴리비닐알콜계(polyvinyl alcohol, PVA) 분자사슬에 일정한 방향으로 배열된 요오드계 화합물 또는 이색성 편광물질을 포함하는 구조 또는 폴리비닐알콜 필름의 탈수반응 또는 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC) 필름의 탈염산 반응에 의해 폴리엔(Polyene)을 형성한 구조의 편광자와, 상기 편광자의 적어도 한 면에 편광자를 보호하기 위한 투명보호필름, 예를 들어 트리아세틸셀룰로오스(Triacetyl cellulose, TAC)로 대표되는 필름이 적층된 구조를 갖는다. 상기, 편광자 또는 투명보호필름의 한 면에는 액정셀에 부착하기 위한 점착제층과 이형필름이 순서대로 적층되며, 상기 편광자 또는 투명보호필름의 다른 한 면에는 표면보호필름이 적층되는 다층 구조를 갖는다.
- [4] 이러한 편광판과 액정셀은 접합 이후의 제조 공정, 운송 또는 취급 중에 고온 다습한 환경에 노출되어 접합 부위 사이에 기포가 발생하거나 박리되는 등의 문제가 발생할 수 있으므로, 가혹 환경에서도 점착력을 유지할 수 있도록 우수한 내구성을 갖는 점착제 조성물이 요구된다. 그러나, 이러한 우수한 내구성을 갖는 점착제 조성물은 아직 확립되지 않은 실정이다.
- [5] 한국공개특허 제2008-73883호에는 편광판용 아크릴계 점착제 조성물이 개시되어 있다.

[6]

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] (특허문헌 1) 한국공개특허 제2008-73883호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

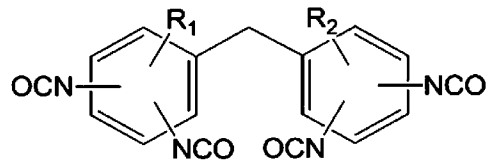
- [10] 본 발명은 내구성이 현저히 개선된 점착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 1. 아크릴계 공중합체 및 하기 화학식 1의 가교제를 포함하는, 점착제 조성물:

[12] [화학식 1]

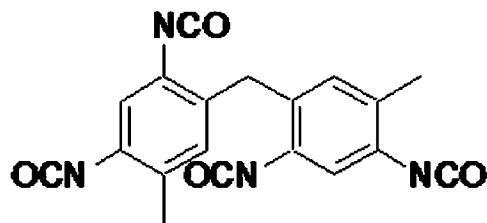
[13]

[14] (식 중, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기임).

[15] 2. 위 1에 있어서, 상기 화학식 1의 가교제는 하기 화학식 2 내지 6으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 점착제 조성물:

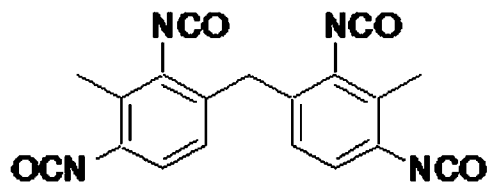
[16] [화학식 2]

[17]



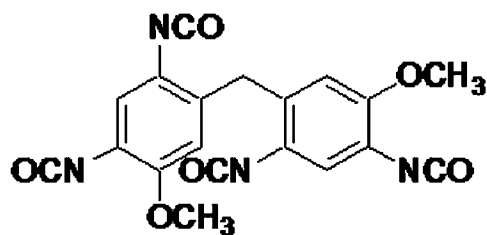
[18] [화학식 3]

[19]



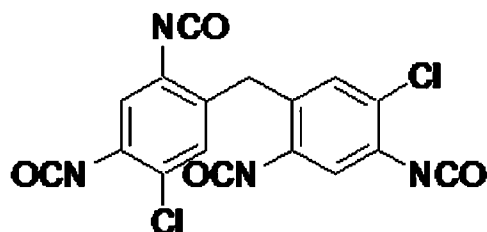
[20] [화학식 4]

[21]



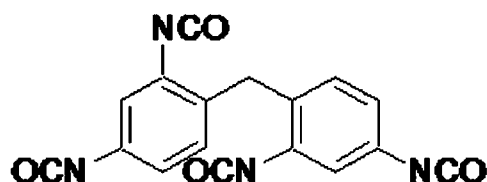
[22] [화학식 5]

[23]



[24] [화학식 6]

[25]



- [26] 3. 위 1에 있어서, 상기 화학식 1의 가교제는 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 0.1 내지 1중량부로 포함되는, 점착제 조성물.
- [27] 4. 위 1 내지 3 중 어느 한 항의 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 점착 시트.
- [28] 5. 적어도 일면에 위 1 내지 3 중 어느 한 항의 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 편광판.
- [29] 6. 위 5의 편광판을 포함하는 화상 표시 장치.

발명의 효과

- [30] 본 발명의 점착제 조성물은 현저히 개선된 내구성을 갖는다. 이에 따라 고온 고습 등의 가혹 조건에서도 우수한 점착력을 유지할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [31] 본 발명은 아크릴계 공중합체 및 화학식 1의 가교제를 포함함으로써, 현저히 개선된 내구성을 가져 고온 고습 등의 가혹 조건에서도 우수한 점착력을 유지할 수 있는 점착제 조성물에 관한 것이다.
- [32] 이하 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.
- [33]
- [34] <점착제 조성물>
- [35] 본 발명의 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체를 포함한다.
- [36] 아크릴계 공중합체는 특별히 한정되지 않고 당 분야에 공지된 것이 사용될 수 있으며, 예를 들면 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체를 포함하여 중합된 것일 수 있다. 여기서, (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 의미한다.
- [37] 상기 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체로는 n-부틸(메타)아크릴레이트, 2-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [38] 가교 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체는 화학 결합에 의해 점착제 조성물의 응집력 또는 점착 강도를 보강하여 내구성과 절단성을 부여하기 위한 성분으로서, 에컨대 히드록시기를 갖는 단량체, 카르복시기를 갖는 단량체, 아미드기를 갖는 단량체, 3차 아민기를 갖는 단량체 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 후술할 가교제와의 우수한

- 반응성의 측면에서 바람직하게는 히드록시기를 갖는 단량체일 수 있다.
- [39] 히드록시기를 갖는 단량체로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 알킬렌기의 탄소수가 2-4인 히드록시알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸비닐에테르, 5-히드록시펜틸비닐에테르, 6-히드록시헥실비닐에테르, 7-히드록시헵틸비닐에테르, 8-히드록시옥틸비닐에테르, 9-히드록시노닐비닐에테르, 및 10-히드록시데실비닐에테르 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 4-히드록시부틸비닐에테르가 바람직하다.
- [40] 카르복시기를 갖는 단량체로는 (메타)아크릴산, 크로톤산 등의 1가산; 말레인산, 이타콘산, 푸마르산 등의 2가산 및 이들의 모노알킬에스테르; 3-(메타)아크릴로일프로피온산; 알킬기의 탄소수가 2-3인 2-히드록시알킬(메타)아크릴레이트의 무수호박산 개환 부가체, 알킬렌기의 탄소수가 2-4인 히드록시알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트의 무수 호박산 개환 부가체, 및 알킬기의 탄소수가 2 또는 3인 2-히드록시알킬(메타)아크릴레이트의 카프로락톤 부가체에 무수 호박산을 개환 부가시킨 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 (메타)아크릴산이 바람직하다.
- [41] 아미드기를 갖는 단량체로는 (메타)아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-3차부틸아크릴아미드, 3-히드록시프로필(메타)아크릴아미드, 4-히드록시부틸(메타)아크릴아미드, 6-히드록시헥실(메타)아크릴아미드, 8-히드록시옥틸(메타)아크릴아미드, 및 2-히드록시에틸헥실(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있으며, 이들중에서 (메타)아크릴아미드가 바람직하다.
- [42] 3차 아민기를 갖는 단량체로는 N,N-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, N,N-(디에틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, 및 N,N-(디메틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [43] 단량체의 함량 및 혼합비는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 가고 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체가 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 10중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 8중량부인 것이 좋다. 함량이 0.05중량부 미만인 경우 점착제의 응집력이 작아지게 되어 내구성이 저하될 수 있으며, 10중량부 초과인 경우 높은 겔분율에 의해 점착력이 떨어지고 내구성이 저하될 수 있다.
- [44] 아크릴계 공중합체는 상기 단량체들 이외에 당 분야에 공지된 중합성 단량체를 점착력을 저하시키지 않는 범위, 예컨대 전체 단량체 총 중량 중 10중량% 이하로 더 포함할 수 있다.
- [45] 공중합체의 제조방법은 특별히 한정되지 않으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 피상중합, 용액중합, 유화중합 또는 현탁중합 등의 방법을 이용하여

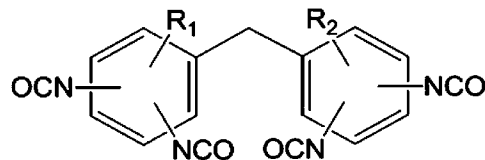
제조할 수 있으며, 용액중합이 바람직하다. 또한, 중합 시 통상 사용되는 용매, 중합개시제, 분자량 제어를 위한 연쇄이동제 등을 사용할 수 있다.

- [46] 아크릴계 공중합체는 겔투과크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC)에 의해 측정된 중량평균분자량(폴리스티렌 환산, Mw)이 5만 내지 200만인 것이 바람직하며, 보다 바람직하기로는 40만 내지 200만인 것이 좋다. 중량평균분자량이 5만 미만인 경우 공중합체 간의 응집력이 부족하여 점착 내구성에 문제를 야기할 수 있고, 200만 초과인 경우 도공 시 공정성을 확보하기 위하여 다량의 희석 용매를 필요로 할 수 있다.

- [47] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 하기 하기 화학식 1의 가교제를 더 포함한다:

- [48] [화학식 1]

- [49]



- [50] (식 중, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기임).

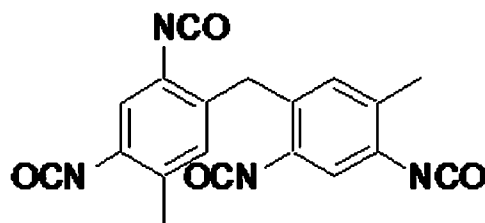
- [51] 화학식 1의 가교제는 가교 효율이 매우 우수하여, 본 발명의 점착제 조성물의 응집력을 개선할 수 있다. 특히, 히드록시기를 갖는 단량체를 포함하여 중합된 아크릴계 공중합체와 조합하여 사용하는 경우 가교 반응에 대한 반응성이 개선되어 더욱 우수한 가교 효율을 나타낼 수 있다. 이에 따라 점착제 조성물의 내구성이 현저히 개선된다.

- [52] 그리고, 가교 효율이 우수하므로 종래 가교제에 비해 소량만 첨가하여도 내구성 개선 효과가 더 우수하다.

- [53] 화학식 1의 화합물은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 하기 화학식 2 내지 6으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물일 수 있다:

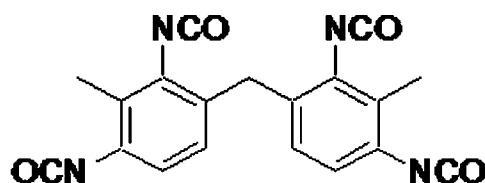
- [54] [화학식 2]

- [55]



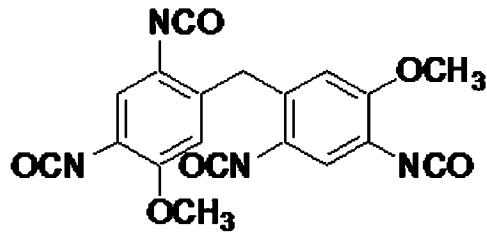
- [56] [화학식 3]

- [57]



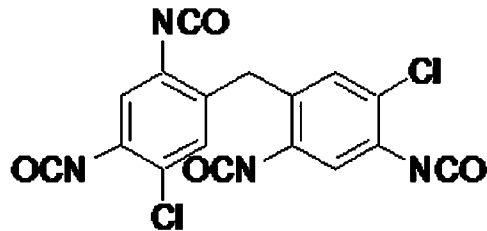
- [58] [화학식 4]

[59]



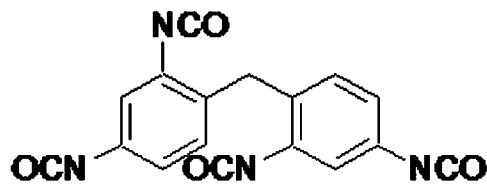
[60] [화학식 5]

[61]



[62] [화학식 6]

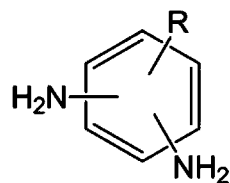
[63]



[64] 화학식 1의 화합물은 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 하기 화학식 7의 화합물을 시작 물질로 하여, 화학식 8의 화합물을 거쳐 제조될 수 있다:

[65] [화학식 7]

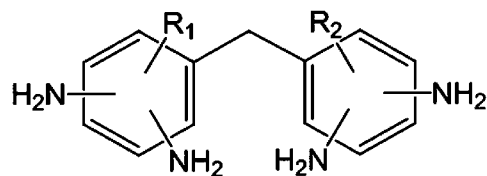
[66]



[67] (식 중, R은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기임).

[68] [화학식 8]

[69]



[70] (식 중, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기임).

[71] 화학식 7의 화합물로부터 화학식 8의 화합물을 얻는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 산 존재 하에 화학식 7의 화합물을 포름알데히드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[72] 상기 반응은 당 분야에 통상적으로 사용되는 용매 하에 수행될 수 있으며, 예를

들면 물, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 갖는 알코올, 에테르 등의 극성 용매를 사용할 수 있다.

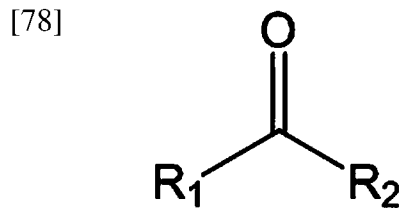
[73] 사용 가능한 산은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 염산, 황산, 인산 등을 들 수 있다.

[74] 이후에, 얻어진 화학식 8의 화합물로부터 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다. 그 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 화학식 8의 화합물을 유기 용매에 용해시키고 산 존재 하에 이소시아네이트화제와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[75] 사용 가능한 유기 용매는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌 등과 같이 비가수분해성 유기 용제를 들 수 있다.

[76] 본 명세서에서 이소시아네이트화제는 아미노기를 이소시아네이트기로 만드는 화합물로서, 당 분야에 공지된 이소시아네이트화제가 사용될 수 있으며, 예를 들면 하기 화학식 9의 화합물을 들 수 있다:

[77] [화학식 9]



[79] (식 중, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 할로젠 원자 또는 OR_3 이고; R_3 는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기임).

[80] 상기 식 중, R_3 는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로서, 예를 들면 1개의 탄소가 1 내지 3개의 할로젠으로 치환되거나, 다수의 탄소가 1 내지 3개의 할로젠으로 치환된 구조일 수 있고, 이는 특별히 한정되지 않는다.

[81] 화학식 1의 가교제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 0.1 내지 1중량부로 포함될 수 있다. 함량이 0.1중량부 미만이면 응집력의 향상 효과가 부족하여 내구성 개선 효과가 미미할 수 있고, 1중량부 초과이면 응집력의 지나친 상승에 의한 초기 젖음성의 저하로 점착력이 저하되어 박리불량이 발생할 수 있다. 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량부로 포함될 수 있다.

[82] 본 발명의 점착제 조성물은 실란 커플링제를 더 포함할 수 있다.

[83] 실란 커플링제는 피착체 표면 극성기와 공유 결합하여, 점착력을 개선한다.

[84] 실란 커플링제는 특별히 한정되지 않고 당 분야에 공지된 실란커플링제가 사용될 수 있으며, 예를 들면 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란,

3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란,
 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란,
 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,
 3-클로로프로필메톡실디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란,
 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란,
 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필디메톡시메틸실란,
 3-글리시독시프로필에톡시디메틸실란 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[85] 실란 커플링제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5중량부로 포함될 수 있다. 함량이 0.01중량부 미만이면 점착력 개선 효과가 미미할 수 있고, 10중량부 초과이면 응집력이 지나치게 증가하여 점착력 등의 점착 물성이 저하됨에 따라 마찬가지로 내구성이 저하될 수 있다.

[86] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위 내에서, 당 분야에서 통상적으로 사용되는, 산화 방지제, 부식 방지제, 소포제, 충전제, 대전 방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[87]

[88] <점착 시트>

[89] 또한, 본 발명은 상기 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 점착 시트를 제공한다.

[90] 점착층의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 0.5 내지 50 μm 일 수 있다.

[91] 본 발명의 점착 시트는 이형필름의 적어도 일면에 형성된 점착층을 포함한다.

[92] 점착층은 상기 점착제 조성물을 이형필름의 적어도 일면에 도공함으로써 형성할 수 있다. 도공 방법은 특별히 한정되지 않고 당 분야에 공지된 방법이 사용될 수 있으며, 예를 들면 바 코터, 에어 나이프, 그라비아, 리버스 롤, 키스 롤, 스프레이, 블레이드, 다이 코터, 캐스팅, 스핀 코팅 등의 방법을 이용할 수 있다.

[93] 이형필름은 특별히 한정되지 않고 점착 시트에 통상적으로 사용되는 이형필름이 사용될 수 있으며, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부티렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부티렌나프탈레이트 등의 폴리에스터 수지; 폴리이미드 수지; 아크릴 수지; 폴리스타이렌 및 아크릴로니트릴-스타이렌 등의 스타이렌계 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리락타이드 수지; 폴리우레탄 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀 수지; 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드 등의 비닐 수지; 폴리아미드 수지; 설폰계 수지; 폴리에테르-에테르케톤계 수지; 알릴레이트계 수지; 또는 상기 수지들의 혼합물로 형성된 것일 수 있다.

[94] 이형필름의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 5 내지 500 μm 일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 100 μm 일 수 있다.

[95]

[96] <편광판>

[97] 또한, 본 발명은 적어도 일면에 상기 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 편광판을 제공한다.

[98] 본 발명의 편광판은 편광자, 상기 편광자의 적어도 일면에 접합된 보호필름 및 상기 보호필름 상에 상기 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함한다.

[99] 편광자는 당 분야에 공지된 편광자일 수 있으며, 예를 들면 폴리비닐알콜계 필름을 팽윤, 염색, 가교, 연신, 수세, 건조하는 등의 과정을 거쳐 제조된 것일 수 있다.

[100] 보호필름으로는 투명성, 기계적 강도, 열안정성, 수분차폐성, 등방성 등이 우수한 필름이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 필름; 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 필름; 폴리카보네이트계 필름; 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸(메타)아크릴레이트 등의 아크릴계 필름; 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 등의 스티렌계 필름; 폴리올레핀계 필름; 염화비닐계 필름; 나일론, 방향족 폴리아미드 등의 폴리아미드계 필름; 이미드계 필름; 술폰계 필름; 폴리에테르케톤계 필름; 황화 폴리페닐렌계 필름; 비닐알코올계 필름; 염화비닐리덴계 필름; 비닐부티랄계 필름; 알릴레이트계 필름; 폴리옥시메틸렌계 필름; 우레탄계 필름; 에폭시계 필름; 실리콘계 필름 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 알칼리 등에 의해 비누화(검화)된 표면을 가진 셀룰로오스계 필름이 편광특성 또는 내구성을 고려하면 바람직하다. 또한, 보호필름은 광학층의 기능을 겸비한 것일 수도 있다.

[101] 점착층은 보호필름에 직접 도공된 것이거나, 보호필름에 점착 시트를 부착하여 형성된 것일 수 있다.

[102]

[103] <화상표시장치>

[104] 또한, 본 발명은 상기 편광판을 포함하는 화상표시장치를 제공한다.

[105] 본 발명의 화상표시장치는 상기 편광판 외에 당 분야에 공지된 구성을 더 포함할 수 있다.

[106] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[107]

[108] **제조예 1**

[109] **1-1. 아크릴계 공중합체의 제조**

[110] 질소 가스가 환류되며, 온도 조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 1L의 반응기에 n-부틸아크릴레이트 85중량부, 메타아크릴레이트 7중량부, 2-히드록시에틸아크릴레이트 5중량부, 아크릴산 3중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 투입한 후, 용제로 에틸아세테이트 100중량부를 투입하였다. 그 다음 산소를 제거하기 위하여 질소 가스를 1시간 동안 퍼징한 후, 62°C로 유지하였다. 상기 혼합물을 균일하게 혼합한 후, 반응 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.07중량부를 투입하고, 8시간 동안 반응시켜 아크릴계 공중합체(중량평균분자량 약 100만)를 제조하였다.

[111]

[112] **1-2. 아크릴계 공중합체의 제조**

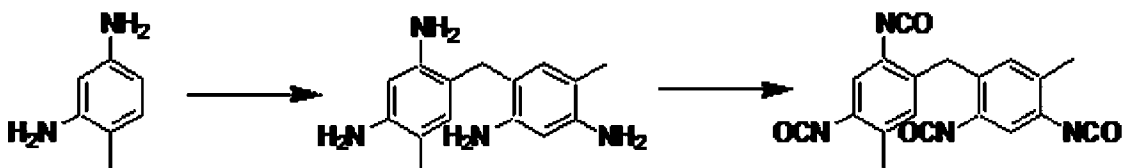
[113] 질소 가스가 환류되며, 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 1L의 반응기에 n-부틸아크릴레이트 90중량부, 메타아크릴레이트 5중량부, 2-히드록시에틸아크릴레이트 4중량부, 아크릴산 1중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 투입한 후, 용제로 에틸아세테이트 100중량부를 투입하였다. 그 다음 산소를 제거하기 위하여 질소 가스를 1시간 동안 퍼징한 후, 62°C로 유지하였다. 상기 혼합물을 균일하게 혼합한 후, 반응 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.07중량부를 투입하고, 8시간 동안 반응시켜 아크릴계 공중합체(중량평균분자량 약 100만)를 제조하였다.

[114]

[115] **제조예 2**[116] **2-1. 화학식 2의 화합물의 합성**

[117] [반응식 1]

[118]



[119] 4-메틸벤젠-1,3-디아민 35.8g(293mmol)를 물 1400ml에 교반 용해하고, c-HCl 10ml를 반응기에 투입하고, 5°C로 냉각한다. 이어서, 35% 포름알데히드 수용액 12.6ml(147mmol)을 10°C 이하에서 30분간 천천히 적가하고, 상온으로 승온 후 3시간 교반하였다. 전개용매로 에틸아세테이트를 사용한 박층 크로마토그래피로 반응 종결을 확인한 뒤, 상온에서 여과하고 물로 세척하고 감압 건조하여, 중간체 12.3g을 수득하였다.

[120] 얻어진 중간체는 NMR 분석하여 상기 반응식의 중간체임을 확인하였다.

[121] $CDCl_3/300MHz$: 6.71 (2H), 6.08 (2H) 3.58 (2H), 3.50 (8H), 2.07(6H).

[122] 얻어진 중간체 12.3g(47.98mmol)에 클로로벤젠 490ml를 가하고, 질소 flow하에서 교반하였다. 이후에 4N HCl in dioxane 61.9ml(239.9mmol)를 반응기에 투입하고, 반응기 온도를 5°C로 냉각한 후에, 트리클로로메틸

클로로포메이트(ClCOOCCl_3) 29ml(240mmol)를 5°C 이하에서 30분간 적가하였다. 상온으로 승온 후 24시간 교반하고, 추가적으로 110°C 로 승온 후 7시간 교반하였다. 상온에서 냉각하고 1시간 방치한 후에, 상층액만 질소 하에서 플라스크에 이송시켜 90°C 에서 감압 농축하여, 화합물 14.5g을 수득하였다. 수득된 화합물의 NMR 스펙트럼을 분석하여 상기 화학식 2의 화합물임을 확인하였다.

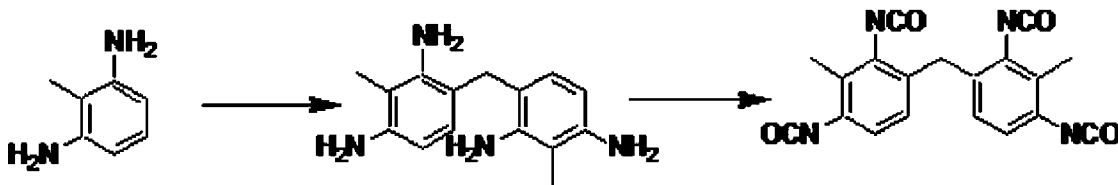
[123] $\text{CDCl}_3/300\text{MHz}$: 6.88 (2H), 6.81 (2H) 3.88 (2H), 2.25(6H).

[124]

[125] **2-2. 화학식 3의 화합물의 합성**

[126] [반응식 2]

[127]



[128] 4-메틸벤젠-1,3-디아민 대신에 2-메틸벤젠-1,3-디아민을 시작물질로 사용한 것을 제외하고는 제조에 2-1과 동일한 반응을 수행하여 화합물을 수득하였고, 이의 NMR 스펙트럼을 분석하여 화학식 3의 화합물임을 확인하였다.

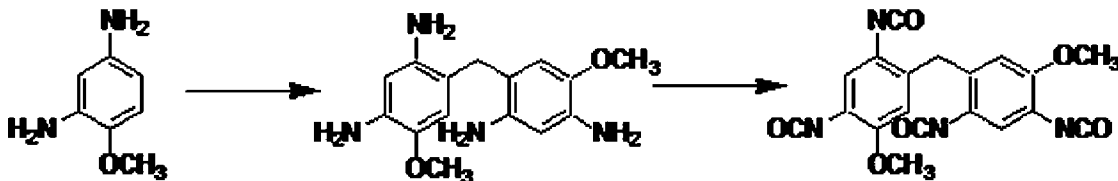
[129] $\text{CDCl}_3/300\text{MHz}$: 7.00 (2H), 6.89 (2H) 3.81 (2H), 2.35(6H).

[130]

[131] **2-3. 화학식 4의 화합물의 합성**

[132] [반응식 3]

[133]



[134] 4-메틸벤젠-1,3-디아민 대신에 4-메톡시벤젠-1,3-디아민을 시작물질로 사용한 것을 제외하고는 제조에 2-1과 동일한 반응을 수행하여 화합물을 수득하였고, 이의 NMR 스펙트럼을 분석하여 화학식 4의 화합물임을 확인하였다.

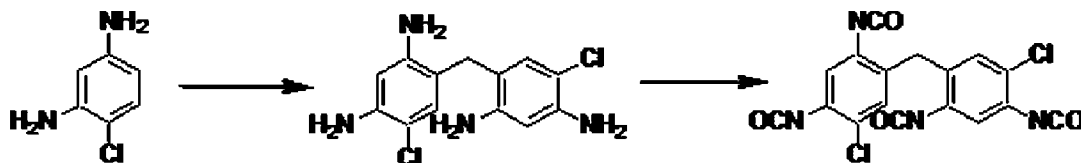
[135] $\text{CDCl}_3/300\text{MHz}$: 7.00 (2H), 6.60 (2H) 3.81 (2H), 3.73(6H).

[136]

[137] **2-4. 화학식 5의 화합물의 합성**

[138] [반응식 4]

[139]



[140] 4-메틸벤젠-1,3-디아민 대신에 4-클로로벤젠-1,3-디아민을 시작물질로 사용한

것을 제외하고는 제조예 2-1과 동일한 반응을 수행하여 화합물을 수득하였고, 이의 NMR 스펙트럼을 분석하여 화학식 5의 화합물임을 확인하였다.

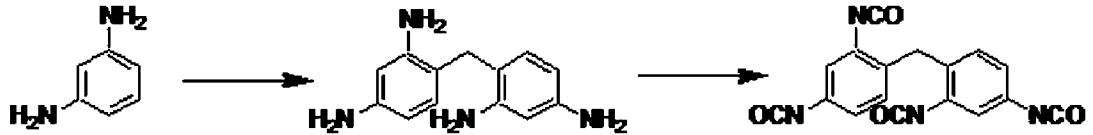
[141] $\text{CDCl}_3/300\text{MHz}$: 7.10 (4H), 3.81 (2H)

[142]

[143] **2-5. 화학식 6의 화합물의 합성**

[144] [반응식 5]

[145]



[146] 4-메틸벤젠-1,3-디아민 대신에 1,3-디아미노벤젠을 시작물질로 사용한 것을 제외하고는 제조예 2-1과 동일한 반응을 수행하여 화합물을 수득하였고, 이의 NMR 스펙트럼을 분석하여 화학식 6의 화합물임을 확인하였다.

[147] $\text{CDCl}_3/300\text{MHz}$: 7.10 (4H), 6.92 (2H) 3.81 (2H).

[148]

[149] 실시예 및 비교예

[150] 하기 표 1에 기재된 조성 및 함량을 갖는 점착제 조성물을 제조하였다.

[151] 표 1

[Table 1]

구분	아크릴계 공중합체 (A)		가교제 (B)		실란커플링제 (C)
	성분	중량부	성분	중량부	중량부
실시예 1	A-1	100	B-1	0.3	-
실시예 2	A-1	100	B-2	0.3	-
실시예 3	A-2	100	B-3	0.3	-
실시예 4	A-1	100	B-4	0.3	-
실시예 5	A-1	100	B-5	0.3	-
실시예 6	A-1	100	B-1	0.7	-
실시예 7	A-1	100	B-1	0.3	0.5
실시예 8	A-1	100	B-1	0.05	-
실시예 9	A-1	100	B-1	1.2	-
비교예 1	A-1	100	B-6	0.3	-
비교예 2	A-2	100	B-7	0.3	-
A-1: 제조예 1-1의 아크릴계 공중합체 A-2: 제조예 1-2의 아크릴계 공중합체 B-1: 화학식 2의 화합물 B-2: 화학식 3의 화합물 B-3: 화학식 4의 화합물 B-4: 화학식 5의 화합물 B-5: 화학식 6의 화합물 B-6: coronate-L (일본우레탄사) B-7: 톨릴렌다이소시아네이트 (TCI 사) C: KBM-403 (신에츠사)					

[152] 실험예. 내구성(내열성, 내습열성) 평가

[153] 실시예 및 비교예의 점착제 조성물을 실리콘 이형제가 코팅된 이형필름 상에 경화 후 두께가 25 μ m가 되도록 도포하고 100°C에서 1분 동안 건조시켜 점착층을 형성하였다. 상기 점착층 위에 이형필름을 라미네이션하여 점착 시트를 제조하였다.

[154] 상기 제조된 점착시트의 이형필름을 박리한 후 양면에 트리아세틸셀룰로오스계 보호필름이 접합된 요오드계 편광필름(총 두께 185 μ m)에 상기 제조된 점착층을 점착 가공으로 적층하여 편광판을 제조하였다. 제조된 편광판을 23°C, 60% RH의 조건 하에서 양생 기간 동안 보관하였다.

[155] 상기 각각의 편광판을 90mm×170mm 크기로 절단하고 이형필름을 박리한 후,

유리기판(110mm×190mm×0.7mm)의 양면으로 각 편광판의 흡수축이 직교가 되도록 부착하였다. 상기 부착은 5kg/cm²의 압력을 가하며, 기포나 이물이 생기지 않도록 크린룸에서 수행되었다.

[156] 상기 적층체의 내열 특성은 80°C의 온도에서 500시간 동안 방치한 후에 기포나 박리의 발생 여부를 관찰하여 평가하였다. 또한 내습열 평가는 60°C 90%습도 조건에서 500시간 방치 후 기포나 박리의 발생 여부를 관찰하여 평가하였다.

[157] <평가 기준>

[158] ⊙: 기포나 박리 없음

[159] ○: 기포나 박리 3개 미만

[160] △: 기포나 박리 3개 이상 5개 미만

[161] ×: 기포나 박리 5개 이상

[162] 표 2

[Table 2]

구분	내열성	내습열성
실시예 1	⊙	⊙
실시예 2	⊙	⊙
실시예 3	⊙	⊙
실시예 4	⊙	⊙
실시예 5	⊙	⊙
실시예 6	○	⊙
실시예 7	⊙	⊙
실시예 8	△	⊙
실시예 9	△	⊙
비교예 1	△	△
비교예 2	×	×

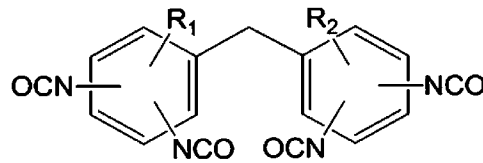
[163] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 9의 점착제 조성물은 내열성 및 내습열성이 매우 우수하였다.

[164] 그러나, 비교예 1 및 2의 점착제 조성물은 내열성 및 내습열성이 떨어졌다.

청구범위

[청구항 1] 아크릴계 공중합체 및 하기 화학식 1의 가교제를 포함하는, 점착제 조성물:

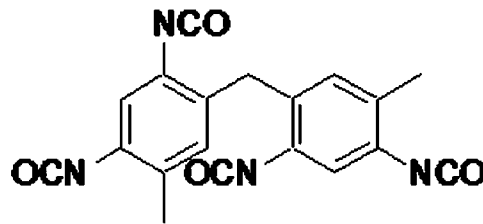
[화학식 1]



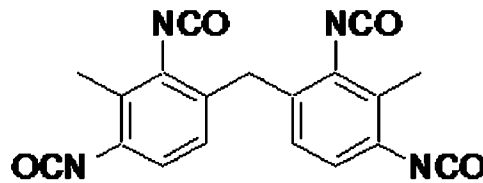
(식 중, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기임).

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 가교제는 하기 화학식 2 내지 6으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 점착제 조성물:

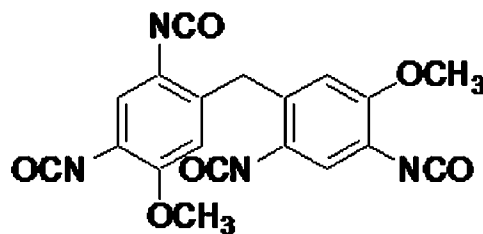
[화학식 2]



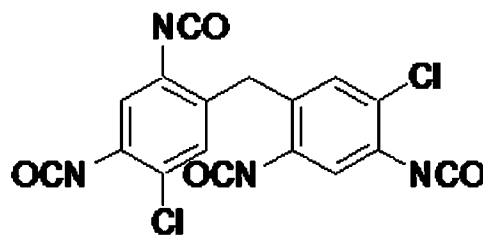
[화학식 3]



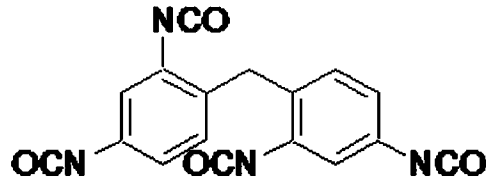
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 가교제는 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 0.1 내지 1중량부로 포함되는, 점착제 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 점착 시트.
- [청구항 5] 적어도 일면에 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 편광판.
- [청구항 6] 청구항 5의 편광판을 포함하는 화상 표시 장치.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010650**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09J 133/04(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i, C09J 7/02(2006.01)i, G02B 5/30(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)

C09J 133/04; C09J 163/00; C09J 133/10; C09J 11/00; C09J 7/00; C08K 5/00; C09J 11/06; C09J 7/02; G02B 5/30

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: crosslinking agent, adhesive, adhesive sheet, polarizing plate, visual display terminal, halogen, acrylic copolymer, tetraisocyanate, diphenyl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006-0217472 A1 (STAUNTON, Thomas J.) 28 September 2006 See abstract; paragraphs [0002], [0029], [0036] and [0067]; examples 1 and 2.	1,3,4
A		2,5,6
A	KR 10-2002-0056447 A (LG CI, LTD.) 10 July 2002 See abstract; pages 2-6; claims 1-12.	1-6
A	KR 10-2013-0040725 A (LG CHEM, LTD.) 24 April 2013 See abstract; paragraphs [0050]-[0090]; claims 1 and 13.	1-6
A	KR 10-2013-0023183 A (LG CHEM, LTD.) 07 March 2013 See abstract; paragraph [0049]; claims 1 and 7.	1-6
A	KR 10-2012-0110032 A (LG CHEM, LTD.) 09 October 2012 See abstract; paragraphs [0061]-[0063]; claims 1, 3 and 13.	1-6



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

10 FEBRUARY 2015 (10.02.2015)

Date of mailing of the international search report

10 FEBRUARY 2015 (10.02.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2006-0217472 A1	28/09/2006	AR 054430 A1	27/06/2007
		AT 418566 T	15/01/2009
		CA 2600078 A1	21/09/2006
		DE 602006004445 D1	05/02/2009
		EP 1877452 A2	16/01/2008
		EP 1877452 B1	24/12/2008
		ES 2316066 T3	01/04/2009
		JP 2008-535946 A	04/09/2008
		MX 2007011045 A	08/10/2007
		PI 0609208 A2	02/03/2010
		WO 2006-099054 A2	21/09/2006
		WO 2006-099054 A3	30/11/2006
KR 10-2002-0056447 A	10/07/2002	KR 10-0405311 B1	12/11/2003
KR 10-2013-0040725 A	24/04/2013	CN 103314317 A	18/09/2013
		CN 103415584 A	27/11/2013
		JP 2014-500984 A	16/01/2014
		JP 2014-505274 A	27/02/2014
		KR 10-1378817 B1	03/04/2014
		KR 10-2013-0040724 A	24/04/2013
		TW 201329492 A	16/07/2013
		TW 201331321 A	01/08/2013
		US 2013-0279003 A1	24/10/2013
		US 2014-0072731 A1	13/03/2014
		US 2014-0106149 A1	17/04/2014
		WO 2013-055154 A2	18/04/2013
		WO 2013-055154 A3	04/07/2013
		WO 2013-055158 A2	18/04/2013
		WO 2013-055158 A3	13/06/2013
		WO 2013-055158 A4	01/08/2013
KR 10-2013-0023183 A	07/03/2013	CN 103764777 A	30/04/2014
		EP 2735594 A2	28/05/2014
		JP 2014-529653 A	13/11/2014
		KR 10-2013-0022396 A	06/03/2013
		TW 201323570 A	16/06/2013
		TW 201423171 A	16/06/2014
		US 2014-0178608 A1	26/06/2014
		WO 2013-028047 A2	28/02/2013
		WO 2013-028047 A3	10/05/2013
		WO 2014-035117 A1	06/03/2014
KR 10-2012-0110032 A	09/10/2012	CN 103703095 A	02/04/2014
		EP 2677015 A2	25/12/2013
		EP 2677015 A4	09/07/2014
		JP 2014-514387 A	19/06/2014
		KR 10-2012-0110032 A	09/10/2012
		TW 201309769 A	01/03/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		TW 1445787 B	21/07/2014
		US 2014-0016069 A1	16/01/2014
		WO 2012-128596 A2	27/09/2012
		WO 2012-128596 A3	27/12/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 133/04(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i, C09J 7/02(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 133/04; C09J 163/00; C09J 133/10; C09J 11/00; C09J 7/00; C08K 5/00; C09J 11/06; C09J 7/02; G02B 5/30

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:가교제, 점착제, 점착 시트, 편광판, 화상표시장치, 할로겐, 아크릴계 공중합체, 테트라이소시아네이트, 디페닐

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2006-0217472 A1 (STAUNTON, THOMAS J.) 2006.09.28 요약; 단락 [0002], [0029], [0036] 및 [0067]; 실시예 1 및 2 참조.	1,3,4
A		2,5,6
A	KR 10-2002-0056447 A (주식회사 엘지씨아이) 2002.07.10 요약; 페이지 2-6; 청구항 1-12 참조.	1-6
A	KR 10-2013-0040725 A (주식회사 엘지화학) 2013.04.24 요약; 단락 [0050]-[0090]; 청구항 1 및 13 참조.	1-6
A	KR 10-2013-0023183 A (주식회사 엘지화학) 2013.03.07 요약; 단락 [0049]; 청구항 1 및 7 참조.	1-6
A	KR 10-2012-0110032 A (주식회사 엘지화학) 2012.10.09 요약; 단락 [0061]-[0063]; 청구항 1, 3 및 13 참조.	1-6

☐ 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

2015년 02월 10일 (10.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 10일 (10.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

조한솔

전화번호 ++82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2006-0217472 A1	2006/09/28	AR 054430 A1 AT 418566 T CA 2600078 A1 DE 602006004445 D1 EP 1877452 A2 EP 1877452 B1 ES 2316066 T3 JP 2008-535946 A MX 2007011045 A PI 0609208 A2 WO 2006-099054 A2 WO 2006-099054 A3	2007/06/27 2009/01/15 2006/09/21 2009/02/05 2008/01/16 2008/12/24 2009/04/01 2008/09/04 2007/10/08 2010/03/02 2006/09/21 2006/11/30
KR 10-2002-0056447 A	2002/07/10	KR 10-0405311 B1	2003/11/12
KR 10-2013-0040725 A	2013/04/24	CN 103314317 A CN 103415584 A JP 2014-500984 A JP 2014-505274 A KR 10-1378817 B1 KR 10-2013-0040724 A TW 201329492 A TW 201331321 A US 2013-0279003 A1 US 2014-0072731 A1 US 2014-0106149 A1 WO 2013-055154 A2 WO 2013-055154 A3 WO 2013-055158 A2 WO 2013-055158 A3 WO 2013-055158 A4	2013/09/18 2013/11/27 2014/01/16 2014/02/27 2014/04/03 2013/04/24 2013/07/16 2013/08/01 2013/10/24 2014/03/13 2014/04/17 2013/04/18 2013/07/04 2013/04/18 2013/06/13 2013/08/01
KR 10-2013-0023183 A	2013/03/07	CN 103764777 A EP 2735594 A2 JP 2014-529653 A KR 10-2013-0022396 A TW 201323570 A TW 201423171 A US 2014-0178608 A1 WO 2013-028047 A2 WO 2013-028047 A3 WO 2014-035117 A1	2014/04/30 2014/05/28 2014/11/13 2013/03/06 2013/06/16 2014/06/16 2014/06/26 2013/02/28 2013/05/10 2014/03/06
KR 10-2012-0110032 A	2012/10/09	CN 103703095 A EP 2677015 A2 EP 2677015 A4 JP 2014-514387 A KR 10-2012-0110032 A TW 201309769 A	2014/04/02 2013/12/25 2014/07/09 2014/06/19 2012/10/09 2013/03/01

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		TW I445787 B	2014/07/21
		US 2014-0016069 A1	2014/01/16
		WO 2012-128596 A2	2012/09/27
		WO 2012-128596 A3	2012/12/27