

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 1 월 14 일 (14.01.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/006811 A1

- (51) 국제특허분류:
C09J 4/00 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/004313
- (22) 국제출원일: 2015 년 4 월 29 일 (29.04.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0085885 2014 년 7 월 9 일 (09.07.2014) KR
- (71) 출원인: 동우 화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 54631 전라북도 익산시 약촌로 132, Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자: 최한영 (CHOI, Han-Young); 570-360 전라북도 익산시 궁동로 151-9, 하나리움 102 동 906 호, Jeollabuk-do (KR).
- (74) 대리인: 한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM); 135-854 서울시 강남구 논현로 38 길 12 (한양빌딩), 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).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

- 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND POLARIZING PLATE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 접착제 조성물 및 이를 포함하는 편광판

(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive composition and a polarizing plate in which a polarizer and a polarizer protective film are bonded using the adhesive composition. The adhesive composition for a polarizing plate, according to the present invention, can secure high strength after curing, and prevent cracking in a polarizer due to heat shock.

(57) 요약서: 본 발명은 접착제 조성물 및 상기 접착제 조성물을 이용하여 편광자와 편광자 보호필름이 접합된 편광판에 관한 것이다. 본 발명의 편광판용 접착제 조성물을 이용하면, 경화 후 고강도를 확보할 수 있으며, 열충격에 의한 편광자의 균열을 억제할 수 있다.



WO 2016/006811 A1

명세서

발명의 명칭: 접착제 조성물 및 이를 포함하는 편광판 기술분야

- [1] 본 발명은 접착제 조성물 및 상기 접착제 조성물을 이용하여 편광자와 편광자 보호필름이 접합된 편광판에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 액정표시장치에는, 그 화상 형성 방식 면에서 액정 패널 표면을 형성하는 유리 기판의 양측에 편광판을 배치하게 된다. 일반적으로 편광판은 편광자와 상기 편광자의 적어도 일면에 접착된 보호필름으로 이루어진다. 최근의 액정표시장치는 용도가 확대되어, 휴대 단말부터 가정용 대형 TV까지 폭넓게 확장되어 가고 있으며, 각 용도에 따라 각각의 규격이 형성된다. 이러한 액정표시장치의 용도 확대는 가혹한 환경에서도 작동을 할 수 있는 내구성의 개선을 더욱 요구하게 된다.
- [3] 한편 편광자는, 통상 폴리비닐알코올계 필름을 염색, 연신하여 제조하는데, 그 높은 편광 특성을 발휘시키기 위해 매우 고도로 연신되어 있다. 그로 인해, 폴리비닐알코올계 분자는 높은 배향성을 나타내기 때문에, 연신 방향(MD 방향)으로는 매우 높은 강도를 갖지만, 그와 수직인 TD 방향은 매우 무르다는 기계 특성을 갖는다. 따라서, 편광자에 대하여 외적인 스트레스가 가해졌을 때에는 간단히 MD 방향으로 균열이 발생한다. 이 균열은 화상 표시 장치의 표시 특성에 대하여 심각한 문제를 야기하는데, 이 외적 스트레스의 예로는 가습/건조, 가열/냉각, 나아가 기계적인 인장이나 압축, 굽힘 등을 들 수 있다. 특히 가습/건조에 대하여 예시하면, 편광자 재료는 친수성의 폴리비닐알코올 등을 원료로 하기 때문에, 외부 환경에 의해 수분을 흡착/방출하고, 그에 의하여 편광자의 신축이 발생한다.
- [4] 이러한 균열을 방지하기 위해, 경화 후에도 강도가 확보되는 편광판용 고강도 접착제에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 일례로, 대한민국 공개특허 10-2014-0020978호에는 양이온 광경화성 성분으로 특정 지환식 디에폭시 화합물을 주체로하고, 지환식 고리에 결합되지 않는 에폭시기를 분자 내에 2개 갖고, 방향 고리를 갖지 않는 디글리시딜 화합물을 배합함과 함께, 추가로 지환식 고리에 결합되지 않는 에폭시기를 분자 내에 1개 갖는 단관능 에폭시 화합물을 소량 배합한 조성물을 사용하는 경우 경화 후에 높은 저장 탄성률을 발현하며, 편광자와 보호막을 강고하게 접착시키는 것을 기재하고 있다. 그러나, 지환식 에폭시 화합물을 이용하더라도 경화 후 충분한 강도를 확보하기가 어려우며, 열충격에 의한 편광자의 균열을 충분히 억제하기 곤란한 점이 있다.

발명의 상세한 설명

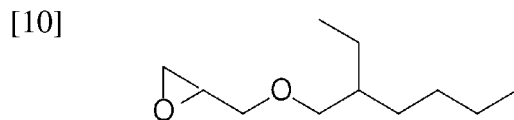
기술적 과제

- [5] 본 발명은 충분한 경화 후에도 강도가 확보되고, 열충격에 의한 편광자의 균열을 충분히 억제할 수 있는 편광판용 접착제 조성물 및 이를 이용하여 부착된 편광판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

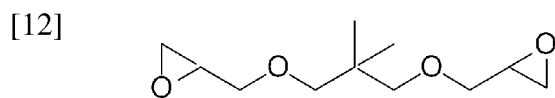
과제 해결 수단

- [6] 상기 과제를 해결하고자, 본 발명은 경화성 단량체, 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS, polyhedral oligomeric silsesquioxane) 및 광개시제를 포함하는 편광판용 접착제 조성물을 제공한다.
- [7] 본 발명의 일 구현예는 경화성 단량체가 에폭시 단량체, 옥세탄 단량체, 비닐에테르 단량체 또는 아크릴레이트 단량체인 것일 수 있다.
- [8] 다른 일 구현예는 경화성 단량체가 화학식 1 내지 19로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

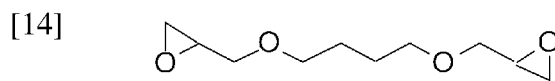
- [9] [화학식 1]



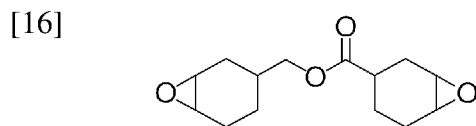
- [11] [화학식 2]



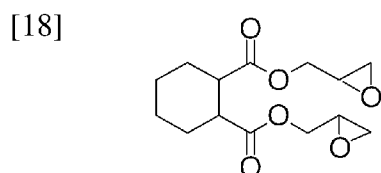
- [13] [화학식 3]



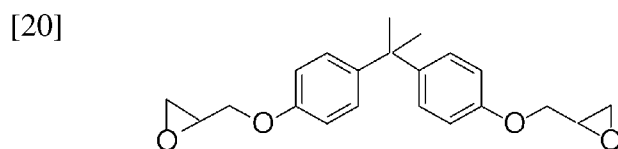
- [15] [화학식 4]



- [17] [화학식 5]

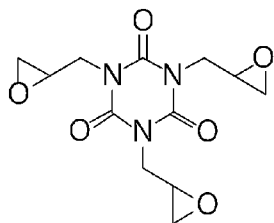


- [19] [화학식 6]



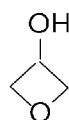
- [21] [화학식 7]

[22]



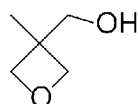
[23] [화학식 8]

[24]



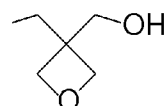
[25] [화학식 9]

[26]



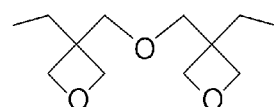
[27] [화학식 10]

[28]



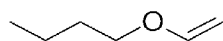
[29] [화학식 11]

[30]



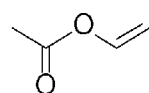
[31] [화학식 12]

[32]



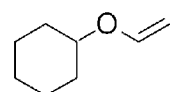
[33] [화학식 13]

[34]



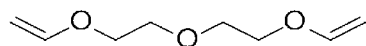
[35] [화학식 14]

[36]



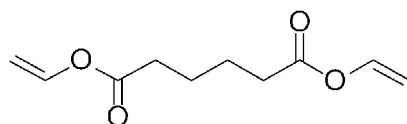
[37] [화학식 15]

[38]

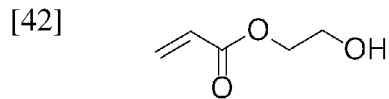


[39] [화학식 16]

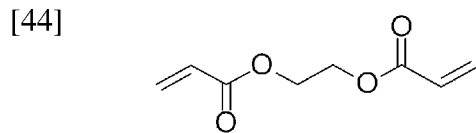
[40]



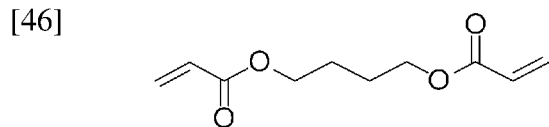
[41] [화학식 17]



[43] [화학식 18]

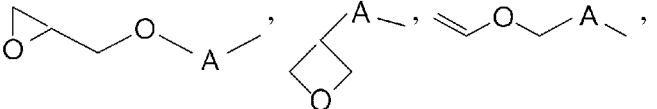


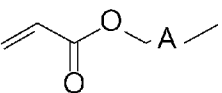
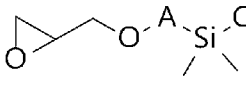
[45] [화학식 19]



[47] 또 다른 일 구현예는 광개시제가 광산발생제 또는 광라디컬발생제인 것일 수 있다.

[48] 또 다른 일 구현예는 광개시제가 방향족 설포늄염 및 방향족 요오드늄염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

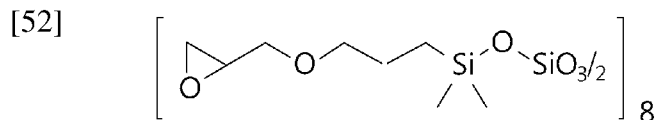
[49] 또 다른 일 구현예는 폴리हे드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산은 $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ 으로 표시되는 화합물이며, 상기 R은 ,

 또는  이고, 상기 A는 탄소수 2 내지 4의

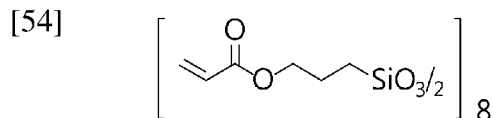
직쇄알킬이며, 상기 n은 8, 10, 12 또는 16인 것일 수 있다.

[50] 또 다른 일 구현예는 폴리हे드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산은 하기 화학식 20으로 표시되는 화합물 및 화학식 21로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[51] [화학식 20]



[53] [화학식 21]



[55] 또한, 본 발명은 폴리비닐알코올계 편광자; 상기 편광자의 일면 또는 양면에 적층되고, 접착제 조성물을 함유하는 접착제층; 및 상기 접착제층 상에 적층된 편광자 보호필름을 포함하는 편광판을 제공한다.

[56]

발명의 효과

[57] 본 발명의 편광판용 접착제 조성물을 이용하면, 경화 후 고강도를 확보할 수 있으며, 열충격에 의한 편광자의 균열을 억제할 수 있다.

[58]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[59] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[60] 본 발명은 경화성 단량체, 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS, polyhedral oligomeric silsesquioxane) 및 광개시제를 포함하는 편광판용 접착제 조성물을 제공한다.

[61] 본 발명의 접착제 조성물은 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산을 포함함에 따라 강도가 향상되어 열충격에 의한 균열을 억제할 수 있게 된다.

[62]

[63] 이하, 각각의 구성에 대해 더욱 상세히 설명한다.

[64]

경화성 단량체

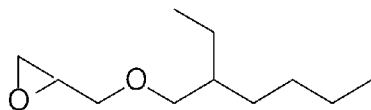
[66] 경화성 단량체로는 에폭시 단량체, 옥세탄 단량체, 비닐에테르 단량체, 아크릴레이트 단량체 등을 들 수 있다.

[67] 상기 경화성 단량체는 접착제 조성물 100중량부 대비 80 내지 98중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 기준으로 경화성 단량체가 80 중량부 미만이면 경화 후 접착제의 경도가 부족하여 내구성이 부족하고, 98중량부를 초과하면 경화속도가 저하되어 경화도가 부족하여 내구성 저하를 유발할 수 있다.

[68] 보다 구체적으로, 에폭시 단량체로는 하기 화학식 1 내지 7로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

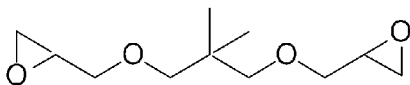
[69] [화학식 1]

[70]



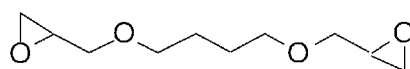
[71] [화학식 2]

[72]



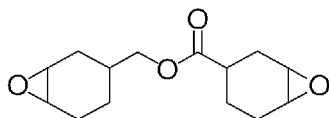
[73] [화학식 3]

[74]



[75] [화학식 4]

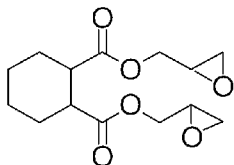
[76]



[77]

[화학식 5]

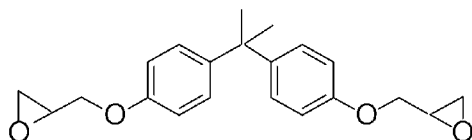
[78]



[79]

[화학식 6]

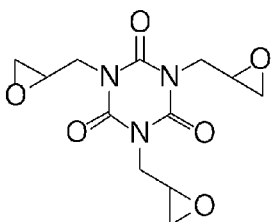
[80]



[81]

[화학식 7]

[82]



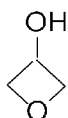
[83]

옥세탄 단량체로는 하기 화학식 8 내지 11로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

[84]

[화학식 8]

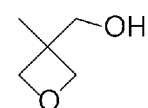
[85]



[86]

[화학식 9]

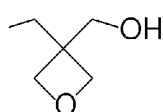
[87]



[88]

[화학식 10]

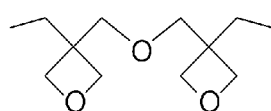
[89]



[90]

[화학식 11]

[91]

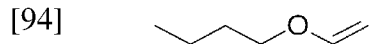


[92]

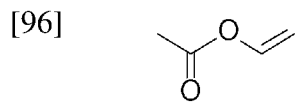
비닐에테르 단량체로는 하기 화학식 12 내지 16으로 표시되는 화합물로

이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

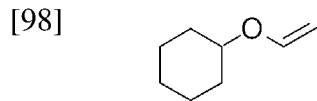
[93] [화학식 12]



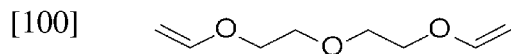
[95] [화학식 13]



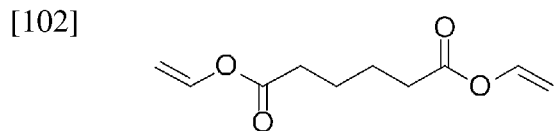
[97] [화학식 14]



[99] [화학식 15]

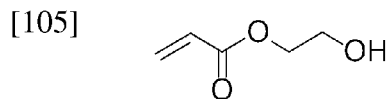


[101] [화학식 16]

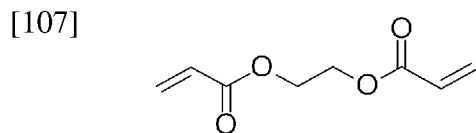


[103] 아크릴레이트 단량체로는 하기 화학식 17 내지 19로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

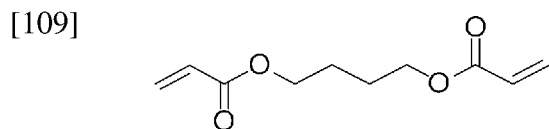
[104] [화학식 17]



[106] [화학식 18]



[108] [화학식 19]



[110]

[111] 광개시제

[112] 광개시제로는 광산발생제 또는 광라디컬발생제를 들 수 있다.

[113] 상기 광개시제는 접착제 조성물 100중량부 대비 0.1 내지 10중량부로 포함될 수 있다. 상기 기준으로 광개시제가 0.1 중량부 미만일 경우에는 경화도 부족에 의한 밀착력 저하로 박리 불량일 수 있고, 10중량부를 초과하는 경우에는 개시제의 분해물 또는 미반응 개시제의 접착계면으로의 이동에 의하여

접착력을 저하시키는 문제를 발생시킬 수 있다.

- [114] 광산발생제로는 방향족 다이아조늄염, 방향족 요오드늄염이나 방향족 설포늄염 등의 오늄염, 철-아렌 착제 등이 사용될 수 있으며, 이들은, 단독으로 또는 2종 이상 조합시켜서 사용해도 된다.
- [115] 방향족 다이아조늄염으로서는, 예를 들어, 벤젠다이아조늄 헥사플루오로안티모네이트, 벤젠다이아조늄 헥사플루오로포스페이트, 벤젠다이아조늄 헥사플루오로보레이트 등을 들 수 있다.
- [116] 방향족 요오드늄염으로서는, 예를 들어, 다이페닐요오드늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 다이페닐요오드늄 헥사플루오로안티모네이트, 다이페닐요오드늄 테트라플루오로보레이트, 다이페닐요오드늄 트리플루오로메틸 벤젠 설포네이트, 다이페닐요오드늄 트리플루오로메틸 설포네이트, 다이페닐요오드늄 비스-(트리플루오로메틸)설포네이트, 다이(4-노닐페닐)요오드늄 헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다.
- [117] 방향족 설포늄염으로서는, 예를 들어, 트라이페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트, 트라이페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 트라이페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 트라이페닐설포늄 트리플루오로메틸 벤젠 설포네이트, 트라이페닐설포늄 트리플루오로메틸 설포네이트, 트라이페닐설포늄 비스-(트리플루오로메틸)설포네이트, 트라이페닐설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이페닐[4-(페닐티오)페닐]설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 4, 4'-비스 [다이페닐설포니오] 다이페닐설파이드 비스헥사플루오로포스페이트, 4, 4'-비스 [다이(β-하이드록시에톡시)페닐설포니오] 다이페닐설파이드 비스헥사플루오로안티모네이트, 4, 4'-비스 [다이(β-하이드록시에톡시)페닐설포니오] 다이페닐설파이드 비스헥사플루오로포스페이트, 7- [다이(p-톨루일)설포니오] -2-아이소프로필티옥산톤 헥사플루오로안티모네이트, 7- [다이(p-톨루일)설포니오] -2-아이소프로필티옥산톤 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-페닐카보닐-4'-다이페닐설포니오-다이페닐설파이드 헥사플루오로포스페이트, 4-(p-tert-부틸페닐카보닐)-4'-다이페닐설포니오-다이페닐설파이드 헥사플루오로안티모네이트, 4-(p-tert-부틸페닐카보닐)-4'-다이(p-톨루일)설포니오-다이페닐설파이드 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이페닐[4-(페닐티오)페닐]설포늄의 인산염 등을 들 수 있다.
- [118] 철-아렌착체로서는, 예를 들어,

자일렌-사이클로펜타다이에닐철(II)헥사플루오로안티모네이트,
 쿠멘-사이클로펜타다이에닐철(II)헥사플루오로포스페이트,
 자일렌-사이클로펜타다이에닐철(II)-트리스(트라이플루오로메틸설포닐)메타나이드 등을 들 수 있다.

- [119] 광라디컬발생제로는 아조계화합물, 아지드계화합물, 디아조계화합물, α -퀴논디아지드계화합물, 유기과산화물, 아세토페논류, 벤조페논류, 비스쿠마린, 비스이미다졸화합물, 티타노센화합물, 유기티올화합물, 할로젠화탄화수소화합물, 트리클로로메틸트리아진화합물 또는 요오도늄염화합물 술포늄염화합물 등의 오염염화합물 등이 사용될 수 있다.

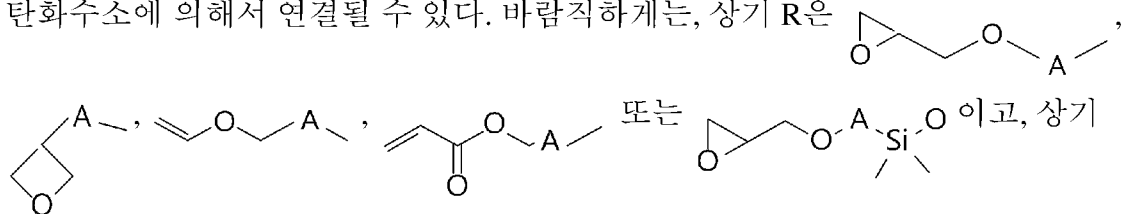
[120]

[121] 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)

- [122] 케이지(cage) 구조의 실세스퀴옥산을 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)이라고 하며, POSS는 경화성 단량체 100중량부 대비 1 내지 20중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 기준으로 POSS가 1중량부 미만이면 강도의 크랙방지 효과가 부족하고, 20중량부를 초과하면 점도가 지나치게 상승하여 코팅불균일에 의한 얼룩이 발생할 수 있으며, 또한 접착층 코팅 시 코팅두께 균일성을 확보하기 곤란하다.

[123] 상기 POSS는 $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ 으로 표현된다.

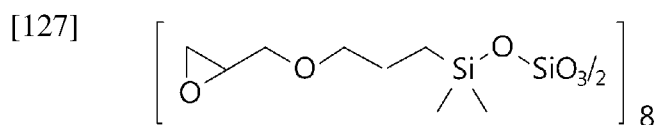
- [124] 상기 R은 비닐, 아크릴, 메타크릴, 알릴, 에폭시, 옥세탄, 티올기 등의 작용기를 가지거나, 상기 작용기를 가지지 않을 수 있으며, 상기 작용기를 가지는 경우, 작용기는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소에 의해서 연결될 수 있다. 바람직하게는, 상기 R은



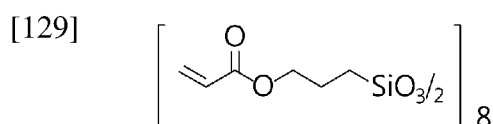
A는 탄소수 2 내지 4의 직쇄알킬이며, 상기 n은 8, 10, 12 또는 16인 것일 수 있다.

- [125] 보다 구체적으로 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산은 하기 화학식 20 또는 21로 표시되는 화합물일 수 있다.

[126] [화학식 20]



[128] [화학식 21]



[130]

- [131] 또한, 상기 접착제 조성물은 목적으로 하는 효과를 저해하지 않는 범위내에서 당 분야에서 일반적으로 사용되는 가소제, 실란 커플링제, 대전 방지제, 미립자 및 레벨링제 등의 첨가제를 사용할 수 있다. 특히 접착제층 형성 조성물의 퍼짐성을 향상시키기 위하여 레벨링제 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [132]
- [133] 본 발명은 편광자; 상기 편광자의 일면 또는 양면에 적층되고, 상기 접착제 조성물을 함유하는 접착제층; 및 상기 접착제층 상에 적층된 편광자 보호필름을 포함하는 편광판을 제공한다.
- [134] 편광자는 연신된 폴리비닐알코올계 필름에 이색성 색소가 흡착 배향된 것이다.
- [135] 편광자를 구성하는 폴리비닐알코올계 수지는 폴리아세트산 비닐계 수지를 비누화함으로써 얻어질 수 있다. 폴리아세트산 비닐계 수지로는 아세트산 비닐의 단독 중합체인 폴리아세트산 비닐 이외에, 아세트산 비닐과 이와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다. 아세트산 비닐과 공중합 가능한 다른 단량체로는 불포화 카르복시산계, 불포화 술폰산계, 올레핀계, 비닐에테르계, 암모늄기를 갖는 아크릴아미드계 단량체 등을 들 수 있다. 또한 폴리비닐알코올계 수지는 변성된 것일 수도 있으며, 예를 들면 알데히드류로 변성된 폴리비닐포르말이나 폴리비닐아세탈 등도 사용할 수 있다. 폴리비닐알코올계 수지의 비누화도는 통상 85 내지 100몰%이며, 바람직하게는 98몰% 이상인 것이 좋다. 또한 폴리비닐알코올계 수지의 중합도는 통상 1,000 내지 10,000이며, 바람직하게는 1,500 내지 5,000인 것이 좋다.
- [136] 이러한 폴리비닐알코올계 수지를 막으로 형성한 것이 편광자의 원반 필름으로서 사용된다. 폴리비닐알코올계 수지의 막 형성 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 원반 필름의 막 두께는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 10 내지 150 μ m일 수 있다.
- [137] 본 발명의 편광자는 수용액 상에서 연속적으로 폴리비닐알코올계 필름을 일축 연신하는 공정, 이색성 색소로 염색하여 흡착시키는 공정, 봉산 수용액으로 처리하는 공정 및 수세, 건조하는 공정을 경유하여 제조된다.
- [138] 폴리비닐알코올계 필름을 일축 연신하는 공정은 염색 전에 수행할 수 있고, 염색과 동시에 수행할 수 있으며, 염색 후에 수행할 수도 있다. 일축 연신을 염색 후에 수행하는 경우에는 봉산 처리 전에 수행할 수 있고, 봉산 처리 중에 수행할 수도 있다. 물론 이들 복수개의 단계로 일축 연신을 수행하는 것도 가능하다. 일축 연신에는 주축이 다른 롤 또는 열 롤을 이용할 수 있다. 또한 일축 연신은 대기 중에서 연신하는 건식 연신일 수도 있고, 용매로 팽윤시킨 상태에서 연신하는 습식 연신일 수도 있다. 연신비는 통상 4 내지 8배이다.
- [139] 연신된 폴리비닐알코올계 필름을 이색성 색소로 염색하는 공정은, 예를 들면 폴리비닐알코올계 필름을 이색성 색소를 함유하는 수용액에 침지하는 방법을 이용할 수 있다. 이색성 색소로는 요오드나 이색성 염료가 이용된다. 또한, 폴리비닐알코올계 필름은 염색 전에 물에 미리 침지하여 팽윤시키는 것이

바람직하다.

- [140] 이색성 색소로서 요오드를 이용하는 경우에는 통상 요오드 및 요오드화칼륨을 함유하는 염색용 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 침지하여 염색하는 방법을 이용할 수 있다. 통상 염색용 수용액에서의 요오드의 함량은 물 100중량부에 대하여 0.01 내지 1중량부이고, 요오드화칼륨의 함량은 물 100중량부에 대하여 0.5 내지 20중량부이다. 염색용 수용액의 온도는 통상 20 내지 40°C이고, 침지시간(염색시간)은 통상 20 내지 1,800초이다.
- [141] 이색성 색소로서 이색성 염료를 이용하는 경우는 통상 수용성 이색성 염료를 포함하는 수용액에 폴리비닐알코올계 수지 필름을 침지하여 염색하는 방법이 채용된다. 이 수용액에 있어서의 2색성 염료의 함유량은, 물 100 중량부당 통상 1×10^{-4} 내지 10 중량부, 바람직하게는 1×10^{-3} 내지 1 중량부이다. 이 수용액은 황산나트륨 등의 무기염을 염색 보조제로서 함유할 수도 있다. 염색에 이용하는 염료 수용액의 온도는 통상 20 내지 80°C이고, 또한 이 수용액에 대한 침지 시간은 통상 10 내지 1,800 초이다.
- [142] 염색된 폴리비닐알코올계 필름을 봉산 처리하는 공정은 봉산 함유 수용액에 침지함으로써 수행할 수 있다. 통상 봉산 함유 수용액에서의 봉산의 함량은 물 100중량부에 대하여 2 내지 15중량부, 바람직하게는 5 내지 12중량부인 것이 좋다. 이색성 색소로서 요오드를 이용한 경우에는 봉산 함유 수용액은 요오드화칼륨을 함유하는 것이 바람직하며, 그 함량은 통상 물 100중량부에 대하여 0.1 내지 15중량부, 바람직하게는 5 내지 12중량부인 것이 좋다. 봉산 함유 수용액의 온도는 통상 50°C 이상, 바람직하게는 50 내지 85°C, 보다 바람직하게는 60 내지 80°C인 것이 좋고, 침지시간은 통상 60 내지 1,200초, 바람직하게는 150 내지 600초, 보다 바람직하게는 200 내지 400초인 것이 좋다.
- [143] 봉산 처리 후 폴리비닐알코올계 필름은 통상 수세 및 건조된다. 수세처리하는 봉산 처리된 폴리비닐알코올계 필름을 물에 침지함으로써 수행할 수 있다. 수세처리의 물의 온도는 통상 5 내지 40°C이고, 침지시간은 통상 1 내지 120초이다. 수세 후 건조함으로써 편광자를 얻을 수 있다. 건조처리는 통상 열풍 건조기나 원적외선 가열기를 이용하여 수행할 수 있다. 건조처리 온도는 통상 30 내지 100°C, 바람직하게는 50 내지 80°C이고, 건조시간은 통상 60 내지 600초, 바람직하게는 120 내지 600초인 것이 좋다.
- [144] 상기한 바와 같이 제조된 편광자의 두께는 5 내지 40 μm 이다.
- [145] 편광자 보호필름은 상기 접착제 조성물과 반응하여 아마이드 결합을 생성할 수 있는 것으로, 더욱 상세하게는 접착제 조성물에 포함된 키토산 수지의 아미노기(-NH₂)와 아마이드 결합을 할 수 있는 에스테르기(-COOR)를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 보호필름으로 트리아세틸셀룰로스 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 등을 포함할 수 있다.
- [146] 편광자 보호필름의 두께는 10 내지 200 μm , 바람직하기로는 10 내지 150 μm 인

것이 좋다. 또한, 편광자의 양면에 편광자 보호필름이 적층되는 경우 동일하거나 상이한 두께를 유지할 수 있다.

- [147] 본 발명의 편광판은 폴리비닐알코올계 편광자 박리 시 접착제층면에서의 180°박리력(박리속도 300mm/min)이 1N 이상을 유지한다. 상기 박리력은 접착력을 확인할 수 있는 수치로 1N 이상이란 것은 내구성 시험 시 접착력이 부족하여 편광자의 수축과 보호필름의 팽창에 의한 박리불량이 발생될 우려가 없다는 것을 의미한다.
- [148] 접착제층의 두께는 통상 0.01 내지 10 μ m 정도, 바람직하게는 0.05 내지 5 μ m, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 μ m이 되도록 하는 것이 바람직하다. 상기 보호필름의 편광자와 접합되지 않는 면에는 하드코트처리, 반사방지처리, 스티킹 방지, 확산 또는 안티글레어를 목적으로 한 처리를 행한 것이어도 좋다.
- [149] 접합방법은 당 분야에서 통상적인 방법일 수 있으며 예를 들면 유연법, 마이어 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 다이 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법 등을 이용하여 편광자 또는 보호필름의 접합면에 접착제 조성물을 도포한 후 이들을 접합하는 방법을 들 수 있다. 유연법은 편광자 또는 보호필름을 대체로 수직방향, 수평방향 또는 이 둘 사이의 경사방향으로 이동시키면서 접합면에 접착제 조성물을 유하하여 도포하는 방법이다. 접착제 조성물을 도포한 후 편광자 또는 보호필름을 낚돌 등에 끼워서 접합시킨다.
- [150] 편광자와 보호필름을 접합한 후에는 건조처리가 수행될 수 있다. 건조처리는 예를 들면 열풍을 분무함으로써 수행되는데, 건조온도는 40 내지 100°C, 바람직하게는 60 내지 100°C의 범위에서 적절하게 선택된다. 건조시간은 20 내지 1,200초 정도일 수 있다. 건조 후에는 상온 또는 그보다 약간 높은 온도, 예를 들면 20 내지 50°C의 온도에서 12 내지 600시간 정도 양생시키는 것이 바람직하다. 건조 후 접착제층의 두께는 통상 0.001 내지 5 μ m이고, 바람직하게는 0.01 μ m 내지 2 μ m, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 μ m 이하인 것이 좋다. 접착제층의 두께가 5 μ m를 초과하는 경우에는 편광판의 외관 불량 문제를 일으키기 쉽다.
- [151] 일면에 편광자 보호필름이 접합된 편광자의 다른 면 상에는 필요에 따라 하드코팅층, 반사방지층, 방현층, 대전방지층 등의 표면처리층이 더 적층될 수 있다. 또한 접착제층에 의해 광학 기능성 필름이 더 적층될 수도 있다.
- [152] 광학 기능성 필름으로는, 예를 들면 기재 표면에 액정성 화합물 또는 이의 고분자 화합물 등이 배향되어 있는 광학보상 필름, 어떠한 종류의 편광광을 투과시키고 그것과 반대되는 성질의 편광광을 반사시키는 반사형 편광 분리 필름, 폴리카보네이트 수지를 포함하는 위상차 필름, 환상 폴리올레핀계 수지를 포함하는 위상차 필름, 표면에 요철 형상을 갖는 방현기능 부가 필름, 표면 반사 방지 처리된 부가 필름, 표면에 반사 기능을 갖는 반사필름, 반사 기능과 투과 기능을 함께 갖는 반투과 반사 필름 등을 들 수 있다.
- [153] 또한, 본 발명은 상기 편광판을 포함하여 액정표시장치를 형성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[154] 이하, 본 발명을 실시예, 비교예 및 실험예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명은 하기 실시예, 비교예 및 실험예에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.

[155]

[156] 실시예 1~4 및 비교예 1~3. 접착제 조성물의 제조

[157] (1) 접착제 조성물 제조

[158] 하기 표 1과 같이 접착제 조성물을 제조하였다 (단위: 중량부, 경화성 단량체 100중량부 기준).

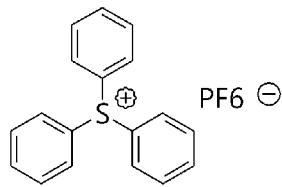
[159] 표 1

[표1]

구분	경화성 단량체		광개시제		POSS
	에폭시화합물	아크릴화합물	광산발생제	광라디컬발생제	
실시예 1	화학식 1(30)/화학식 3(70)	-	화학식 22(5)	-	화학식 20(10)
실시예 2	-	화학식 17(70)/화학식 19(30)	-	화학식 23(3)	화학식 21(10)
실시예 3	화학식 1(30)/화학식 3(70)	-	화학식 22(5)	-	화학식 20(5)
실시예 4	화학식 1(30)/화학식 3(70)	-	화학식 22(5)	-	화학식 21(20)
비교예 1	화학식 1(30)/화학식 3(70)	-	화학식 22(5)	-	-
비교예 2	-	화학식 17(70)/화학식 19(30)	-	화학식 23(3)	-
비교예 3	화학식 2(50)/화학식 4(50)	-	화학식 22(5)	-	-

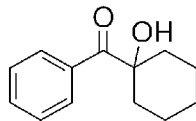
[160] [화학식 22]

[161]



[162] [화학식 23]

[163]



[164]

[165] (2) 편광판의 제작

[166] 두께 80 μm 의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 표면에 코로나 방전 처리를 실시하고, 그의 코로나 방전 처리면에 바 코터를 이용하여 상기 표 1에서 제조한 각각의 접착제액을 경화 후의 막 두께가 약 3 μm 가 되도록 도공하였고, 접착제층에 폴리비닐알코올-요오드계 편광자를 접합하였다. 또한, 방현층을 갖는 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께 43 μm)의 접합면(방현층측과는 반대측의 표면)에 코로나 방전 처리를 실시하고, 그의 코로나 방전 처리면에 상기과 동일한 접착제액을 경화 후의 막 두께가 약 3 μm 가 되도록 바 코터로 도공하였다. 그의 접착제층에 상기에서 제작한 트리아세틸셀룰로오스 필름이 한쪽 면에 접합된 편광자의 편광자층을 접합하여 적층물을 제작하였다. 이 적층물의 방현층을 갖는 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름측으로부터, 벨트 컨베어가 부착된 자외선 조사 장치(램프는 퓨전 UV 시스템사 제조의 "D 밸브"를 사용)를 이용하여 적산 광량이 각각 750 mJ/cm^2 가 되도록 자외선을 조사하여 접착제를 경화시켰다. 이와 같이 하여, 편광자의 양면에 보호막이 접합된 편광판을 제작하였다. 그 후 제조된 편광판에 25 μm 두께의 아크릴접착제를 접합하여, 접착제부착 편광판을 제조하였다.

[167]

[168] 실험예. 균열(와레) 평가

[169] 상기 제작된 접착제부착 편광판을 글라스에 접합하고, -40 내지 80°C 20사이클, 50사이클, 200사이클의 열충격을 가한 뒤, 편광자의 균열을 각각 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[170] 표 2는 20사이클, 50사이클, 200사이클의 열충격을 가한 뒤의 균열을 평가한 것으로, 균열이 확인되지 않은 경우에는 "우수", 균열이 확인되나 3개 이하인 경우에는 "양호", 균열이 4개 이상으로 확인되는 경우에는 "불량"으로 표시하였다.

[171] 표 2

[표2]

구분	20싸이클	50싸이클	200싸이클
실시예 1	우수	우수	양호
실시예 2	우수	우수	양호
실시예 3	우수	양호	양호
실시예 4	우수	우수	우수
비교예 1	불량	불량	불량
비교예 2	불량	불량	불량
비교예 3	양호	불량	불량

[172]

[173] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4는 균열이 확인되지 않거나 확인되더라도 3개 이하였으나, 비교예 1 내지 3은 4개 이상의 균열이 확인되었다.

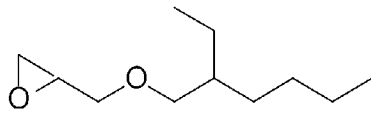
산업상 이용가능성

[174] 본 발명의 편광판용 접착제 조성물을 이용하면, 경화 후 고강도를 확보할 수 있으며, 열충격에 의한 편광자의 균열을 억제할 수 있다.

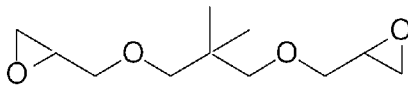
청구범위

- [청구항 1] 경화성 단량체, 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS, polyhedral oligomeric silsesquioxane) 및 광개시제를 포함하는 편광판용 접착제 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 경화성 단량체는 에폭시 단량체, 옥세탄 단량체, 비닐에테르 단량체 또는 아크릴레이트 단량체인 것인, 편광판용 접착제 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 경화성 단량체는 화학식 1 내지 19로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 편광판용 접착제 조성물.

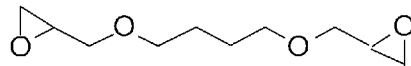
[화학식 1]



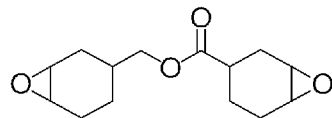
[화학식 2]



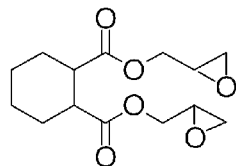
[화학식 3]



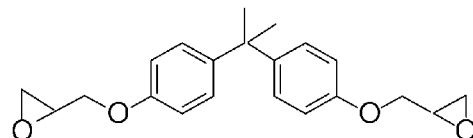
[화학식 4]



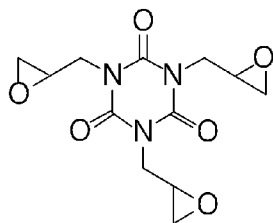
[화학식 5]



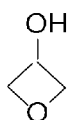
[화학식 6]



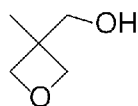
[화학식 7]



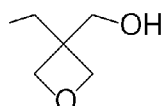
[화학식 8]



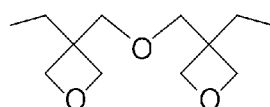
[화학식 9]



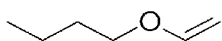
[화학식 10]



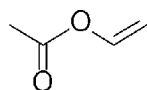
[화학식 11]



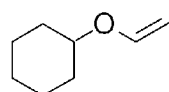
[화학식 12]



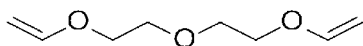
[화학식 13]



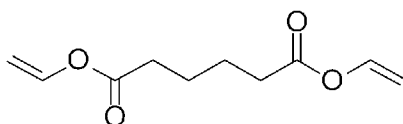
[화학식 14]



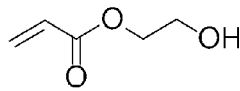
[화학식 15]



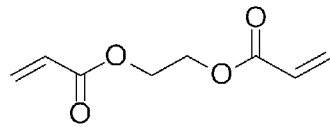
[화학식 16]



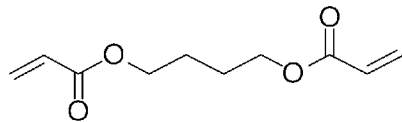
[화학식 17]



[화학식 18]



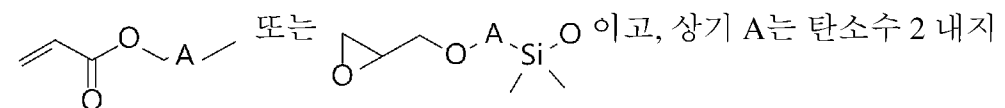
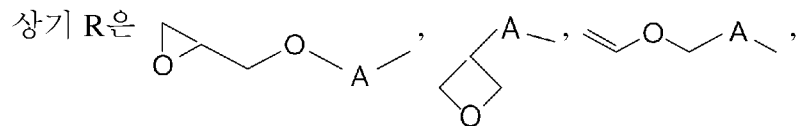
[화학식 19]



[청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 광개시제는 광산발생제 또는 광라디컬발생제인 것인, 편광판용 접착제 조성물.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 광개시제는 방향족 설포늄염 및 방향족 요오드늄염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 편광판용 접착제 조성물.

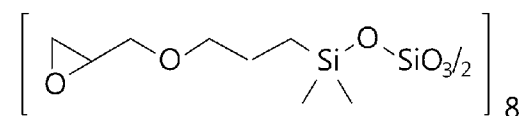
[청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리हे드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산은 $[RSiO_{3/2}]_n$ 으로 표시되는 화합물이며,



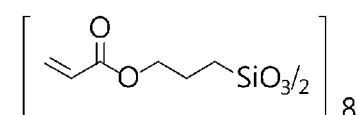
4의 직쇄알킬이며, 상기 n은 8, 10, 12 또는 16인, 편광판용 접착제 조성물.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산은 하기 화학식 20로 표시되는 화합물 및 화학식 21으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 편광판용 접착제 조성물.

[화학식 20]



[화학식 21]



- [청구항 8] 폴리비닐알코올계 편광자;
상기 편광자의 일면 또는 양면에 적층되고, 청구항 1 내지 7 중 어느 한
항의 접착제 조성물을 함유하는 접착제층; 및
상기 접착제층 상에 적층된 편광자 보호필름을 포함하는 편광판.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/004313**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09J 4/00(2006.01)i, C09J 11/06(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 4/00; C09J 183/07; C08F 290/04; C08F 290/06; C09J 9/02; C07F 7/21; G02B 5/30; C07B 61/00; C09J 183/02; C08G 75/04; C08G 77/20; C09J 11/06

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: POSS, silsesquioxane, polyhedral, polyhedron, hardening, acrylate, epoxy, initiator, polyvinyl alcohol, polarizer, polarizing plate, 1,4-butanediol diacrylate, adhesive, crosslinking agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-202128 A (NIPPON STEEL CHEM. CO., LTD.) 13 October 2011 See abstract; paragraphs [0010], [0011], [0026] and [0028]; and claims 1, 2 and 4.	1-7
A		8
A	JP 2907229 B2 (SHOWA DENKO CO., LTD.) 21 June 1999 See abstract; page 3, line 17 - page 6, line 26; and claim 1.	1-8
A	KR 10-2011-0016538 A (EXAX INC.) 18 February 2011 See abstract; paragraphs [0019]-[0023], [0027]-[0029] and [0035]; and claims 1-6 and 8.	1-8
A	JP 5325206 B2 (SHOWA DENKO CO., LTD.) 23 October 2013 See abstract; paragraphs [0076]-[0084], [0111] and [0114]; and claims 1 and 2.	1-8
A	KR 10-2011-0122818 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD. et al.) 11 November 2011 See abstract; paragraphs [0010]-[0018], [0031], [0046]-[0052], [0061], [0091]-[0093], [0098], [0103], [0124] and [0150]; test example 1; and claims 1 and 10.	1-8



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

"I" 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

13 JULY 2015 (13.07.2015)

Date of mailing of the international search report

15 JULY 2015 (15.07.2015)

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

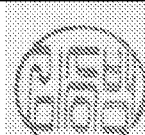
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/004313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-202128 A	13/10/2011	NONE	
JP 2907229 B2	21/06/1999	JP 4178411 A	25/06/1992
KR 10-2011-0016538 A	18/02/2011	NONE	
JP 5325206 B2	23/10/2013	CN 101977919 A	16/02/2011
		CN 101977919 B	23/04/2014
		EP 2270020 A1	05/01/2011
		EP 2270020 A4	18/04/2012
		EP 2270020 B1	19/03/2014
		KR 10-1215736 B1	26/12/2012
		KR 10-2010-0125438 A	30/11/2010
		US 2011-0021788 A1	27/01/2011
		US 8426614 B2	23/04/2013
		WO 2009-119469 A1	01/10/2009
KR 10-2011-0122818 A	11/11/2011	CN 102317822 A	11/01/2012
		WO 2010-095409 A1	26/08/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09J 4/00(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09J 4/00; C09J 183/07; C08F 290/04; C08F 290/06; C09J 9/02; C07F 7/21; G02B 5/30; C07B 61/00; C09J 183/02; C08G 75/04; C08G 77/20; C09J 11/06 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:POSS, 실세스퀴옥산, 폴리हे드럴, 다면체, 경화성, 아크릴레이트, 에폭시, 개시제, 폴리비닐알코올, 편광자, 편광판, 1,4-butadiol diacrylate, 접착제, 가교제		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2011-202128 A (NIPPON STEEL CHEM CO., LTD.) 2011.10.13 요약; 단락 [0010], [0011], [0026] 및 [0028]; 및 청구항 1, 2 및 4 참조.	1-7
A		8
A	JP 2907229 B2 (SHOWA DENKO CO., LTD) 1999.06.21 요약; 페이지 3, 라인 17 - 페이지 6, 라인 26; 및 청구항 1 참조.	1-8
A	KR 10-2011-0016538 A (주식회사 이그엑스) 2011.02.18 요약; 단락 [0019]-[0023], [0027]-[0029] 및 [0035]; 및 청구항 1-6 및 8 참조.	1-8
A	JP 5325206 B2 (SHOWA DENKO CO., LTD) 2013.10.23 요약; 단락 [0076]-[0084], [0111] 및 [0114]; 및 청구항 1 및 2 참조.	1-8
A	KR 10-2011-0122818 A (신닛테츠가가쿠 가부시카이가샤 등) 2011.11.11 요약; 단락 [0010]-[0018], [0031], [0046]-[0052], [0061], [0091]-[0093], [0098], [0103], [0124] 및 [0150]; 시험예 1; 및 청구항 1 및 10 참조.	1-8
☐ 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 신구성 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 2015년 07월 13일 (13.07.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 07월 15일 (15.07.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김승범 전화번호 +82-42-481-3371 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/004313

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-202128 A	2011/10/13	없음	
JP 2907229 B2	1999/06/21	JP 4178411 A	1992/06/25
KR 10-2011-0016538 A	2011/02/18	없음	
JP 5325206 B2	2013/10/23	CN 101977919 A	2011/02/16
		CN 101977919 B	2014/04/23
		EP 2270020 A1	2011/01/05
		EP 2270020 A4	2012/04/18
		EP 2270020 B1	2014/03/19
		KR 10-1215736 B1	2012/12/26
		KR 10-2010-0125438 A	2010/11/30
		US 2011-0021788 A1	2011/01/27
		US 8426614 B2	2013/04/23
		WO 2009-119469 A1	2009/10/01
KR 10-2011-0122818 A	2011/11/11	CN 102317822 A	2012/01/11
		WO 2010-095409 A1	2010/08/26