

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 12월 18일 (18.12.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/200204 A1

- (51) 국제특허분류:
G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004657
- (22) 국제출원일: 2014년 5월 26일 (26.05.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0067641 2013년 6월 13일 (13.06.2013) KR
10-2014-0057523 2014년 5월 14일 (14.05.2014) KR
- (71) 출원인: 동우화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 570-977 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동), Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자: 조천희 (JO, Cheon Hee); 451-783 경기도 평택시 포승읍 여술로 44 번길 17 (모아미래도 2 단지아파트 201-501), Gyeonggi-do (KR). 박동필 (PARK, Dong Pil); 406-840 인천시 연수구 컨벤시아대로 80 (송도동, 현대 힐스테이트아파트 1703 호), Incheon (KR). 윤호동 (YOON, Ho Dong); 451-813 경기도 평택시 현덕면 포승남로 146 (동우화인켐기숙사 신관 434 호), 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, 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, 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, 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).

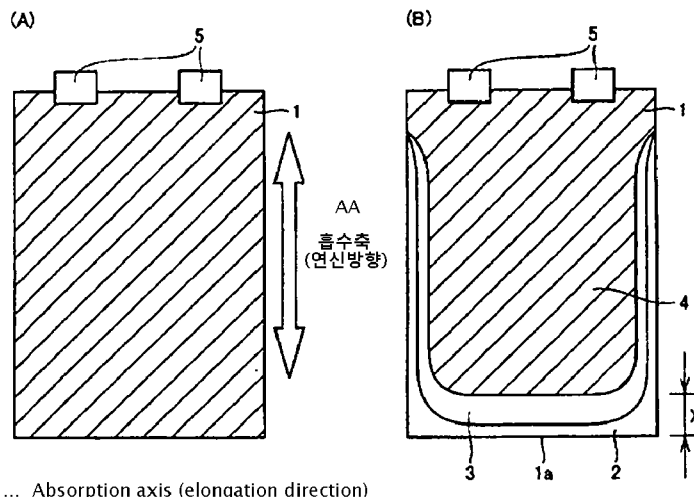
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLARIZING PLATE AND IMAGE DISPLAY DEVICE HAVING SAME

(54) 발명의 명칭: 편광판 및 이를 구비한 화상표시장치



AA ... Absorption axis (elongation direction)

(57) Abstract: The present invention relates to a polarizing plate and an image display device having the polarizing plate, and the polarizing plate comprises a polarizer satisfying a specific mathematical formula, a protective film adhered on at least one surface of the polarizer by using an adhesive composition including polyallylamine-based resin and a cross-linking agent, thereby maintaining a high degree of cross-linking, inhibiting problems such as cracks or fractures, and providing excellent durability and dimensional stability in high temperatures.

(57) 요약서: 본 발명은 편광판에 관한 것으로 특정 수화식을 만족하는 편광판 및 상기 편광판의 적어도 일면에 폴리알릴 아민계 수지 및 가교제를 포함하는 접착제 조성물을 사용하여 접착된 보호필름을 구비함으로써 높은 가교도를 유지하면서, 크랙, 파단 등의 문제를 억제할 수 있고, 고온에 대한 내구성 및 치수 안정성이 우수한 편광판 및 이러한 편광판을 구비하는 화상표시 장치에 관한 것이다.



WO 2014/200204 A1



-
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 편광판 및 이를 구비한 화상표시장치

기술분야

- [1] 본 발명은 편광판 및 이를 구비한 화상표시장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제조공정에 특징이 있는 편광자, 접착제층 및 보호필름을 구비한 편광판과 이를 구비하는 화상표시장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 액정표시장치(LCD), 전계발광(EL) 표시장치, 플라즈마 표시장치(PDP), 전계방출 표시장치(FED), OLED 등과 같은 각종 화상표시장치에 사용되고 있는 편광판은 일반적으로 폴리비닐알콜계(polyvinyl alcohol, PVA) 필름에 요오드계 화합물 또는 이색성 편광물질이 흡착 배향된 편광자를 포함하며, 편광자의 한 면에는 편광자 보호필름이 순서대로 적층되어 있으며, 편광자의 다른 한 면에는 편광자 보호필름, 액정셀과 접합되는 접착제층과 이형필름이 순서대로 적층된 다층 구조를 갖는다.
- [3] 이러한 구조의 편광판을 구성하는 편광자는 PVA계 필름을 팽윤, 염색, 연신, 가교, 수세 및 건조하는 복잡한 공정을 통하여 제조되는데, 이러한 복잡한 공정 또는 핸들링 과정 중에 응력이 발생하게 되고 연신된 편광자의 경우 그 연신 방향(MD 방향)과 평행한 방향으로 크랙(crack)이 쉽게 유발된다. 뿐만 아니라, 편광판은 반복적인 고온 및 저온환경 하에서 수축과 팽창이 반복적으로 이루어지게 되어 응력이 발생하고, 이로 인해 크랙이 쉽게 유발된다.
- [4] 특히, 최근에는 각종 화상표시장치가 점차 대형화되고 있으며, 이에 따라 사용되는 편광자 및 편광판도 대형화되고 있다. 따라서, 공정시 핸들링 과정에서 취급이 더욱 불리해지고, 사용 중 반복적인 고온 및 저온 환경 하에서 발생하는 변형량은 더욱 증가하게 되어 내구성이 우수한 편광판이 요구되고 있다.
- [5] 높은 가교도를 갖는 편광자를 구비하는 편광판은 내구성이 우수하여 전술한 여러 환경에서도 크랙, 파단 등의 변형이 일어나지 않고 사용될 수 있다. 하지만, 이러한 편광자는 높은 가교도로 인하여 통상적으로 사용되는 보호필름과 접착력이 저하되어 쉽게 박리가 일어나는 문제점이 있다.
- [6] 보호필름과 편광자는 접착제에 의해 접합되며, 따라서 편광자와 보호필름의 종류에 따라 적합한 표면처리 공정을 수행하거나 접착제를 선별하여 적용해야 하는 요구가 있으며, 한국등록특허 제0888572호는 아세토아세틸기를 함유하는 폴리비닐알코올계 수지와 가교제를 함유하는 편광판용 수계접착제가 개시되어 있지만 높은 가교도를 갖는 편광자를 사용하는 경우에 보호필름과의 접착력이 저하되는 문제를 해결하지는 못하고 있다.
- [7]
- [8] [선행기술문헌]

- [9] [특허문헌]
 [10] (특허문헌 1) 한국등록특허 제0888572호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 높은 가교도를 가진 편광자에도 접착성이 뛰어난 접착제 조성물로 형성된 접착제층을 포함하는 편광판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
 [12] 또한, 본 발명은 상기 편광판을 적층한 액정표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

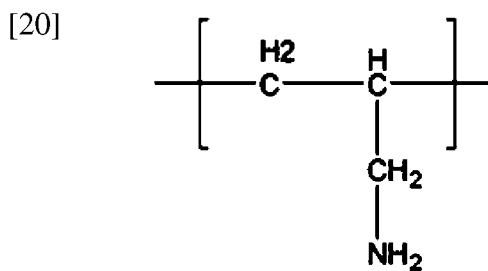
- [13] 1. 하기 수학적 식 1을 만족하는 편광자 및 상기 편광자의 적어도 일면에 폴리알릴아민계 수지 및 가교제를 포함하는 접착제 조성물을 사용하여 접착된 보호필름을 구비하는 편광판:

- [14] [수학적 식 1]

- [15] $1.05 \leq (\text{베타 전이온도의 변화율 비} / \text{알파 전이온도의 변화율 비}) \leq 1.32$
 [16] 2. 위 1에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 알릴아민 단일중합체 수지, 알릴아민/디메틸알릴아민 공중합체 수지 및 다이알릴/다이메틸암모늄클로라이드/아크릴아마이드 공중합체 수지로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종인 편광판.

- [17]
 [18] 3. 위 1에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 편광판:

- [19] [화학식 1]



- [21] 4. 위 1에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 중량평균 분자량이 1,000 내지 70,000인 편광판.
 [22] 5. 위 1에 있어서, 상기 가교제는 이소시아네이트계, 에폭시계, 과산화물계, 금속킬레이트계, 옥사졸란계, 멜라민계, 글리옥실산염계 및 아지리딘계로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종인 편광판.
 [23] 6. 위 1에 있어서, 상기 가교제는 폴리알릴아민계 수지(고형분 함량 기준) 100중량부에 대하여 3 내지 25중량부를 포함하는 편광판.
 [24] 7. 위 1에 있어서, 상기 보호필름은 아크릴계 수지필름, 셀룰로오스계 수지필름, 폴리올레핀계 수지필름 및 폴리에스테르계 수지필름으로 이루어진 군에서

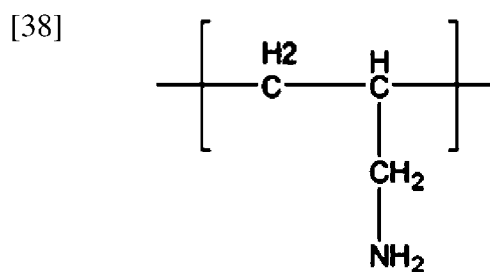
선택된 적어도 1종인 편광판.

- [25] 8. 위 1에 있어서, 상기 편광자 박리 시 상기 접착제 조성물로 형성된 접착층면에서의 180°박리력(박리속도 300mm/min)이 0.6N 이상인 편광판.
- [26] 9. 팽윤 단계, 염색 단계, 가교 단계, 연신 단계, 제1 열처리 단계 및 상기 제1 열처리 단계보다 고온에서 수행되는 제2 열처리 단계를 포함하여 편광자 형성용 필름으로부터 편광자를 제조하는 단계;
- [27] 상기 편광자의 적어도 일면에 폴리알릴아민계 수지 및 가교제를 포함하는 접착제 조성물을 도포하는 단계; 및
- [28] 상기 접착제층 상에 보호필름을 접합하는 단계;
- [29] 를 포함하는 편광판의 제조방법.
- [30] 10. 위 9에 있어서, 상기 제1 열처리 단계는 20 내지 90°C 및 상기 제 2 열처리 단계는 60 내지 140°C의 온도로 수행되는 편광판의 제조방법.
- [31] 11. 위 9에 있어서, 상기 제1 열처리 단계에서 편광자의 수분율이 6%이하가 되면 제2 열처리 단계를 수행하는 편광판의 제조방법.
- [32] 12. 위 9에 있어서, 상기 제2 열처리 단계 후 하기 수학적 1을 만족하는 편광판의 제조방법:

[33] [수학적 1]

- [34] $1.05 \leq (\text{베타 전이온도의 변화율 비} / \text{알파 전이온도의 변화율 비}) \leq 1.32$
- [35] 13. 위 9에 있어서, 상기 편광자 형성용 필름은 폴리비닐알코올 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 필름, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름 또는 셀룰로오스 필름인 편광판의 제조방법.
- [36] 14. 위 9에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 편광판의 제조방법:

[37] [화학식 1]



- [39] 15. 위 1 내지 8 중 어느 한 항의 편광판을 구비하는 화상 표시 장치.

발명의 효과

- [40] 본 발명의 편광판은 높은 가교도를 유지하며, 크랙, 파단 등의 문제를 억제할 수 있고, 고온에 대한 내구성 및 치수 안정성이 우수한 편광자를 구비한다.
- [41] 본 발명의 편광판은 높은 가교도를 가진 편광자에도 접착성이 뛰어난 접착제층을 구비한다.
- [42] 본 발명의 편광판은 보호필름의 종류 및 표면 처리 유/무에 관계없이 우수한

접착성을 가지는 접착제층을 구비한다.

- [43] 또한, 본 발명의 접착제층은 종래와 동등 이상의 광학특성은 유지하면서 접착력이 우수할 뿐만 아니라 고온, 다습한 조건하에서 편광자 및 보호필름과 접착력 및 내수성이 우수하여 내구 신뢰성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [44] 도 1은 편광판의 내수성 시험방법을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [45] 본 발명은 수학식 1을 만족하는 편광자 및 상기 편광자의 적어도 일면에 폴리알릴아민계 수지 및 가교제를 포함하는 접착제 조성물을 사용하여 접착된 보호필름을 구비함으로써, 높은 가교도를 가지는 편광자 및 높은 가교도를 가진 편광자에도 접착성이 뛰어난 접착제층을 구비하는 편광판에 관한 것이다.

- [46] 이하 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.

[47]

[48] <편광자>

- [49] 본 발명의 편광판에 포함되는 편광자는 높은 가교도를 가지는 것으로서, 크랙, 파단 등의 문제를 억제할 수 있고, 고온에 대한 내구성 및 치수 안정성이 우수하여 다양한 환경에서도 변형 없이 적용 가능하다.

- [50] 본 발명에 따른 편광자의 높은 가교도는 하기 수학식 1과 같은 파라미터로 정의될 수 있다.

[51] [수학식 1]

- [52] $1.05 \leq (\text{베타 전이온도의 변화율 비} / \text{알파 전이온도의 변화율 비}) \leq 1.32$

- [53] 상기 수학식 1에서, 알파 전이온도는 PVA 결정 영역에서 나타나는 전이온도를 의미하며, 베타 전이온도는 PVA의 비결정 영역에서 나타나는 전이온도를 의미한다. 편광자가 상기 수학식 1을 만족하는 경우, 높은 가교도를 가지며 고온에 대한 내구성 및 치수 안정성이 우수하다.

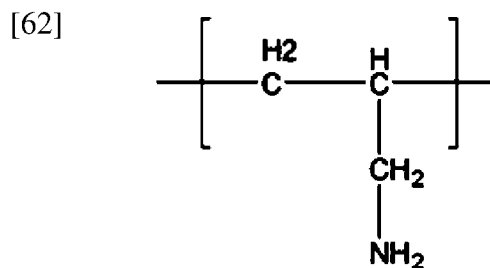
- [54] 본 발명의 다른 구현 예에 있어서, 일면에 편광자 보호필름이 접합된 편광자의 다른 면 상에는 필요에 따라 하드코팅층, 반사방지층, 방현층, 대전방지층 등의 표면처리층이 더 적층될 수 있다. 또한 접착제층에 의해 광학 기능성 필름이 더 적층될 수도 있다. 광학 기능성 필름으로는, 예를 들면 기재 표면에 액정성 화합물 또는 이의 고분자 화합물 등이 배향되어 있는 광학보상 필름, 어떠한 종류의 편광광을 투과시키고 그것과 반대되는 성질의 편광광을 반사시키는 반사형 편광분리 필름, 폴리카보네이트 수지를 포함하는 위상차 필름, 환상 폴리에테렌계 수지를 포함하는 위상차 필름, 표면에 요철 형상을 갖는 방현기능 부가 필름, 표면 반사 방지 처리된 부가 필름, 표면에 반사 기능을 갖는 반사 필름, 반사 기능과 투과 기능을 함께 갖는 반투과 반사 필름 등을 들 수 있다.

[55]

[56] <접착제 조성물>

- [57] 본 발명에 따른 접착제 조성물은 폴리알릴아민계 수지 및 가교제를 포함함으로써, 전술한 본 발명에 따른 높은 가교도의 편광자와 보호필름을 접합하는 데 사용되어 높은 가교도를 갖는 편광자에도 우수한 접착력을 제공하여 보호필름으로부터 박리를 방지할 수 있다.
- [58] 폴리알릴아민계 수지는 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 수지로 분류할 수 있으며, 보호필름과의 접착력을 고려하면 1차 아민 수지인 것이 바람직하다. 또한, 1차 아민 수지로서 단일중합체 또는 공중합체가 사용될 수 있다.
- [59] 본 발명에 따른 폴리알릴아민계 수지의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 알릴아민 단일 중합체 수지, 알릴아민/다이메틸알릴아민 공중합체 수지, 다이알릴/다이메틸암모늄클로라이드/아크릴아마이드 공중합체 수지 등을 들 수 있으며, 이들은 단일 또는 2종이상 혼합하여 사용할 수 있다. 접착력 및 내구성 등의 물성을 고려하면 폴리알릴아민 단일중합체인 것이 바람직하다.
- [60] 상기 폴리알릴아민계 수지의 구체적인 예를 들면, 화학식 1의 반복단위를 갖는 수지일 수 있다.

[61] [화학식 1]



- [63] 또한, 폴리알릴아민계 수지는 편광자와 보호필름 간의 높은 젖음성(wettability)을 발현하기 위해서 유기용매를 첨가할 수 있다. 유기용매의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 에탄올, 이소프로판올, n-뷰탄올 등의 유기용매 등이 바람직하다.
- [64] 본 발명에 따른 폴리알릴아민계 수지로 시판되는 것으로는, 니토보사의 PAA-01, PAA-15C, PAA-H-10C, PAA-01C, PAA-HCl-10S 등이 있다.
- [65] 본 발명에 따른 폴리알릴아민계 수지의 중량평균분자량은 특별히 한정되지는 않지만, 편광자와 보호필름간의 높은 접착성을 발현시키기 위해서 1,000 내지 70,000인 것이 바람직하다. 상기 중량평균분자량이 1,000 미만이면 목적으로 하는 접착성을 얻기 어려우며, 70,000을 초과하는 경우에는 편광자와 보호필름의 접합공정 시 기포가 혼입될 수 있는 문제가 있다.
- [66] 본 발명에 따른 가교제는 폴리알릴아민계 수지와 편광자 및 보호필름과의 밀착성 및 내구성 향상과 고온에서의 신뢰성 및 접착제의 형상을 유지시키는 역할을 한다.
- [67] 가교제는 이소시아네이트계, 에폭시계, 과산화물계, 금속킬레이트계, 옥사졸린계, 펠라민계, 글리옥실산염계, 아지리딘계 등이 사용될 수 있으며, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이 중 접착성 및 내구성 향상 면에서

유리한 글리옥실산염이 바람직하다.

[68] 본 발명은 하기에서 바람직한 가교제 성분인 글리옥실산염 가교제에 대하여 구체적으로 기술하고 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[69] 글리옥실산염은 글리옥실산의 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염 등이 사용될 수 있다. 상기 글리옥실산의 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염은 거의 동일한 효과를 얻을 수 있는 바, 이의 사용에 특별히 제약은 없다. 이는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이 모두 전기 음성도 낮고, 상기 금속 또는 토금속의 카르복실산염은 화학적 성질이 유사하기 때문이라 예측된다. 또한, 가교제로서 작용하는 부분은 글리옥실산염의 알데히드기이므로 상기 금속 또는 토금속은 동일한 효과를 나타낼 것이라 예측된다.

[70] 상기 글리옥실산염은 글리옥실산리튬, 글리옥실산나트륨, 글리옥실산칼륨 등의 알칼리 금속염, 글리옥실산마그네슘, 글리옥실산칼슘, 글리옥실산스트론튬, 글리옥실산바륨 등의 알칼리 토금속염이 사용될 수 있다. 그 중 물에 대한 용해성을 고려하면 알칼리 금속염이 바람직하고, 특히 글리옥실산나트륨이 보다 바람직하다.

[71] 이러한 가교제는 폴리알릴아민계 수지(고형분 함량 기준) 100중량부에 대하여 3 내지 25중량부, 바람직하기로는 5 내지 20중량부 함유한다. 상기 함유량이 3중량부 미만인 경우에는 편광판의 내수성이 충분히 발현되기 어렵다. 또한, 함유량이 25중량부를 초과하는 경우에는 편광판의 광학 특성(투과도, 편광도)이 저하되는 문제가 있다.

[72] 또한, 상기 접착제 조성물은 목적으로 하는 효과를 저해하지 않는 범위내에서 당 분야에서 일반적으로 사용되는 가소제, 실란 커플링제, 대전 방지제, 미립자, 알코올 및 레벨링제, 염기성 물질 등의 첨가제를 사용할 수 있다. 특히 접착제층 형성 조성물의 퍼짐성을 향상시키기 위하여 알코올, 레벨링제 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[73] 상기 접착제 조성물은 피착제인 편광자 또는 보호필름의 표면에 균일한 접착제층을 형성하기 위해 액형인 것이 바람직하다. 이러한 액형의 접착제는 각종 용제의 용액형 또는 분산액형을 사용할 수 있으며, 기체의 도공성면을 고려하면 용액형이 바람직하고, 안정성면을 고려하면 물을 용매로한 용액형 또는 분산액형이 적합하다.

[74] 또한, 건조 공정의 단축을 목적으로 접착제 용액 중에 물과 용이하게 혼화하고 물보다도 비점이 낮은 알코올계 용제를 배합한 물/알코올 혼합 용제를 이용할 수도 있다. 알코올계 용제의 비점은 비점이 100°C 이하, 특히 80°C 이하, 또는 70°C 이하인 것이 바람직하다.

[75] 접착제 조성물이 도포되는 두께(건조 전)는 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. 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 $5\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 편광판의 외관 불량 문제를 일으키기 쉽다.

- [76] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 접착제 조성물로 형성된 접착층은 편광자와 보호필름 사이에서 우수한 박리력을 갖는다. 예를 들면, 편광자 박리 시 접착층면에서의 180° 박리력(박리속도 300mm/min)이 0.6N 이상인 편광판, 바람직하게는 1N 이상 일 수 있다. 박리력이 0.6N 미만인 경우에는 편광판 취급시 보호필름과 편광자 사이가 박리되는 문제점이 있다. 박리력은 클수록 바람직하므로, 박리력의 상한은 특별히 제한하지 않는다.

[77]

[78] <보호필름>

- [79] 본 발명의 보호필름은 투명성, 기계적 강도, 열안정성, 수분차폐성, 등방성이 우수한 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아크릴계 수지필름, 셀룰로오스계 수지필름, 폴리올레핀계 수지필름 또는 폴리에스테르계 수지필름 등이 사용될 수 있다.

- [80] 예컨대, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸(메타)아크릴레이트 등의 아크릴계 수지; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지; 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 시클로계 또는 노르보넨 구조를 갖는 폴리올레핀계, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지; 등을 포함하는 보호필름을 들 수 있다.

- [81] 편광자 보호필름의 두께는 10 내지 $200\mu\text{m}$, 바람직하기로는 10 내지 $150\mu\text{m}$ 인 것이 좋다. 또한, 편광자의 양면에 편광자 보호필름이 적층되는 경우 동일하거나 상이한 두께를 유지할 수 있다.

- [82] 이와 같은 본 발명의 편광판은 높은 가교도를 갖는 편광자를 구비하면서도 전술한 접착제 조성물을 사용하여 상기 편광자가 보호필름과 우수한 접착력으로 접합될 수 있다.

[83]

- [84] 한편, 본 발명은 전술한 편광판의 제조방법을 제공한다. 이하에서는 본 발명의 편광판의 제조방법의 일 구현예를 보다 상세하게 설명하도록 한다.

- [85] 편광자 형성용 필름을 팽윤, 염색, 가교, 연신 및 열처리하여 편광자를 제조한다. 열처리 단계를 제외한 각 공정의 반복 횟수, 공정 조건 등은 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 한 특별히 한정되지 않으며, 연신 단계는 독립적인 단계로 수행되거나, 팽윤, 염색 및 가교 단계 중 하나 이상의 단계와 동시에 수행될 수도 있다.

- [86] 연신 방법은 대표적으로 건식 연신, 습식 연신, 또는 상기 두 종류의 연신 방법을 혼합한 하이브리드 연신 등을 들 수 있는데, 이하에서는 습식 연신을 일례로 하여 본 발명의 편광자의 제조방법을 설명하나, 이에 제한되는 것은

아니다. 상기 단계들 중에서 열처리 단계를 제외한 나머지 단계는 항온 수조(bath) 내에 편광자 형성용 필름을 침지한 상태에서 수행된다.

- [87] 편광자 형성용 필름은 이색성 물질, 즉 요오드 등에 의해 염색 가능한 필름이라면 그 종류가 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 폴리비닐알코올 필름, 부분적으로 검화된 폴리비닐알코올 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 필름, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름, 셀룰로오스 필름 등이 있고, 이들 중에서 면내에서 편광도의 면내의 균일성과 더불어 요오드에 대한 염색 친화성 면에서 폴리비닐알코올계 필름이 바람직하다.

[88]

[89] <팽윤 단계>

- [90] 팽윤 단계는 미연신된 편광자 형성용 필름을 염색하기 이전에 팽윤용 수용액으로 채워진 팽윤조에 침지하여, 편광자 형성용 필름의 표면 상에 퇴적된 먼지나 블로킹 방지제와 같은 불순물을 제거하고 편광자 형성용 필름을 팽윤시켜 연신 효율을 향상시키고 염색 불균일성도 방지하여 편광자의 물성을 향상시키기 위한 단계이다.

- [91] 팽윤용 수용액으로는 통상 물(순수, 탈이온수)을 단독으로 사용할 수 있으며, 여기에 소량의 글리세린 또는 요오드화칼륨을 첨가하는 경우 고분자 필름의 팽윤과 함께 가공성도 향상시킬 수 있다.

- [92] 글리세린 및 요오드화칼륨의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 팽윤용 수용액 총 중량 중 각각 5중량% 이하, 10중량% 이하일 수 있다.

- [93] 팽윤조의 온도는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 0 내지 45°C일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 40°C일 수 있다. 팽윤조의 온도가 상기 범위 내인 경우, 이후에 연신 및 염색 효율이 우수하며, 과도한 팽윤에 의한 필름의 팽창을 방지할 수 있다.

[94]

[95] <염색 단계>

- [96] 염색 단계는 편광자 형성용 필름을 이색성 물질, 예를 들어 요오드를 포함하는 염색용 수용액으로 채워진 염색조에 침지시켜 편광자 형성용 필름에 요오드를 흡착시키는 단계이다.

- [97] 염색용 수용액은 물, 수용성 유기용매 또는 이들의 혼합용매와 요오드를 포함할 수 있다. 요오드의 함량은 염색용 수용액 총 중량 중 0.4 내지 400mmol/L일 수 있고, 바람직하게는 0.8 내지 275mmol/L, 보다 바람직하게는 1 내지 200mmol/L일 수 있다.

- [98] 염색용 수용액은 염색 효율 개선을 위해 용해보조제로서 요오드화물을 더 포함할 수 있다.

- [99] 요오드화물의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 요오드화칼륨, 요오드화리튬, 요오드화나트륨, 요오드화아연, 요오드화알루미늄, 요오드화납,

요오드화구리, 요오드화바륨, 요오드화칼슘, 요오드화주석, 요오드화티타늄 등을 들 수 있으며, 물에 대한 용해도가 크다는 점에서 요오드화칼륨이 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[100] 요오드화물의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 염색용 수용액 총 중량 중 0.01 내지 10중량%일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%일 수 있다.

[101] 염색조의 온도는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 5 내지 42°C일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 38°C일 수 있다.

[102] 염색조에 편광자 형성용 필름을 침지하는 시간은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 0.5 내지 20분일 수 있고, 바람직하게는 2 내지 10분일 수 있다.

[103]

[104] <가교 단계>

[105] 가교 단계는 물리적으로 흡착되어 있는 요오드 분자에 의한 염색성이 외부 환경에 의해 저하되지 않도록 염색된 편광자 형성용 필름을 가교용 수용액에 침지시켜 흡착된 요오드 분자를 고정시키는 단계이다. 이색성 염료는 내습 환경에서 용출되는 경우가 많지는 않으나, 요오드는 가교반응이 불안정한 경우 환경에 따라 요오드 분자가 용해 또는 승화되는 경우가 많아, 충분한 가교반응이 요구된다.

[106] 가교용 수용액은 용매인 물과 붕산, 붕산나트륨 등의 붕소 화합물을 포함하며, 물과 함께 상호 용해 가능한 유기용매를 더 포함할 수 있다.

[107] 붕소 화합물의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 가교용 수용액 총 중량 중 1 내지 10중량%일 수 있고, 바람직하게는 2 내지 6중량%일 수 있다. 붕소 화합물의 함량이 1중량% 미만인 경우 붕소 화합물의 가교 효과가 감소하여 강직성을 부여하기 어려울 수 있고, 10중량% 초과인 경우 무기계 가교제의 가교 반응이 과다하게 활성화되어 유기계 가교제의 가교 반응이 효과적으로 진행되기 어려울 수 있다.

[108] 가교용 수용액은 편광자 면내에서의 편광도의 균일성을 얻기 위하여 소량의 요오드화물을 더 포함할 수 있다.

[109] 요오드화물은 염색 단계에서 사용된 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[110] 요오드화물의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 가교용 수용액 총 중량 중 0.05 내지 15중량%일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 11중량%일 수 있다.

[111] 붕소 화합물과 요오드화물의 중량비는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 1:0.1-3.5일 수 있고, 바람직하게는 1:0.5-2.5일 수 있다.

[112] 가교용 수용액은 제조되는 편광자의 색상 내구성 개선을 위해 알칼리금속 염화물을 더 포함할 수 있다.

[113] 알칼리금속 염화물은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨 등을 들 수 있다.

- [114] 알칼리금속 염화물의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 요오드화물 1몰에 대하여 0.22 내지 4.5몰비, 바람직하게는 0.3 내지 3.0몰비로 포함될 수 있다. 알칼리금속 염화물의 함량이 상기 범위 내인 경우 색상 내구성 개선 효과가 극대화될 수 있다.
- [115] 가교조의 온도는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 20 내지 70°C일 수 있고, 바람직하게는 40 내지 60°C 일 수 있다.
- [116] 가교조에 편광자 형성용 필름을 침지하는 시간은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 1초 내지 15분일 수 있으며, 바람직하게는 5초 내지 10분일 수 있다.
- [117]
- [118] <연신 단계>
- [119] 연신 단계의 순서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 염색 단계 이전, 이후 또는 가교 단계 이후에 수행될 수 있으며, 팽윤 단계, 염색 단계 및 가교 단계로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단계와 동시에 수행될 수도 있다.
- [120] 연신이 팽윤 단계와 함께 수행되는 경우, 연신비가 1.02 내지 3.5배가 되도록 수행될 수 있다.
- [121] 연신이 염색 단계와 함께 수행되는 경우, 누적 연신비가 1.1 내지 5.0배가 되도록 수행될 수 있다.
- [122] 연신이 가교 단계와 함께 수행되는 경우, 총 누적 연신비가 3.0 내지 10.0배가 되도록 수행될 수 있다.
- [123]
- [124] <수세 단계>
- [125] 필요에 따라 본 발명의 편광자의 제조 방법은 가교 단계 이후에 수세 단계를 더 포함할 수 있다.
- [126] 수세 단계는 가교와 연신이 완료된 편광자 형성용 필름을 수세용 수용액으로 채워진 수세조에 침지시켜 이전 단계들에서 편광자 형성용 필름에 부착된 불산과 같은 불필요한 잔류물을 제거하는 단계이다.
- [127] 수세용 수용액은 물(탈이온수)일 수 있으며, 여기에 요오드화물이 더 첨가될 수도 있다. 요오드화물로는 염색 단계에서 사용된 것과 동일한 것을 사용할 수 있으며, 이들 중에서 요오드화나트륨 또는 요오드화칼륨을 사용하는 것이 바람직하다. 요오드화물의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 수세용 수용액 총 중량 중 0.1 내지 10중량부일 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 8중량부일 수 있다.
- [128] 수세조의 온도는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 5 내지 60°C일 수 있고, 바람직하게는 8 내지 40°C일 수 있다.
- [129] 수세 단계는 생략 가능하며, 염색 단계, 가교 단계 또는 연신 단계와 같은 이전 단계들이 완료될 때마다 수행될 수도 있다. 또한, 1회 이상 반복될 수도 있으며, 그 반복 횟수는 특별히 제한되지 않는다.
- [130]

[131] <열처리 단계>

[132] 본 발명에 따른 열처리 단계는 수세된 폴리비닐알코올계 필름을 건조시키고, 열처리에 의한 네크인으로 염착된 요오드 분자의 배향을 보다 향상시켜 광학특성을 우수하게 하고 편광자의 2차 가교를 진행시켜 가교도를 더욱 증가시킨 편광자를 얻는 단계이다.

[133] 열처리 방법으로는 에어, 가열, 원적외선, 마이크로파, 열풍 등의 방법을 이용할 수 있으며, 최근에는 필름 내에 있는 물만을 활성화시켜 건조시키는 마이크로파 처리가 새롭게 이용되고 있으며, 통상 열풍 처리와 원적외선 처리가 주로 사용되고 있다.

[134] 본 발명의 열처리 단계는 적어도 2단계로 수행될 수 있다. 제1 열처리 단계는 전술한 건조 및 요오드 분자의 배향을 위해 수행될 수 있고, 제2 열처리 단계는 편광자 내부 가교도를 더욱 증가시키기 위해 수행될 수 있다(2차 가교). 가교도를 증가시키는 제2 열처리 단계는 상기 제1 열처리 단계보다 고온에서 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 측면에서, 제1 열처리 단계에서 편광자의 수분율이 약 6% 이하가 되면 제2 열처리 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 수분율이 6% 이하가 되는 경우에 안정적으로 제2 열처리 단계를 수행할 수 있다.

[135] 제1 열처리 단계는 당분야에서 편광자를 건조하는 조건으로 특별한 제한 없이 수행될 수 있다.

[136] 제1 열처리 단계의 온도는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 20 내지 90°C일 수 있으며, 편광자의 열화를 방지하기 위해 바람직하게는 20 내지 80°C일 수 있으며, 보다 바람직하게는 20 내지 60°C일 수 있다.

[137] 제1 열처리 단계의 수행 시간은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 1 내지 10분 동안 수행될 수 있다.

[138] 제2 열처리 단계의 열처리 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 가열, 원적외선, 마이크로파, 열풍 등에 의해 열처리 할 수 있으며, 바람직하게는 열풍 또는 원적외선에 의할 수 있다.

[139] 제2 열처리 단계는 제1 열처리 온도보다 높은 온도에서 수행된다. 예를 들면 60 내지 140°C일 수 있으며, 편광자의 열화를 방지하기 위해 바람직하게는 60 내지 100°C일 수 있다. 제2 열처리 단계의 수행 시간은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 30초 내지 7500분간 수행될 수 있다.

[140] 제2 열처리 단계는 편광자 형성용 필름의 가교도 개선 효과를 극대화하기 위해 단계별로 승온하며 수행될 수도 있다. 단계별로 승온하며 수행되는 경우, 초기 시작 온도와 최종 종료 온도 및 전체 수행 시간은 전술한 범위 내에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서 단계별 온도는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 60°C에서 140°C까지 단계별로 0.1 내지 10°C씩 승온하며 수행될 수 있다. 단계별 수행 시간은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 1 내지 20분일 수 있다.

[141] 제2 열처리 단계를 수행함에 따라 편광자 형성용 필름의 가교도를 더욱 향상시키고, 내열성 및 기계적 물성을 크게 높여서, 고온에 대한 내구성 및 치수

안전성이 우수한 편광자를 제조할 수 있다. 예를 들면, 제 2 열처리 단계 후 편광자는 상기 수학식 1을 만족시킬 수 있다.

[142] 편광자의 제조가 완료되면, 전술한 본 발명에 따른 접착제 조성물을 상기 편광자의 적어도 일면에 도포한다.

[143] 접착제 조성물의 도포 방법은 당분야에 사용되는 방법이 특별한 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 유연법, 마이어 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 다이 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법 등을 들 수 있다. 유연법은 편광자 또는 보호필름을 대체로 수직방향, 수평방향 또는 이 둘 사이의 경사방향으로 이동시키면서 접합면에 접착제 조성물을 유하하여 도포하는 방법이다.

[144] 접착제 조성물의 도포가 완료되면, 보호필름을 접합한다. 접합 방법은 당분야에 사용되는 방법이 특별한 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들면 님롤 등에 끼워서 접합시킬 수 있다.

[145] 보호필름의 편광자와 접합되는 면에는 접착성을 향상시키기 위해서 미리 당분야의 통상적인 표면처리가 수행될 수 있다. 상기 표면 처리의 예를 들면 프라이머 처리, 플라즈마 처리, 코로나 처리 등의 드라이 처리, 알칼리 처리(비누화 처리) 등의 화학 처리, 용이한 접착제층을 형성하는 코팅 처리 등을 들 수 있다. 다만, 본 발명은 전술한 접착제 조성물을 사용함으로써 알칼리 처리(비누화 처리) 등의 화학처리가 수행되지 않은 보호필름(예, 미검화된 셀룰로오스계 보호필름), 난접착성 보호필름으로 대표되는 표면이 드라이 처리된 아크릴계 또는 프로필렌계 보호필름도 접합이 용이하다.

[146] 보호필름의 편광자와 접합되지 않는 면에는 추가적인 광학 기능을 부여하기 위해 하드코트처리, 반사방지처리, 스티킹 방지, 확산 또는 안티글레어를 목적으로 한 처리가 수행될 수도 있다.

[147] 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.

[148] 전술한 방법으로 제조되는 편광판은 편광판이 사용될 수 있는 화상 표시 장치에 채택되어 유용하게 사용될 수 있다.

[149]

[150] 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.

[151] 제조예 : 편광자의 제조

[152] **제조예 1**

[153] 평균중합도가 2,400이고, 비누화도가 99.9% 이상인 75 μ m 두께의 폴리비닐알코올 필름 (VF-PS 7500, Kuraray사)을 30°C의 물(탈이온수)에서 2분 동안 침지하여 팽윤시킨 후 요오드 3.5mmol/L와 요오드화칼륨 2중량%가 함유된 30°C의 염색용 수용액에 4분 침지하여 염색한 후, 요오드화칼륨 2중량%, 및 붕산 3.7중량%, 요오드화칼륨 1몰에 대하여 염화리튬 4.5몰비가 함유된 50°C의 가교용 수용액에 2분 동안 침지하여 가교시켰다. 각 염색/가교단계에서의 누적 연신비는 5.8배가 되도록 하였으며, 가교 후 70 °C에서 5분간 제1 열처리를 수행하여 제1 열처리 단계 후 편광자의 수분율이 5%가 되도록 하였다. 이 후 80 °C의 열풍으로 24시간 제2 열처리를 수행하여 편광자를 제조하였다.

[154] **제조예 2**

[155] 제2 열처리 단계에서 80°C에서 1분, 90°C에서 5분간 단계별로 열처리한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[156] **제조예 3**

[157] 제2 열처리 단계에서 열풍 대신에 원적외선으로 80°C에서 120°C까지 10°C씩 승온하며 단계별로 30초씩 총 2분간 열처리한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[158] **제조예 4**

[159] 제2 열처리 단계를 95°C에서 155°C까지 열풍으로 10°C씩 승온하며 단계별로 30초씩 총 3분간 열처리한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[160] **제조예 5**

[161] 제1 열처리 단계를 50°C에서 1분간 수행하여 제1 열처리 단계 후 편광자의 수분율이 8%인 상태에서 제조예 1과 동일한 방법 제2 열처리 단계를 수행한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[162] **제조예 6**

[163] 제2 열처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[164] **실시예**[165] **실시예 1**

[166] (1) 접착제 조성물의 제조

[167] 알릴아민 단일중합체 수지(PAA-01, 니토보사) 수용액 100중량부(고형분 함량)에 글리옥살산나트륨(10중량% 수용액) 가교제 5중량부 혼합하여 접착제 조성물을 제조하였다. 이때, 상기 각 성분은 고형분 함량을 기준으로 혼합하였다.

[168] (2) 편광판의 제조

[169] 상기 제조예 1의 편광자의 양면에 상기 (1)의 접착제 조성물을 건조 후 접착제층의 두께가 0.1 μ m가 되도록 도포한 후 니프롤을 이용하여 보호필름을

접합시켰다. 이후에 80°C의 열풍건조기에서 5분 동안 건조하여 편광판을 제조하였다.

[170] 상기 보호필름은 검화된 트리아세틸셀룰로오스 보호필름을 사용하여 편광판을 제조하였다.

[171] 실시예 1 내지 18 및 비교예 1 내지 3

[172] 하기 표 1에 도시된 성분 및 조성비를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[173] 표 1

[Table 1]

구분	편광자	알릴아민 수지		가교제 (중량부)	첨가제 (중량부)
		종류(분자량)	중량부		
실시예1	제조예1	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예2	제조예2	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예3	제조예3	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예4	제조예1	알릴아민/다이메틸알릴아민 공중합체 수지 (1,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예5	제조예1	PAA-15C(15,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예6	제조예1	PAA-H-10C(60,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예7	제조예1	PAA-15C(15,000)	100	아지리딘 수지(5)	
실시예8	제조예1	PAA-15C(15,000)	100	에폭시 수지(5)	
실시예9	제조예1	PAA-15C(15,000)	100	멜라민 수지(5)	
실시예10	제조예1	PAA-15C(15,000)	100	글리옥실산나트륨(3)	
실시예11	제조예1	PAA-15C(15,000)	100	글리옥실산나트륨(20)	
실시예12	제조예1	PAA-15C(15,000)	100	아지리딘 수지(5)	K ₂ CO ₃ (5)
실시예13	제조예4	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예14	제조예5	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예15	제조예1	PAA-01C(500)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예16	제조예1	PAA-HCl-10S(150,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
실시예17	제조예1	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(1)	
실시예18	제조예1	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(30)	
비교예1	제조예1	폴리비닐알코올계 수지(13,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
비교예2	제조예6	PAA-01(1,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	
비교예3	제조예6	폴리비닐알코올계 수지(13,000)	100	글리옥실산나트륨(5)	

폴리알릴아민수지: PAA-01(니토보사), PAA-15C(니토보사), PAA-H-10C(니토보사), PAA-01C(니토보사), PAA-HCl-10S (니토보사)
 폴리비닐알코올계 수지: 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지(코세놀Z200, 일본합성화학공업)
 멜라민 수지: MW-30HM, 산화케미칼
 에폭시 수지: Sumirez resin 650, 타오카 화학
 아지리딘 수지: CX-100, DSM사

[174] 실험예

[175] 1. 편광자의 물성 측정.

[176] (1) 수축력 측정

[177] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 3.0cm×2mm 크기로 절단한 후, DMA Q800(Dynamic mechanical analyzer, TA사)로 수축력을 측정하였다. 이때, 측정 전 편광자를 팽팽한 상태로 유지하기 위해 최소한의 Pre-load를 사용하여 측정하였다.

[178] (2) 수축률 측정

- [179] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 3.0cm×4mm 크기로 절단한 후, TMA(Thermo Mechanical Analysis)로 수축율을 측정하였다. 측정 모드는 Temperature Sweep으로, 1분당 5°C씩 100°C까지 승온시키며 측정하였다.
- [180] **(3) 탄성률 측정**
- [181] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 7.0cm×5mm 크기로 절단한 후, UTM으로 탄성률을 측정하였다. 이때, UTM 측정 프로그램의 탄성률 측정 모드는 Chord로 설정하였으며, 온도는 30°C로 고정하여 측정하였다.
- [182] **(4) 전이 온도 측정(Tg)**
- [183] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자의 전이 온도를 DSC(Q1000, TA사)로 측정하였다. 전이 온도는 1분당 10°C씩 250°C까지 승온시키며 측정하였다.
- [184] **(5) 편광도 측정**
- [185] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 4cm×4cm 크기로 절단한 후, 자외가시광선 분광계(V-7100, JASC사)로 투과율을 측정하였다. 이때, 편광도는 하기 수학적 식 2로 정의된다.
- [186] [수학적 식 2]
- [187] 편광도(P) = $[(T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)]^{1/2}$
- [188] (식 중, T₁은 한 쌍의 편광자를 흡수축이 평행한 상태로 배치하였을 경우 얻어지는 평행 투과율이고, T₂는 한 쌍의 편광자를 흡수축이 직교하는 상태로 배치하였을 경우 얻어지는 직교 투과율임).
- [189] **(6) 편광투과율 변화 측정(ΔTy)**
- [190] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 4cm×4cm 크기로 절단한 후 자외가시광선 분광계(V-7100, JASCO사 제조)를 이용하여 투과율을 측정하였다.
- [191] **(7) Δ직교b의 측정**
- [192] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 4cm×4cm 크기로 절단한 후 자외가시광선 분광계(V-7100, JASCO사 제조)를 이용하여 투과율을 측정하였다. 이후 내구 조건에 대한 직교 b 값의 차이를 Δ직교 b로 표기 하였다.
- [193] **(8) ΔA700의 측정**
- [194] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 4cm×4cm 크기로 절단한 후 자외가시광선 분광계(V-7100, JASCO사 제조)를 이용하여 A700 값을 평가하였다. 이후 내구 조건에 대한 A700 값의 차이를 ΔA700로 표기 하였다.
- [195] **(9) 베타 전이온도의 변화율 비/ 알파 전이온도의 변화율 비(Δβ(%)/Δα(%))**
- [196] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광자를 3.0cm×2mm 크기로 절단한 후, DMA Q800(Dynamic mechanical analyzer, TA사)로 베타 전이온도와 알파 전이온도를 측정하였다. 측정모드는 Multi-Frequency-Strain으로, 1분당 5°C씩 230°C까지 승온시키며 측정하였다.
- [197] 위 실험 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [198] 표 2

[Table 2]

구분	수축력 (N)	수축률 (TD/MD)	탄성률 (Gpa)	Tg (°C)	ΔT_y (%)	편광도	$\Delta \text{직교}b$	$\Delta A700$	$\Delta \beta (\%)$ / $\Delta \alpha (\%)$	$\Delta \beta$ (%)	$\Delta \alpha$ (%)
제조예1	2.4	1.16	11	140	0.83	99.994	0.13	0.91	1.11	0.48	0.43
제조예2	2.0	1.09	11	152	0.43	99.994	0.09	0.85	1.19	0.57	0.48
제조예3	1.8	1.07	12	158	0.34	99.995	0.07	0.82	1.26	0.65	0.51
제조예4	2.3	1.12	12	145	0.64	99.921	0.24	1.03	1.06	0.51	0.48
제조예5	3.0	1.20	11	135	0.70	99.994	0.09	0.91	1.19	0.62	0.52
제조예6	5.6	1.54	9	105	2.80	99.996	0.49	1.57	1.0	0.01	0.01

[199] 표 2를 참고하면, 제조예 1 내지 5의 편광자는 제1 열처리 단계와 제2 열처리 단계를 모두 거친 것으로, 유리 전이 온도(T_g , °C)가 높고 편광투과율 변화(ΔT_y)가 낮으며, $\Delta \beta / \Delta \alpha$ 값이 1.05 이상으로 높은 가교도를 가지며 내열성이 우수하다. 또한 그러한 높은 가교도를 갖는 동시에 수축력, 수축률, 탄성률이 낮아 공정 또는 취급 과정 중에 발생할 수 있는 크랙 및 파단 등의 문제를 억제할 수 있으며, 편광투과율이 높아지지 않는다.

[200] 다만, 2차 열처리 시 온도 범위가 다소 높은 제조예 4는 I^* 분해가 발생하여 편광도 및 $\Delta \text{직교}b$, $\Delta A700$ 물성이 제조예 1 내지 3보다 다소 저하되는 것을 확인하였다.

[201] 또한, 1차 열처리 후 수분율이 다소 높은 제조예 5는 수축력 및 수축률이 제조예 1 내지 3보다 다소 높은 것을 확인하였다.

[202] 그러나, 제2 열처리를 거치지 않은 제조예 6의 편광자는, $\Delta \beta / \Delta \alpha$ 값이 본 발명의 범위를 벗어났으며, 그에 따라 가교도 및 내열성이 저하되고, 또한 높은 수축력 및 수축률에 의해 크랙 및 파단의 발생 가능성이 높으며, 편광투과율이 크게 상승한 것을 확인하였다.

[203]

[204] 2. 편광판의 물성 측정

[205] (1) 접착력(커터 평가)

[206] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광판을 1시간 상온에서 방치한 후, 편광판의 각 필름 사이(편광자와 편광자 보호필름 사이)에 커터의 날을 넣고, 날을 밀고 나아갔을 때의 날이 들어가는 방식을 하기의 기준으로 평가하였다.

[207] [평가방법]

[208] ◎: 커터의 날이 어느 필름 사이에도 들어가지 않는다.

[209] ○: 날을 밀고 나아갔을 때, 적어도 어느 한 쪽의 필름 사이에 날이 1 내지 2 mm 들어갔을 때 멈춘다.

[210] △: 날을 밀고 나아갔을 때, 적어도 어느 한 쪽의 필름 사이에 날이 3 내지 5 mm 들어갔을 때 멈춘다.

[211] x: 날을 밀고 나아갔을 때, 적어도 어느 한 쪽의 필름 사이에 날이 무리 없이 들어간다.

[212] (2) 내수성

[213] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광판을 23°C, 상대습도 55%의 환경 하에서 24

시간 방치한 후 내수성을 시험하였다. 먼저, 편광판의 흡수축(연신방향)을 장변으로 하여 5cm×2cm의 직사각형 형상으로 편광판을 절단하여 샘플을 제작하고, 장변 방향의 치수를 정확히 측정하였다. 여기서, 샘플은 편광자에 흡착된 요오드에 기인하여 전면에 걸쳐 균일하게 특유의 색을 나타내고 있다. 도 1에 나타낸 바와 같이, (A)는 온수에 침지하기 전에 샘플(1)의 단변 측을 파지부(把持部)(5)에서 파지하는 것을 나타내며, (B)는 파지된 샘플(1)의 길이방향의 8할 정도를 60°C의 온수 수조에 침지하여 4시간 동안 유지한 후의 수축된 샘플(4)의 도면이다. 침지가 완료되면 샘플(4)을 수조로부터 꺼내 수분을 닦아 내고, 편광자의 수축정도를 측정한다. 구체적으로 샘플(1)의 단변 중앙에 있어서의 보호필름의 끝(1a)으로부터 수축한 편광자(4)의 끝까지의 거리를 측정하고, 이를 수축길이라고 하였다. 또한 도 1(B)에서 온수 침지에 의해 편광판의 한가운데 위치하는 편광자(4)가 수축하고, 2장의 보호필름 사이에 편광자(4)가 존재하지 않는 영역(2)이 형성된다. 또한 온수 침지에 의해 온수에 접하는 편광자(4)의 주변부로부터 요오드가 용출하여 샘플(1)의 주변부에 색이 빠진 부분(3)이 생긴다. 이 탈색 정도를 샘플(1)의 단변 중앙에 있어서의 수축한 편광자(4)의 끝으로부터 편광판 특유의 색이 남아 있는 영역까지의 거리를 측정하고, 이를 요오드 빠짐 길이라고 하였다. 상기 수축길이와 요오드 빠짐 길이의 합계를 총 침식길이(X)로 하였는데, 즉 총 침식길이(X)란 샘플(1)의 단변 중앙에 있어서의 샘플(1)의 끝(1a)에서부터 편광판 특유의 색이 남아있는 영역까지의 거리가 된다. 수축길이, 요오드 빠짐 길이 및 총 침식길이(X)가 작을수록 물의 존재 하에서 접착성(내수성)이 높다고 판단할 수 있다.

[214] [평가방법]

[215] ◎: 총 침식길이(X) < 2mm

[216] ○: 2mm ≤ 총 침식길이(X) < 3mm

[217] △: 3mm ≤ 총 침식길이(X) < 5mm

[218] ×: 5mm ≤ 총 침식길이(X)

[219] 위 실험 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[220] (3) 박리력

[221] 제조된 편광판을 1시간 상온에서 방치한 후, 점착제를 이용해 소다 글래스 위에 핸드롤러를 이용해서 접합을 진행한 후 압력 2atm, 온도 50°C, 시간 20분의 조건에서 오토 클레이브 처리를 진행하여 접합 시 발생된 기포를 제거하였다. 소다 글래스/점착제/검화된 트리아세틸셀룰로오스 보호필름/편광자/검화된 트리아세틸셀룰로오스 보호필름 구성에서, 소다 글래스 방향에 검화된 트리아세틸셀룰로오스 보호필름과 편광자 사이에 칼을 넣고 오토그래프를 이용하여 편광자 박리 시 점착제층면에서의 180°박리력(측정속도 300mm/min)을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

[222] 표 3

[Table 3]

구분	편광자의 특성		편광판의 특성		
	수축력(N)	$\Delta\beta$ (%) / $\Delta\alpha$ (%)	접착력	내수성	박리력(N/m)
실시예1	2.4	1.11	◎	◎	2.8
실시예2	2	1.19	◎	○	2.4
실시예3	1.8	1.26	◎	○	2.3
실시예4	2.4	1.11	○	○	0.8
실시예5	2.4	1.11	◎	◎	2.5
실시예6	2.4	1.11	◎	◎	2.7
실시예7	2.4	1.11	◎	◎	3.1
실시예8	2.4	1.11	◎	◎	2.4
실시예9	2.4	1.11	◎	◎	2.1
실시예10	2.4	1.11	◎	○	1.8
실시예11	2.4	1.11	◎	◎	2.9
실시예12	2.4	1.11	◎	◎	2.4
실시예13	2.3	1.06	◎	◎	2.6
실시예14	3.0	1.19	◎	◎	3.2
실시예15	2.4	1.11	○	△	0.7
실시예16	2.4	1.11	○	△	0.8
실시예17	2.4	1.11	○	△	0.9
실시예18	2.4	1.11	○	△	1.1
비교예1	2.4	1.11	×	×	0.1
비교예2	5.6	1	◎	△	1.5
비교예3	5.6	1	○	△	0.5

[223] 표 3을 참고하면, 본 발명에 따른 고가교도를 가지는 편광자와 폴리알릴아민 수지 및 가교제를 포함하는 접착제 조성물을 포함하는 실시예 1 내지 18의 편광판은 폴리비닐알코올계 수지 접착제를 사용한 비교예들보다 고가교도의 편광자를 사용하면서도 접착성 및 내수성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[224] 다만, 폴리알릴아민 수지로 공중합체 수지를 사용한 실시예 4는 단일중합체 수지를 사용한 다른 실시예와 비교하여 접착성 및 내수성이 다소 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[225] 고가교 편광자를 사용하지만 폴리알릴아민 수지의 바람직한 분자량의 범위를 다소 벗어난 실시예 15 및 16은, 편광판의 접착력 및 내수성이 다른 실시예 보다는 약간 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[226] 또한, 고가교 편광자를 사용하지만 가교제의 바람직한 중량 범위를 다소 벗어난 실시예 17 및 18은, 편광판의 접착력 및 내수성이 다른 실시예 보다는 약간 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[227] 하지만, 본 발명의 고가교도 편광자를 사용하지만 폴리알릴아민 수지를 사용하지 않은 비교예 1은 접착성 및 내수성이 현저히 떨어짐을 확인할 수 있었다.

[228] 또한, 본 발명의 접착제 조성물을 사용하였지만 가교도가 낮은 편광자를 사용한 비교예 2는 접착력은 우수하였지만, 편광자의 낮은 가교도로 인하여 내수성이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

- [229] 그러나, 가교도가 낮은 편광자와 폴리알릴아민 수지를 포함하지 않은 접착제 조성물을 사용한 비교예 3은 접착성은 어느 정도 나타내나 내수성이 저하됨을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 수학적식 1을 만족하는 편광자 및 상기 편광자의 적어도 일면에 폴리알릴아민계 수지 및 가교제를 포함하는 접착제 조성물을 사용하여 접착된 보호필름을 구비하는 편광판:
[수학적식 1]
 $1.05 \leq (\text{베타 전이온도의 변화율 비} / \text{알파 전이온도의 변화율 비}) \leq 1.32$
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 알릴아민 단일중합체 수지, 알릴아민/디메틸알릴아민 공중합체 수지 및 다이알릴/다이메틸암모늄클로라이드/아크릴아마이드 공중합체 수지로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종인 편광판.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 편광판:
[화학식 1]
- $$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{---C---} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C---} \end{array} \right]_n$$
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 중량평균 분자량이 1,000 내지 70,000인 편광판.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 가교제는 이소시아네이트계, 에폭시계, 과산화물계, 금속킬레이트계, 옥사졸란계, 멜라민계, 글리옥실산염계 및 아지리딘계로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종인 편광판.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 가교제는 폴리알릴아민계 수지(고형분 함량 기준) 100중량부에 대하여 3 내지 25중량부를 포함하는 편광판.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 보호필름은 아크릴계 수지필름, 셀룰로오스계 수지필름, 폴리올레핀계 수지필름 및 폴리에스테르계 수지필름으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종인 편광판.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 편광자 박리 시 상기 접착제 조성물로 형성된 접착층면에서의 180°박리력(박리속도 300mm/min)이 0.6N 이상인 편광판.
- [청구항 9] 팽윤 단계, 염색 단계, 가교 단계, 연신 단계, 제1 열처리 단계 및

상기 제1 열처리 단계보다 고온에서 수행되는 제2 열처리 단계를 포함하여 편광자 형성용 필름으로부터 편광자를 제조하는 단계; 상기 편광자의 적어도 일면에 폴리알릴아민계 수지 및 가교제를 포함하는 접착제 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 접착제층 상에 보호필름을 접합하는 단계; 를 포함하는 편광판의 제조방법.

[청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 제1 열처리 단계는 20 내지 90°C 및 상기 제 2 열처리 단계는 60 내지 140°C의 온도로 수행되는 편광판의 제조방법.

[청구항 11] 청구항 9에 있어서, 상기 제1 열처리 단계에서 편광자의 수분율이 6%이하가 되면 제2 열처리 단계를 수행하는 편광판의 제조방법.

[청구항 12] 청구항 9에 있어서, 상기 제2 열처리 단계 후 하기 수학적 1을 만족하는 편광판의 제조방법:

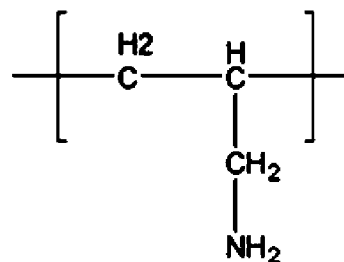
[수학적 1]

$$1.05 \leq (\text{베타 전이온도의 변화율 비} / \text{알파 전이온도의 변화율 비}) \leq 1.32$$

[청구항 13] 청구항 9에 있어서, 상기 편광자 형성용 필름은 폴리비닐알코올 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 필름, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름 또는 셀룰로오스 필름인 편광판의 제조방법.

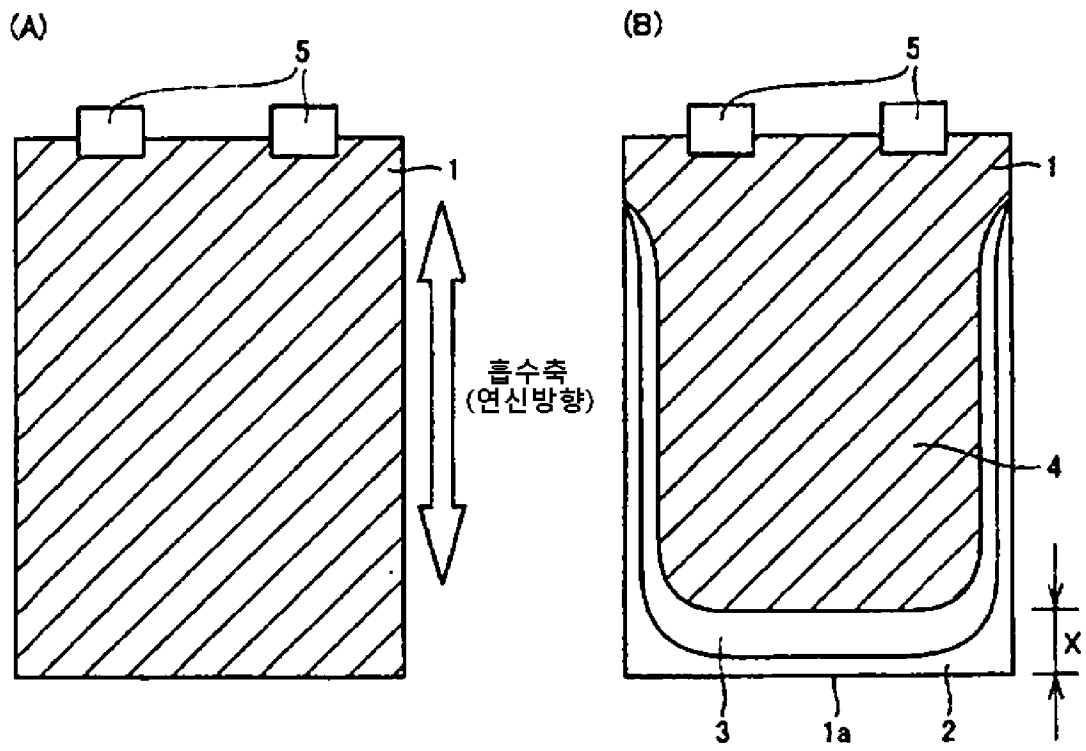
[청구항 14] 청구항 9에 있어서, 상기 폴리알릴아민계 수지는 하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 편광판의 제조방법:

[화학식 1]



[청구항 15] 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 편광판을 구비하는 화상 표시 장치.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

G02B 5/30; C09J 7/02; C09J 133/08; G02F 1/1335; G02B 27/28; H01J 9/20

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: polarization, polyallylamine, homopolymer, detachment, swelling, dyeing, cross-linking, orientation, heat treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012-070494 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 31 May 2012 See paragraphs [0044]-[0046], [0120] and claims 1-3.	1,3-4,6,8
Y		2,5,7,9-15
Y	KR 10-2007-0088353 A (NITTO DENKO CORPORATION) 29 August 2007 See paragraphs [0027], [0030], [0107], [0139], [0146] and claims 1-2, 19-20.	5,7,9-15
Y	JP 2012-032834 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 February 2012 See paragraphs [0017]-[0018], [0035]-[0037], [0094], [0103] and claims 1, 11, 13.	2
A	US 2012-0206804 A1 (NAM, Sung-Hyun et al.) 16 August 2012 See abstract, paragraphs [0039]-[0045] and claims 1, 4, 9.	1-15
A	KR 10-2006-0026007 A (NITTO DENKO CORPORATION) 22 March 2006 See page 3, line 14 - page 4, line 6 and claims 1, 3, 6.	1-15
A	KR 10-2007-0089891 A (ACE DIGITECH CO., LTD.) 04 September 2007 See paragraphs [0026]-[0040], claims 1, 3-4 and figures 1-2.	1-15



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

13 OCTOBER 2014 (13.10.2014)

Date of mailing of the international search report

13 OCTOBER 2014 (13.10.2014)

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/KR2014/004657

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2012-070494 A1	31/05/2012	CN 103270126 A	28/08/2013
		JP 2012-126889 A	05/07/2012
		KR 10-2013-0131375 A	03/12/2013
		US 2013-0248118 A1	26/09/2013
KR 10-2007-0088353 A	29/08/2007	CN 101025456 A	29/08/2007
		CN 101025456 B	03/11/2010
		JP 2007-226035 A	06/09/2007
		JP 4697964 B2	08/06/2011
		KR 10-2012-0053492 A	25/05/2012
		TW 200801601 A	01/01/2008
		US 2008-0286455 A1	20/11/2008
		US 8303867 B2	06/11/2012
JP 2012-032834 A	16/02/2012	CN 102754001 A	24/10/2012
		JP 2011-248293 A	08/12/2011
		JP 4901978 B2	13/01/2012
		KR 10-2013-0080773 A	15/07/2013
		US 2013-0070186 A1	21/03/2013
		WO 2011-152436 A1	08/12/2011
US 2012-0206804 A1	16/08/2012	CN 102681072 A	19/09/2012
		KR 10-2012-0099172 A	07/09/2012
		KR 10-2013-0132706 A	05/12/2013
		US 8792164 B2	29/07/2014
KR 10-2006-0026007 A	22/03/2006	CN 1774653 A	17/05/2006
		JP 2005-010760 A	13/01/2005
		KR 10-0888572 B1	12/03/2009
		US 2006-0033993 A1	16/02/2006
		US 7704572 B2	27/04/2010
		WO 2004-104655 A1	02/12/2004
KR 10-2007-0089891 A	04/09/2007	KR 10-0771950 B1	25/10/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G02B 5/30(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G02B 5/30; C09J 7/02; C09J 133/08; G02F 1/1335; G02B 27/28; H01J 9/20

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: 편광, 폴리알릴아민, 단일 중합체, 박리, 팽윤, 염색, 가교, 연신, 열처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2012-070494 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 2012.05.31 단락 [0044]-[0046], [0120] 및 청구항 1-3 참조.	1,3-4,6,8
Y		2,5,7,9-15
Y	KR 10-2007-0088353 A (닛토덴코 가부시카가이샤) 2007.08.29 단락 [0027], [0030], [0107], [0139], [0146] 및 청구항 1-2, 19-20 참조.	5,7,9-15
Y	JP 2012-032834 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 2012.02.16 단락 [0017]-[0018], [0035]-[0037], [0094], [0103] 및 청구항 1, 11, 13 참조.	2
A	US 2012-0206804 A1 (SUNG-HYUN NAM 외 2명) 2012.08.16 요약, 단락 [0039]-[0045] 및 청구항 1, 4, 9 참조.	1-15
A	KR 10-2006-0026007 A (닛토덴코 가부시카가이샤) 2006.03.22 페이지 3, 라인 14 - 페이지 4, 라인 6 및 청구항 1, 3, 6 참조.	1-15
A	KR 10-2007-0089891 A (주식회사 에이스 디지텍) 2007.09.04 단락 [0026]-[0040], 청구항 1, 3-4 및 도면 1-2 참조.	1-15



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

2014년 10월 13일 (13.10.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 10월 13일 (13.10.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

강성철

전화번호 +82-42-481-8405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-070494 A1	2012/05/31	CN 103270126 A JP 2012-126889 A KR 10-2013-0131375 A US 2013-0248118 A1	2013/08/28 2012/07/05 2013/12/03 2013/09/26
KR 10-2007-0088353 A	2007/08/29	CN 101025456 A CN 101025456 B JP 2007-226035 A JP 4697964 B2 KR 10-2012-0053492 A TW 200801601 A US 2008-0286455 A1 US 8303867 B2	2007/08/29 2010/11/03 2007/09/06 2011/06/08 2012/05/25 2008/01/01 2008/11/20 2012/11/06
JP 2012-032834 A	2012/02/16	CN 102754001 A JP 2011-248293 A JP 4901978 B2 KR 10-2013-0080773 A US 2013-0070186 A1 WO 2011-152436 A1	2012/10/24 2011/12/08 2012/01/13 2013/07/15 2013/03/21 2011/12/08
US 2012-0206804 A1	2012/08/16	CN 102681072 A KR 10-2012-0099172 A KR 10-2013-0132706 A US 8792164 B2	2012/09/19 2012/09/07 2013/12/05 2014/07/29
KR 10-2006-0026007 A	2006/03/22	CN 1774653 A JP 2005-010760 A KR 10-0888572 B1 US 2006-0033993 A1 US 7704572 B2 WO 2004-104655 A1	2006/05/17 2005/01/13 2009/03/12 2006/02/16 2010/04/27 2004/12/02
KR 10-2007-0089891 A	2007/09/04	KR 10-0771950 B1	2007/10/25