



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월15일

(11) 등록번호 10-1584840

(24) 등록일자 2016년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 175/04 (2006.01) C09J 133/04 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0029991

(22) 출원일자 2012년03월23일

심사청구일자 2013년11월28일

(65) 공개번호 10-2012-0109400

(43) 공개일자 2012년10월08일

(30) 우선권주장

1020110025999 2011년03월23일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100039274 A

JP2009007766 A

JP2007138056 A

KR1020100075723 A

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김노마

대전 유성구 배울2로 61, 1009동 104호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

황인호

대전 유성구 엑스포로 448, 209동 1107호 (전민동, 엑스포아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김관

(54) 발명의 명칭 광학 필름용 점착제 조성물

(57) 요약

본 출원은 광학 필름용 점착제 조성물, 광학 필름용 점착제의 제조 방법, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다. 본 출원의 점착제 조성물은 높은 코팅 고형분을 가진 상태에서도 효율적인 코팅이 가능하다. 따라서 점착제의 형성 또는 편광판 등의 광학 필름의 제조의 생산성을 크게 증가시킬 수 있고, 점착제로 형성된 후에도 우수한 내구 신뢰성 및 재작업성 등을 나타낼 수 있다.

(72) 발명자

박인규

대전 유성구 진잠로149번길 30, 208동 1402호 (교촌동, 한승미메이드아파트)

윤성수

대전 유성구 엑스포로 448, 304동 1404호 (전민동, 엑스포아파트)

이민기

대전 유성구 전민로18번길 39, 401호 (전민동)

명세서

청구범위

청구항 1

히드록시부틸 아크릴레이트 2.5 내지 5.5 중량부 및 카복실기 함유 단량체 0.05 내지 0.3 중량부를 중합 단위로 포함하고, 중량평균분자량이 70만 내지 115만인 아크릴 중합체 및 다관능성 가교제를 포함하고, 코팅 고형분이 20 중량% 이상이며, 가교 반응 후의 겔 분율이 55% 내지 85%인 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아크릴 중합체는 중량평균분자량이 70만 내지 100만인 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 카복실기 함유 단량체가 아크릴산인 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 카복실기 함유 단량체가 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 또는 말레산 무수물인 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 80 내지 97.8 중량부; 히드록시부틸 아크릴레이트 2.5 내지 5.5 중량부 및 카복실기 함유 단량체 0.05 내지 0.3 중량부를 중합 단위로 포함하는 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 다관능성 가교제가 이소시아네이트 가교제인 광학 필름용 점착제 조성물.

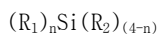
청구항 7

제 1 항에 있어서, 다관능성 가교제는, 아크릴 중합체 100 중량부 대비 0.01 내지 5 중량부로 포함되는 광학 필름용 점착제 조성물.

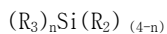
청구항 8

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 실란 커플링제를 추가로 포함하는 광학 필름용 점착제 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 2에서, R_1 은, 베타-시아노아세틸기 또는 베타-시아노아세틸알킬기이고, R_3 는 아세토아세틸기 또는 아세토아세틸알킬기이며, R_2 는 알콕시기이고, n 은 1 내지 3이다.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 실란 커플링제는, 아크릴 중합체 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 코팅 고형분이 25 중량% 이상인 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 가교 반응 후의 겔 분율이 60% 내지 80%인 광학 필름용 점착제 조성물.

청구항 12

편광 필름; 및 상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 형성되어 있고, 편광판을 액정 패널에 부착하기 위하여 사용되며, 또한 제 1 항의 점착제 조성물을 포함하는 점착제층을 가지는 편광판.

청구항 13

액정 패널의 일면 또는 양면에 부착되어 있는 제 12 항의 편광판을 포함하는 액정 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 광학 필름용 점착제 조성물, 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 장치는, 통상적으로 2장의 투명 기관의 사이에 주입된 액정 성분을 포함하는 액정 패널과 광학 필름을 포함한다. 광학 필름으로는, 편광 필름, 위상차 필름 또는 휘도 향상 필름 등이 있고, 이러한 광학 필름간의 적층이나, 광학 필름을 액정 패널 등의 피착체에 부착하기 위하여 광학 필름용 점착제가 사용되는 경우가 많다.

[0003] 점착제로는, 아크릴 중합체, 고무, 우레탄 수지, 실리콘 수지 또는 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 수지 등을 사용한 것들이 있고, 광학 필름, 특히 편광판용의 점착제로는, 투명성이 우수하고, 산화나 황변에 대한 저항성이 좋은 아크릴 중합체를 포함하는 점착제가 일반적으로 사용된다.

[0004] 이와 같은 점착제는, 아크릴 중합체와 가교제 등을 포함하는 점착 코팅액, 즉 점착제 조성물을 코팅하고, 경화시켜 제조된다. 그런데, 특히 편광판용으로 사용되는 점착제에 요구되는 내구성 및 응집력을 확보하기 위하여, 점착제 조성물에는 통상적으로 150만 내지 200만의 중량평균분자량을 가지는 아크릴 중합체가 사용되고 있다.

[0005] 그런데, 중량평균분자량이 큰 중합체를 포함하는 점착제 조성물은, 코팅 고형분을 높게 설정할수록 점도가 크게 증가한다. 따라서 점착제액의 코팅을 위해서는 용제를 다량 투입하여야 하는데, 이 경우에는 코팅 생산성 및 코팅 균일성이 크게 떨어지게 된다.

[0006] 그렇지만, 상기 문제의 해결을 위하여 중합체의 중량평균분자량을 낮추면, 점착제의 내구성과 재작업성이 등이 극단적으로 떨어지게 된다.

[0007] 또한, 코팅 고형분을 낮게 설정하되, 목적하는 두께 등을 고려하여 코팅 공정을 반복하여 점착제를 제조하는 방식도 고려할 수 있지만, 이러한 방식에서는 제조 비용 대비 생산성이 떨어지고, 또한 점착제의 두께의 정밀한 제어도 어려워지는 문제가 있다.

[0008] 특히 문헌 1은 평균 분자량이 50만 내지 100만 정도인 아크릴 중합체에 다관능성 이소시아네이트 및 라디칼 개시제를 배합하여 코팅 고형분을 높이면서도 내구성을 만족시키려는 시도가 기재되어 있다. 그렇지만, 상기 경우에는 라디칼 개시제의 잔류물의 역제를 위하여 코팅 후의 건조 온도를 높게 하거나 건조 시간을 길게 할 필요가 있다.

[0009] 특히 문헌 2에서는, 히드록시기를 가지고 중량평균분자량이 50만 내지 200만인 아크릴 중합체에 카복실기, 이미드기 또는 아미노기를 함유시키고, 가교 반응 후의 겔 함량을 1 내지 50%로 조절하는 시도가 개시되어 있다. 그렇지만, 이러한 점착제는, 재작업성이 크게 떨어지고, 경시 변화가 크게 유발되어 실용적인 사용이 곤란하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본공개특허 제2011-057794호
(특허문헌 0002) 특허 문헌 2: 일본공개특허 제2004-091500호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 출원은 광학 필름용 점착제 조성물 편광판 및 액정 표시 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 출원은, 광학 필름용 점착제 조성물에 관한 것이다. 상기 점착제 조성물은, 중량평균분자량(M_w : Weight Average Molecular Weight)이 70만 내지 120만인 아크릴 중합체를 포함할 수 있다. 상기 아크릴 중합체는, 히드록시기 함유 단량체와 카복실기 함유 단량체를 중합 단위로 포함할 수 있다. 아크릴 중합체에서 히드록시기 함유 단량체는 2.5 중량부 내지 5.5 중량부로 포함되고, 카복실기 함유 단량체는 0.05 중량부 내지 0.3 중량부로 포함될 수 있다. 본 출원에서 단위 중량부는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 성분간의 중량의 비율을 의미한다.

- [0013] 상기 점착제 조성물은, 코팅 고형분이 20 중량% 이상일 수 있다. 본 출원에서 용어 「코팅 고형분」은, 상기 점착제 조성물을 사용하여 점착제를 제조하기 위한 코팅 공정에 적용되는 시점에서의 점착제 조성물의 고형분을 의미하고, 이는, 예를 들면, 하기 실시예에서 제시된 방식으로 측정할 수 있다. 통상적으로 코팅 공정에 적용되는 시점에서는, 점착제 조성물은, 아크릴 중합체, 가교제, 개시제 및 기타 첨가제를 포함하고, 또한 용매 등도 포함하고 있을 수 있다.

- [0014] 상기 점착제 조성물은, 광학 필름용 점착제 조성물일 수 있다. 광학 필름용 점착제 조성물은, 예를 들면, 편광 필름, 위상차 필름, 눈부심 방지 필름, 광시야각 보상 필름 또는 휘도 향상 필름 등의 광학 필름을 서로 적층하거나, 상기 광학 필름 또는 그 적층체를 액정 패널 등과 같은 피착체에 부착하기 위한 용도로 사용될 수 있다. 하나의 예시에서 상기 점착제 조성물은, 편광판용 점착제 조성물로서, 편광 필름을 액정 패널에 부착하기 위한 용도로 사용되는 점착제 조성물일 수 있다.

- [0015] 점착제 조성물은, 중량평균분자량이 70만 내지 120만 이하인 아크릴 중합체를 포함한다. 본 출원에서 중량평균분자량은, GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치이고, 이는 예를 들면, 하기 실시예에서 기재된 방식으로 측정될 수 있다. 본 명세서에서는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 용어 「분자량」은 「중량평균분자량」을 의미한다. 아크릴 중합체는, 예를 들면, 분자량이 70만 내지 115만, 70만 내지 110만, 70만 내지 100만, 70만 내지 95만 또는 70만 내지 90만일 수 있다. 아크릴 중합체의 분자량이 120만을 초과하면, 점착제 조성물의 코팅 고형분이 상승하면, 코팅 공정이 불가능하게 된다. 또한, 분자량이 70만 미만이면, 점착제의 내구성 및 재작업성이 크게 떨어지게 된다.

- [0016] 상기 아크릴 중합체는, 중합 단위로서, 히드록시기를 가지는 단량체 및 카복실기를 가지는 단량체를 포함할 수 있다. 본 출원에서 용어 히드록시기를 가지는 단량체는, 상기 아크릴 중합체를 형성하는 다른 단량체와 공중합될 수 있고, 공중합 후에 중합체의 측쇄 또는 말단에 히드록시기를 제공할 수 있는 단량체를 의미하고, 카복실기를 가지는 단량체는 상기 아크릴 중합체를 형성하는 다른 단량체와 공중합될 수 있고, 공중합 후에 중합체의 측쇄 또는 말단에 카복실기를 제공할 수 있는 단량체를 의미할 수 있다.

- [0017] 히드록시기를 가지는 단량체는, 예를 들면, 2.5 중량부 내지 5.5 중량부, 3 중량부 내지 5.5 중량부 또는 3 중량부 내지 5 중량부의 비율로 포함될 수 있다. 상기 단량체의 비율을 2.5 중량부 이상으로 하여 가교 반응 후에 적절한 겔 분율을 유지하고, 내구 신뢰성 및 재작업성을 확보할 수 있고, 5.5 중량부 이하로 하여 가교 반응 후에 적절한 겔 함량을 유지하면서 내구 신뢰성 등의 물성을 확보할 수 있다. 상기 단량체로는, 아크릴 중합체를 형성하는 다른 단량체, 예를 들면, 상기 카복실기를 가지는 단량체 또는 후술하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체와 공중합될 수 있고, 공중합된 후에 중합체의 측쇄 또는 말단에 히드록시기를 제공할 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 단량체로는, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트 또는 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 또는 2-히드록시에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이

트 또는 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 단량체는 그 일종 또는 이종 이상이 중합체에 포함될 수 있다.

[0018] 또한, 카복실기를 가지는 단량체는, 예를 들면, 0.05 중량부 내지 0.3 중량부 또는 0.07 중량부 내지 0.3 중량부로 아크릴 중합체에 포함될 수 있다. 상기 단량체의 비율을 0.05 중량부 이상으로 하여, 적절한 경화 속도 및 겔 분율을 확보할 수 있으며, 생산성 및 내구 신뢰성을 우수하게 유지할 수 있다. 또한, 상기 단량체의 비율을 0.3 중량부 이하로 하여, 내구 신뢰성 및 점착제 조성물 또는 점착 편광판의 장기 보관 시의 내구 신뢰성을 확보할 수 있다. 또한 상기 단량체로는, 아크릴 중합체를 형성하는 다른 단량체와 공중합될 수 있고, 공중합된 후에 중합체의 측쇄 또는 말단에 카복실기를 제공할 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 단량체로는, (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 또는 말레산 무수물 등이 예시될 수 있고, 이는 일종 또는 이종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[0019] 상기 아크릴 중합체는, 또한 중합 단위로서 (메타)아크릴산 에스테르 단량체를 포함할 수 있다.

[0020] (메타)아크릴산 에스테르 단량체로는, 예를 들면, 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있고, 응집력, 유리전이온도 및 점착성의 조절 등을 고려하여, 탄소수가 2 내지 12인 알킬기를 가지는 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 이러한 단량체의 예로는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소보르닐 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트 및 라우릴 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 중 일종 또는 이종 이상이 중합체에 포함될 수 있다. (메타)아크릴산 에스테르 단량체는, 예를 들면, 80 중량부 내지 97.8 중량부의 비율로 아크릴 중합체에 포함될 수 있다.

[0021] 상기 아크릴 중합체는, 필요에 따라서 다른 공단량체를 중합 단위로 추가로 포함할 수 있다. 추가로 포함될 수 있는 공단량체로는, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, N-메틸 (메타)아크릴아미드, N-부톡시 메틸 (메타)아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 또는 N-비닐 카프로락탐 등과 같은 질소 함유 단량체; 알콕시 알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 디알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 트리알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 테트라알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 폴리알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 디알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 트리알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 테트라알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르 또는 페녹시 폴리알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르 등과 같은 알킬렌옥시드기 함유 단량체; 스티렌 또는 메틸 스티렌과 같은 스티렌계 단량체; 글리시딜 (메타)아크릴레이트와 같은 글리시딜기 함유 단량체; 또는 비닐 아세테이트와 같은 카르복실산 비닐 에스테르 등을 들 수 있다. 이러한 공단량체들은 필요에 따라 적절한 종류가 일종 또는 이종 이상 선택되어 중합체에 포함될 수 있다. 이러한 공단량체는, 예를 들면, 20 중량부 이하, 또는 0.1 중량부 내지 15 중량부의 비율로 아크릴 중합체에 포함될 수 있다.

[0022] 아크릴 중합체는 통상의 중합 방법을 통하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 목적하는 단량체 조성에 따라 필요한 단량체를 배합하여 제조되는 단량체 혼합물을 용액 중합(solution polymerization), 광 중합(photo polymerization), 괴상 중합(bulk polymerization), 현탁 중합(suspension polymerization) 또는 유화 중합(emulsion polymerization)과 같은 중합 방식에 적용하여 제조할 수 있다. 이 과정에서 필요할 경우, 적합한 중합 개시제 또는 분자량 조절제나 사슬 이동제 등이 함께 사용될 수도 있다.

[0023] 본 출원의 점착제 조성물은, 경화 반응 시에 상기 아크릴 중합체를 가교시킬 수 있는 성분으로서 다관능성 가교제를 추가로 포함할 수 있다. 본 명세서에서 용어 「경화 반응」은, 점착제 조성물에 포함되는 성분들의 물리적 또는 화학적 작용 내지는 반응을 통하여 점착제 조성물이 점착 물성을 나타내도록 하는 반응을 의미할 수 있다. 본 출원에서는, 경우에 따라서 용어 경화 반응 및 가교 반응은 서로 동일한 의미로 사용될 수 있다. 다관능성 가교제로는, 예를 들면, 이소시아네이트 가교제, 에폭시 가교제, 아지리딘 가교제 또는 금속 킬레이트 가교제가 사용될 수 있고, 바람직하게는 이소시아네이트 가교제가 사용될 수 있다.

[0024] 이소시아네이트 가교제로는, 예를 들면, 톨리렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소보론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 또는 나프탈렌 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물이나, 또는 상기 디이소시아네이트 화합물을 폴

리올과 반응시킨 화합물을 사용할 수 있으며, 상기에서 폴리올로는, 예를 들면, 트리메틸올 프로판 등을 사용할 수 있다.

[0025] 본 출원에서는 상기 중 일종 또는 이종 이상의 가교제가 사용될 수 있으나, 본 출원에서 사용될 수 있는 가교제가 상기에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 다관능성 가교제는, 상기 아크릴 중합체 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 5 중량부로 점착제 조성물에 포함될 수 있고, 이러한 범위에서 점착제의 겔 분율, 응집력 및 내구성 등을 우수하게 유지할 수 있다.

[0027] 점착제 조성물은, 필요에 따라서 베타-시아노기 또는 아세토아세틸기를 가지는 실란 커플링제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 실란 커플링제는, 분자량이 낮은 아크릴 중합체에 의해 형성된 점착제가 우수한 밀착성 및 접착 안정성을 나타내도록 할 수 있고, 또한 내열 및 내습열 조건에서의 내구 신뢰성 등이 우수하게 유지되도록 할 수 있다.

[0028] 베타-시아노기 또는 아세토아세틸기를 가지는 실란 커플링제로는, 예를 들면, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0029] [화학식 1]

[0030] $(R_1)_nSi(R_2)_{(4-n)}$

[0031] [화학식 2]

[0032] $(R_3)_nSi(R_2)_{(4-n)}$

[0033] 상기 화학식 1 또는 2에서, R_1 은, 베타-시아노아세틸기 또는 베타-시아노아세틸알킬기이고, R_3 는 아세토아세틸기 또는 아세토아세틸알킬기이며, R_2 는 알콕시기이고, n 은 1 내지 3의 수이다.

[0034] 상기 화학식 1 또는 2에서, 알킬기는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있고, 이러한 알킬기는 직쇄상, 분지쇄상 또는 고리상일 수 있다. 또한, 화학식 1 또는 2에서, 알콕시기는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기일 수 있고, 이러한 알콕시기는 직쇄상, 분지쇄상 또는 고리상일 수 있다.

[0035] 또한, 상기 화학식 1에서 n 은 예를 들면, 1 내지 3, 1 내지 2 또는 1일 수 있다.

[0036] 화학식 1 또는 2의 화합물로는, 예를 들면, 아세토아세틸프로필 트리메톡시 실란, 아세토아세틸프로필 트리에톡시 실란, 베타 시아노아세틸프로필 트리메톡시 실란 또는 베타시아노아세틸프로필 트리에톡시 실란 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 점착제 조성물 내에서 실란 커플링제는 아크릴 중합체 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 5 중량부 또는 0.01 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 목적하는 물성을 효과적으로 점착제에 부여할 수 있다.

[0038] 점착제 조성물은 또한, 필요에 따라서, 점착성 부여제를 추가로 포함할 수 있다. 점착성 부여제로는 예를 들면, 히드로카본 수지 또는 그의 수소 첨가물, 로진 수지 또는 그의 수소 첨가물, 로진 에스테르 수지 또는 그의 수소 첨가물, 테르펜 수지 또는 그의 수소 첨가물, 테르펜 페놀 수지 또는 그의 수소 첨가물, 중합 로진 수지 또는 중합 로진 에스테르 수지 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 점착성 부여제는, 아크릴 중합체 100 중량부에 대하여, 100 중량부 이하의 양으로 점착제 조성물에 포함될 수 있다.

[0039] 점착제 조성물은, 또한 출원의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서, 에폭시 수지, 경화제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 조색제, 보강제, 충전제, 소포제, 계면 활성제 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 추가로 포함할 수 있다.

[0040] 상기 점착제 조성물은 코팅 고형분이 20 중량% 이상 또는 25 중량% 이상일 수 있다. 코팅 고형분을 20% 이상으로 하여, 점착제, 광학 필름 또는 액정 표시 장치의 생산성을 극대화할 수 있다. 코팅 고형분의 상한은 특별히 제한되지 않고, 코팅 공정에 적용되기 위한 점도를 고려하여, 예를 들면, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하의 범위에서 적절히 제어할 수 있다.

[0041] 상기 점착제 조성물은 또한 상기 코팅 고형분을 유지한 상태에서 점도(23℃에서의 점도)가 500 cP 내지 2,500

cP, 700 cP 내지 2,500 cP, 900 cP 내지 2,300 cP의 범위에 있을 수 있다. 즉, 상기 점착제 조성물은, 코팅 고형분이 높게 설정된 상태에서도 효과적인 코팅이 가능한 수준의 점도를 나타낼 수 있다.

[0042] 상기 점착제 조성물은, 경화 또는 가교 반응 후의 겔(gel) 분율이 55 중량% 내지 85 중량% 또는 60 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 겔 분율은 하기 일반식 1로 계산될 수 있다.

[0043] [일반식 1]

[0044] $\text{겔 분율}(\%) = B/A \times 100$

[0045] 상기 일반식 1에서, A는 경화 또는 가교 반응 후의 점착제 조성물의 질량이고, B는, 상기 질량 A의 경화 또는 가교 반응 후의 점착제 조성물을 상온에서 에틸 아세테이트에 72 시간 침적시킨 후에 채취한 불용해분의 건조 질량을 나타낸다.

[0046] 겔 분율이 55 중량% 이상으로 하여, 내구 신뢰성 및 재작업성을 우수하게 유지하고, 85 중량% 이하로 하여, 또한 내구 신뢰성을 우수하게 유지할 수 있다.

[0047] 본 출원은, 또한, 광학 필름용 점착제의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은, 예를 들면, 상기 기술한 점착제 조성물을 코팅하고, 경화 또는 가교 반응을 진행하는 것을 포함할 수 있다.

[0048] 본 출원에서는 상기한 코팅 고형분의 점착제 조성물을 사용하여, 생산성 및 두께 정밀도를 우수하게 유지하면서도 점착제의 재작업성과 내구 신뢰성 등의 물성을 우수하게 유지할 수 있다.

[0049] 점착제 조성물을 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 적절한 공정 기재, 예를 들면, 이형 필름이나 광학 필름에 바 코터(bar coater) 등의 통상의 수단으로 점착제 조성물을 도포하는 방식을 사용하면 된다.

[0050] 코팅 과정에서 점착제 조성물에 포함되어 있는 다관능성 가교제는 작용기의 가교 반응이 진행되지 않도록 제어되는 것이 균일한 코팅 공정의 수행의 관점에서 바람직하고, 이를 통해, 가교제가 코팅 작업 후의 경화 및 숙성 과정에서 가교 구조를 형성하여 점착제의 응집력을 향상시키고, 점착 물성 및 절단성(cuttability) 등을 향상시킬 수 있다.

[0051] 코팅 과정은 또한, 점착제 조성물 내부의 휘발 성분 또는 반응 잔류물과 같은 기포 유발 성분을 충분히 제거한 후, 수행하는 것이 바람직하고, 이에 따라 점착제의 가교 밀도 또는 분자량 등이 지나치게 낮아 탄성률이 떨어지고, 고온 상태에서 유리판 및 점착층 사이에 존재하는 기포들이 커져 내부에서 산란체를 형성하는 문제점을 방지할 수 있다.

[0052] 상기 제조 방법에서 점착제 조성물을 경화시키는 방법도 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 코팅층 내에 포함된 아크릴 중합체와 다관능성 가교제의 가교 반응이 유발될 수 있도록, 상기 코팅층을 적절한 온도에서 유지하는 방식 등으로 수행할 수 있다.

[0053] 본 출원은 또한, 편광 필름; 및 상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 형성되어 있고, 편광판을 액정 패널에 부착하기 위해 사용되며, 또한 상기 본 출원의 점착제 조성물을 점착제층을 가지는 편광판에 관한 것이다.

[0054] 상기 점착제 조성물은, 예를 들면, 경화 또는 가교 반응을 거친 후에 상기 점착제층에 포함될 수 있다.

[0055] 본 출원에서 사용하는 편광 필름의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 이 분야에서 공지된 일반적인 종류를 채용할 수 있다.

[0056] 본 출원의 편광판에 포함되는 편광 필름의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 폴리비닐알코올계 편광 필름 등과 같이 이 분야에서 공지되어 있는 일반적인 종류를 제한 없이 채용할 수 있다.

[0057] 편광 필름은 여러 방향으로 진동하면서 입사되는 빛으로부터 한쪽 방향으로 진동하는 빛만을 추출할 수 있는 기능성 필름이다. 이와 같은 편광 필름은, 예를 들면, 폴리비닐알코올계 수지 필름에 이색성 색소가 흡착 배향되어 있는 형태일 수 있다. 편광 필름을 구성하는 폴리비닐알코올계 수지는, 예를 들면, 폴리비닐아세테이트계 수지를 겔화하여 얻을 수 있다. 이 경우, 사용될 수 있는 폴리비닐아세테이트계 수지에는, 비닐 아세테이트의 단독 중합체는 물론, 비닐 아세테이트 및 상기와 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체도 포함될 수 있다. 상기에서 비닐 아세테이트와 공중합 가능한 단량체의 예에는, 불포화 카르본산류, 올레핀류, 비닐에테르류, 불포화 술폰산류 및 암모늄기를 가지는 아크릴아미드류 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 폴리비닐알코올계 수지의 겔화도는, 통상 85몰% 내지 100몰% 정도, 바람직하게는 98몰% 이상일 수 있다. 상기 폴리비닐알코올계 수지는 추가로 변성되어 있을 수도 있으며, 예를 들면, 알데히드류로 변성

된 폴리비닐포르말 또는 폴리비닐아세탈 등도 사용될 수 있다. 또한 폴리비닐알코올계 수지의 중합도는, 통상 1,000 내지 10,000 정도 또는 1,500 내지 5,000 정도일 수 있다.

[0058] 편광 필름은 상기와 같은 폴리비닐알코올계 수지 필름을 연신(ex. 일축 연신)하는 공정, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 이색성 색소로 염색하고, 그 이색성 색소를 흡착시키는 공정, 이색성 색소가 흡착된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 붕산(boric acid) 수용액으로 처리하는 공정 및 붕산 수용액으로 처리 후에 수세하는 공정 등을 거쳐 제조할 수 있다. 상기에서 이색성 색소로서는, 요오드(iodine)나 이색성의 유기염료 등이 사용될 수 있다.

[0059] 본 출원의 편광판은, 또한 상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 부착된 보호 필름을 추가로 포함할 수 있고, 이 경우, 상기 점착제층은 상기 보호 필름의 일면에 형성되어 있을 수 있다. 보호 필름의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, TAC(Triacetyl cellulose)와 같은 셀룰로오스계 필름; 폴리카보네이트 필름 또는 PET(poly(ethylene terephthalate))와 같은 폴리에스테르계 필름; 폴리테르실론계 필름; 또는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 또는 시클로계나 노르보르넨 구조를 가지는 수지나 에틸렌-프로필렌 공중합체 등을 사용하여 제조되는 폴리올레핀계 필름 등의 일층 또는 이층 이상의 적층 구조의 필름 등을 사용할 수 있다.

[0060] 상기 편광판은 또한 보호층, 반사층, 방현층, 위상차판, 광시야각 보상 필름 및 휘도 향상 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기능성층을 추가로 포함할 수 있다.

[0061] 본 출원에서 상기와 같은 편광판에 점착제층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 상기 점착제의 제조 방법을 적용하되, 점착제 조성물을 편광판에 직접 코팅 및 경화시키는 방식을 사용하거나, 혹은 이형 필름의 이형 처리면에 코팅 및 경화시킨 후에 이를 편광판에 전사하는 방식 등을 사용할 수 있다.

[0062] 본 출원은 또한, 액정 패널 및 상기 액정 패널의 일면 또는 양면에 부착되어 있는 상기 편광판을 포함하는 액정 표시 장치에 관한 것이다.

[0063] 상기 장치에서 액정 패널로는, 예를 들면, TN(twisted nematic)형, STN(super twisted nematic)형, F(ferroelectric)형 또는 PD(polymer dispersed)형과 같은 수동 행렬 방식의 패널; 2단자형(two terminal) 또는 3단자형(three terminal)과 같은 능동행렬 방식의 패널; 횡전계형(IPS; In Plane Switching) 패널 및 수직배향형(VA; Vertical Alignment) 패널 등의 공지의 패널이 모두 적용될 수 있다.

[0064] 또한, 액정 표시 장치의 기타 구성, 예를 들면, 컬러 필터 기관 또는 어레이 기관과 같은 상하부 기관 등의 종류도 특별히 제한되지 않고, 이 분야에 공지되어 있는 구성이 제한 없이 채용될 수 있다.

발명의 효과

[0065] 본 출원의 점착제 조성물은 높은 코팅 고형분을 가진 상태에서도 효율적인 코팅이 가능하다. 따라서 점착제의 형성 또는 편광판 등의 광학 필름의 제조의 생산성을 크게 증가시킬 수 있고, 점착제로 형성된 후에도 우수한 내구 신뢰성 및 재작업성 등을 나타낼 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 상기 점착제 조성물을 상세히 설명하지만, 상기 점착제 조성물의 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0067] 하기 실시예 및 비교예에서 각 물성은 하기 방식으로 평가하였다.

[0068] 1. 중합체의 중량평균분자량

[0069] 아크릴 중합체의 중량평균분자량 및 분자량 분포는 GPC를 사용하여, 이하의 조건으로 측정하였다. 검량선의 제작에는, Agilent system의 표준 폴리스티렌을 사용하여, 측정 결과를 환산하였다.

[0070] <중량평균분자량 측정 조건>

[0071] 측정기: Gel Permeation Chromatography (Waters Alliance System)

[0072] 컬럼: Column: PL Mixed B type

[0073] 디텍터: Refractive index detector
 [0074] 컬럼 유속 및 용매: 1 mL/min, Solvent: THF(Tetrahydrofuran)
 [0075] 분석 온도 및 측정 양: 40℃, 200 μL

[0076] **2. 코팅 고형분 평가**

[0077] 코팅 고형분(total solid content)은 다음과 같은 방법으로 측정하였다.
 [0078] <코팅 고형분 측정 순서>
 [0079] 1) 알루미늄 디쉬(aluminium dish)의 무게(A)를 측정한다.
 [0080] 2) 실시예 또는 비교예에서 제조된 점착제 조성물을 0.3 내지 0.5 g 정도의 양(건조 전 시료)으로 채취하여 무게가 측정된 알루미늄 디쉬에 담는다.
 [0081] 3) 에틸 아세테이트에 용해된 중합 금지제(hydroquinone) 용액(농도: 0.5 중량%)을 피펫(pipette)을 사용하여 점착제 조성물에 극소량 첨가한다.
 [0082] 4) 150℃의 오븐에서 30분 정도 건조시켜서 용매 등을 제거한다.
 [0083] 5) 상온에서 15분 내지 30분 정도 식힌 후에 잔류 성분의 무게(건조 후 시료의 무게)를 측정한다.
 [0084] 6) 하기 수식에 따라서 코팅 고형분을 측정한다.
 [0085] 코팅 TSC(고형분, 단위: %) = $(DS - A)/(S+E) \times 100$
 [0086] DS: 알루미늄 디쉬의 무게 + 건조 후 시료의 무게(단위: g)
 [0087] A: 알루미늄 디쉬의 무게(단위: g)
 [0088] S: 건조 전 시료의 무게(단위: g)
 [0089] E: 제거된 성분(용매 등)의 무게(단위: g)

[0090] **3. 코팅성의 평가**

[0091] 실시예 및 비교예에서 제조된 점착제 조성물을 코팅하는 과정에서의 코팅성은, 코팅층의 상태를 육안으로 관찰하여 하기 기준에 의하여 평가하였다.
 [0092] <코팅성 평가 기준>
 [0093] ○: 코팅층에 기포 및 줄 무늬 등이 육안으로 확인되지 않음
 [0094] △: 코팅층의 기포 및/또는 줄 무늬가 육안으로 미세하게 확인됨
 [0095] ×: 코팅층의 기포 및/또는 줄 무늬가 육안으로 현저하게 확인됨

[0096] **4. 겔 분율 측정**

[0097] 실시예 또는 비교예에서 제조된 점착제층을 10일 동안 항온항습실(23℃, 60% 상대 습도)에 유지한 후, 0.3 g을 채취하여 #200 스테인레스 철망에 넣고, 100 mL의 에틸 아세테이트에 채취된 점착제층이 완전히 잠기도록 넣은 다음 상온의 암실에서 3일 동안 보관하였다. 그 후 에틸 아세테이트에 용해되지 않은 부분(불용해분)을 채취하고, 이를 70℃에서 4 시간 동안 건조하여 질량(불용해분의 건조 질량)을 측정하였다.
 [0098] 이어서, 상기 측정 결과를 하기 식에 대입하여 겔 분율(단위: %)을 측정하였다.
 [0099] [겔 분율 측정 수식]
 [0100] 겔 분율 = $B/A \times 100$

[0101] A: 점착제의 질량(0.3 g)

[0102] B: 불용해분의 건조 질량(단위: g)

[0103] 5. 재박리성 평가

[0104] 실시예 또는 비교예에서 제조된 점착 편광판을 폭이 90 mm이고, 길이가 170mm가 되도록 재단하여 시편을 제조한다. 이어서, 점착제층에 부착된 이형 PET 필름을 박리하고, JIS Z 0237의 규정에 따라 2 kg의 롤러를 사용하여 점착 편광판을 무알칼리 유리(코닝사)에 부착한다. 편광판이 부착된 무알칼리 유리를 항온항습실(23℃, 60% 상대 습도)에서 약 1 시간 방치한 후, 50℃의 조건에서 4 시간 동안 가열하고, 상온에서 1 시간 정도 방치한 후에 TA 장비(Texture Analyzer, 영국 스테이블 마이크로 시스템사제)를 사용하여, 상기 편광판을 무알칼리 유리로부터 300 mm/min의 박리 속도 및 180도의 박리 각도로 박리하면서 하기 기준으로 재박리성을 평가하였다.

[0105] <재박리성 평가 기준>

[0106] ○: 용이하게 편광판이 박리되고, 유리에 점착제의 전사물이 남지 않는 경우

[0107] △: 용이한 박리가 어렵거나, 박리 후에 유리에 점착제의 전사물이 일부 남는 경우

[0108] ×: 박리하면 편광판 또는 유리가 파손될 정도로 박리가 어렵거나, 유리에 점착제의 전사물이 다량 남는 경우

[0109] 6. 내구 신뢰성 및 장기 보관 후 내구 신뢰성

[0110] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광판을 폭이 90 mm이고, 길이가 170 mm가 되도록 재단하여 시편을 제조하고, 제조된 2장의 시편을 폭 및 길이가 각각 110 mm 및 190 mm이고, 두께가 0.7 mm인 유리의 양면에 부착하되, 편광판의 광흡수축이 서로 수직으로 크로스되도록 부착하여 샘플을 제조한다. 부착시에 인가되는 압력은 5 kg/cm² 정도이고, 이물이나 기포의 유입을 방지하기 위해 크린룸(clean room)에서 작업을 진행한다.

[0111] 내습열 특성은, 샘플을 60℃의 온도 및 90%의 상대 습도의 조건 하에서 1,000 시간 동안 방치한 후에 기포 또는 박리의 발생 여부를 관찰하여 평가한다.

[0112] 또한, 내열 특성은, 샘플을 80℃의 온도에서 1,000 시간 동안 방치한 후에 기포 또는 박리의 발생 여부를 관찰하여 평가한다.

[0113] 내습열 또는 내열 특성의 평가는 내습열 또는 내열 조건에 방치된 후의 시편을 상온에서 24 시간 동안 유지한 후에 평가한다.

[0114] 또한, 장기 보관 후의 내구 신뢰성은 샘플을 통상의 보관 조건에서 5 개월 이상 유지시킨 후에 상기와 동일하게 내습열 및 내열 특성을 평가한다.

[0115] 내구 신뢰성의 평가 기준은 하기와 같다.

[0116] <내구성 평가 기준>

[0117] ○: 기포 및 박리 발생 없음

[0118] △: 기포 및/또는 박리 약간 발생

[0119] ×: 기포 및/또는 박리 다량 발생

[0120] 제조예 1.

[0121] 질소 가스가 환류되고, 온도 조절이 용이하도록 냉각 장치를 설치한 1L 반응기에 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 96 중량부, 히드록시부틸 아크릴레이트 3.9 중량부 및 아크릴산 0.1 중량부를 투입하고, n-도데실 메르캅탄(n-DDM)을 적정량 첨가하였다. 용제로서 에틸 아세테이트(EAc; ethyl acetate) 150 중량부를 투입한 후에, 산소 제거를 위해 질소 가스를 60분 동안 퍼징(purging)하였다. 그 후, 온도를 66℃로 유지하고, 반응개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile) 0.03 중량부를 투입하고, 16 시간 동안 반응시킨 후에 에틸 아세테이트로 반응

물을 희석하여, 중량평균분자량이 95만이며, 고형분이 25.7 중량%인 아크릴 중합체 용액(A1)을 제조하였다.

제조예 2 내지 10

하기 표 1과 같이 성분을 조절한 것을 제외하고는, 제조예 1에 준한 방식으로 아크릴 중합체 용액(A2 내지 A9)을 제조하였다.

표 1

		제조예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
아크릴 중합체 용액		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
단량체 조성	n-BA	96	96	96	98	93	96	96	96	99	96
	HBA	3.9	3.9	3.7	2	6.7	3.9	3.9	3.9	1	3.9
	AA	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.03	0.5	0.1	-	0.1
AIBN		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
nDDM		0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2	-	-
EAc		120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Mw(단위: 만)		95	75	93	94	94	93	94	60	150	110
합량 단위: 중량부 n-BA: n-부틸 아크릴레이트 HBA: 히드록시부틸 아크릴레이트 AA: 아크릴산 AIBN: 아조비스이소부티로니트릴 nDDM: n-도데실 메르캅탄 EAc: 에틸 아세테이트 Mw: 중량평균분자량											

실시예 1

점착제 조성물(코팅액)의 제조

제조예 1의 아크릴 중합체 용액(A1)의 고형분 100 중량부 대비 다관능성 가교제(트리메틸올프로판의 톨리렌디이소시아네이트 부가물, TDI-1) 0.1 중량부 및 베타-시아노아세틸프로필 트리메톡시 실란(LG 화학, M-812) 0.1 중량부를 배합하고, 코팅 고형분이 약 22 중량%가 되도록 희석하여, 코팅액(점착제 조성물)을 제조하였다.

점착 편광판의 제조

제조된 코팅액을, 건조 후 두께가 30 μm 가 되도록 하여 이형 처리된 PET(poly(ethyleneterephthalate)(MRF-38, 미쓰비시(제)) 필름의 이형 처리면에, 코팅하고, 젤 분율이 70% 정도가 되도록 적정한 조건에서 건조시켜서 점착제층을 형성시켰다. 형성된 점착제층을 두께가 185 μm 인 요오드계 편광판의 일면에 라미네이트하여 점착 편광판을 제조하였다.

실시예 2, 3 및 비교예 1 내지 7.

점착제 조성물의 조성 및 점착제의 젤 분율 및 코팅 고형분이 하기 표 2와 같이 되도록 한 것을 제외하고는, 실시예 1에 준한 방식으로 편광판을 제조하였다. 다만, 비교예 7의 경우, 분자량이 높은 아크릴 중합체를 포함하는 점착제 조성물을 사용하여 코팅 고형분을 20%로 하였으나, 이 경우에 코팅 및 점착제층의 형성이 불가능하여, 젤 분율을 측정할 수 없었다.

표 2

[0132]

	실시예				비교예						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
중합체 용액 종류	A1	A2	A3	A10	A1	A4	A5	A6	A7	A8	A9
중합체 용액 고형분	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가교제 함량	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.07	0.2	0.1
커플링제 함량	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
겔 분율(단위: %)	70	66	75	70	35	20	90	45	75	65	-
코팅 고형분(단위:%)	22	25	22	20	23	22	22	22	22	27	20
합량 단위: 중량부 가교제: 트리메틸올프로판의 톨리렌다이소시아네이트 부가물(TDI-1) 커플링제: 베타-시아노아세틸프로필 트리메톡시 실란(LG 화학, M-812)											

[0133]

실시예 및 비교예에 대한 물성 평가 결과는 하기 표 3에 정리하였다.

표 3

[0134]

		실시예				비교예						
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
코팅성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
재박리성		○	○	○	○	×	×	○	×	○	×	-
내구	내열	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-
신뢰성	내습열	○	○	○	○	△	○	△	○	△	△	-
장기 보관 후	내열	○	○	○	○	△	△	○	△	○	×	-
내구 신뢰성	내습열	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	-

[0135]

표 3의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 경우, 재박리성, 내구 신뢰성 및 코팅성이 우수하고, 장기 보관 후에도 여전히 우수한 내구 신뢰성을 나타내었다.

[0136]

반면 비교예 1, 2, 3 및 4는 높은 고형분으로 코팅은 가능하지만, 재박리성 및 내구신뢰성 측면에서 문제가 발생하였다. 또한 비교예 5는 장기 보관 시에 내구 신뢰성의 확보가 불가능하였고, 비교예 6은 재박리성과 내구 신뢰성이 떨어졌다. 또한, 비교예 7은, 코팅 고형분을 20%로 한 경우 처음부터 코팅 및 점착제층의 형성이 불가능하여 물성의 평가가 불가능하였다.