(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C09J 133/06 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0046721
(43) 공개일자 2007년05월03일

(21) 출원번호 10-2006-0103812
(22) 출원일자 2006년10월25일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00315891 2005년10월31일 일본(JP)

(71) 출원인 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1

(72) 발명자 스기하라 마사코
일본 효고켕 고베시 나다쿠 후카다쵸 3-4-13-401
다케코 류
일본 효고켕 아시야시 구스노키쵸 15-10-304
가와무라 아키라
일본 오사카후 이즈미사노시 히네노 3935-11

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 점착제

(57) 요약

고습 조건 하 및 고열 조건 하, 그리고 가열·냉각을 반복하는데 있어서, 광학 적층체의 외관 변화가 생기지 않는 내구성이 우수한 점착제로서, 아크릴 수지 (1) 및 (2) 로 이루어지는 점착제에 있어서, 점착제의 THF 불용분 X(%) 와, 식 (Ⅲ) 으로 표시되는 Y(%) 가, (Ⅰ) 및 (Ⅱ) 을 충족하는 점착제를 제공한다.

$40 \leq X \leq 70$ (Ⅰ)

$-0.51X + 41 < Y < 0.45X + 24$ (Ⅱ)

$Y = B-(100-X)\times C/100$ (Ⅲ)

(식 중, B 는, (1) 및 (2) 의 혼합물에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율을 나타내며, C 는, 점착제의 THF 용해분에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율을 나타낸다.)

(1) : 중량 평균 분자량이 50,000～250,000 인 아크릴 수지.

(2) : (b) 를 함유하고, 중량 평균 분자량이 1,000,000～1,500,000 인 아크릴 수지.

(b) : 극성 관능기와, 올레핀성 이중 결합을 함유하는 단량체.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

아크릴 수지 (1) 및 (2) 을 가교제로 가교하여 이루어지는 점착제에 있어서, 점착제에 대한 테트라히드로푸란 불용분의 중량 백분율 X(%) 와, 식 (Ⅲ) 으로 표시되는 점착제의 테트라히드로푸란 불용분에 있어서의 고분자량 성분의 중량 백분율 Y (%) 가, 식 (Ⅰ) 및 (Ⅱ) 를 충족시키는 점착제.

$40 \leq X \leq 70$ (Ⅰ)

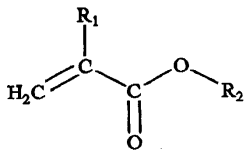
$-0.51X + 41 < Y < 0.45X + 24$ (Ⅱ)

$Y = B-(100-X)\times C/100$ (Ⅲ)

(식 중, X 는 점착제에 대한 테트라히드로푸란 불용분의 중량 백분율(%) 을 나타내고, B 는, 아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 혼합물에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율을 나타내며, C 는, 점착제의 테트라히드로푸란 용해분에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율을 나타낸다.)

아크릴 수지 (1) : 하기 단량체 (a) 에 유래하는 구조 단위 (구조 단위 (a)) 를 주성분으로 하는 중량 평균 분자량이 50,000～250,000 인 아크릴 수지.

(a) : 식 (A) 로 표시되는 (메트)아크릴산 에스테르



(A)

(식 중, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R_2 는 탄소수 1～14 의 알킬기 또는 아르알킬기를 나타낸다. R_2 의 알킬기의 수소 원자 또는 아르알킬기의 수소 원자는 탄소수 1～10 의 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

아크릴 수지 (2) : 구조 단위 (a) 를 주성분으로 하고, 하기 단량체 (b) 에 유래하는 구조 단위 (구조 단위(b)) 를 함유하는 아크릴 수지로서, 그 수지의 중량 평균 분자량이 1,000,000～1,500,000 인 아크릴 수지.

(b) : 카르복실기, 수산기, 아미드기, 아미노기, 에폭시기, 옥세타닐기, 알데히드기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 극성 관능기와, 1 개의 올레핀성 이중 결합을 분자 내에 함유하는 단량체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

아크릴 수지 (1) 에, 추가로 구조 단위 (b) 를 함유하는 점착제.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

아크릴 수지 (1) 에 함유되는 구조 단위 (b) 가, 적어도 하나의 수산기와 하나의 올레핀성 이중 결합을 분자 내에 함유하는 단량체인 점착제.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

가교제가 이소시아네이트계 가교제인 점착제.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

가교제가, 톨릴렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트에 폴리올을 반응시킨 어덕트체, 톨릴렌디이소시아네이트를 2 량체화한 것, 및 톨릴렌디이소시아네이트를 3 량체화한 것으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교제인 것을 특징으로 하는 점착제.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 실란 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 점착제.

청구항 7.

광학 필름의 양면 또는 편면에 제 1 항에 기재된 점착제를 적층하여 이루어지는 점착제 부착 광학 필름.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

광학 필름이, 편광 필름 및/또는 위상차 필름인 점착제 부착 광학 필름.

청구항 9.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

광학 필름이, 더욱 아세틸셀룰로오스계 필름을 보호 필름으로서 부착하여 이루어지는 광학 필름인 점착제 부착 광학 필름.

청구항 10.

제 7 항 또는 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

점착제 부착 광학 필름의 점착제층에, 추가로 박리 필름을 적층하여 이루어지는 점착제 부착 광학 필름.

청구항 11.

제 7 항 또는 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 점착제 부착 광학 필름의 점착제층에 유리 기재를 적층하여 이루어지는 광학 적층체.

청구항 12.

제 11 항에 기재된 점착제 부착 광학 필름으로부터 박리 필름을 박리한 후, 박리하여 얻어진 점착제층에 유리 기재를 적층하여 이루어지는 광학 적층체.

청구항 13.

제 11 항에 기재된 광학 적층체로부터 점착제 부착 광학 필름을 박리한 후, 박리하여 얻어진 유리 기재에, 점착제 부착 광학 필름을 다시 적층하여 이루어지는 광학 적층체.

청구항 14.

제 12 항에 기재된 광학 적층체로부터 점착제 부착 광학 필름을 박리한 후, 박리하여 얻어진 유리 기재에, 점착제 부착 광학 필름을 다시 적층하여 이루어지는 광학 적층체.

청구항 15.

아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 합계 100 중량부 (비휘발분) 에 대해, 0.8～5 중량부의 가교제를 혼합하는 것을 특징으로 하는, 식 (I) 및 (Ⅱ) 을 충족하는 점착제의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 점착제 및 그 점착제를 함유하는 광학 적층체에 관한 것이다.

TFT, STN 등의 액정 표시 장치에 일반적으로 사용되고 있는 액정 셀은, 액정 성분이 2 장의 유리 기재간에 협지된 구조를 가지고 있다. 그리고, 그 유리 기재의 표면에는, 아크릴 수지를 주성분으로 하는 점착제를 개재하여, 편광 필름, 위상차 필름 등의 광학 필름이 적층되어 있다. 그리고, 유리 기판, 점착제 및 광학 필름을 순서대로 적층하여 이루어지는 광학 적층체는, 우선, 광학 필름에 점착제를 적층하여 얻어지는 점착제 부착 광학 필름을 제조하고, 계속하여, 점착제의 면에 유리 기재를 적층하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다.

이러한 점착제 부착 광학 필름은, 열 또는 습열 조건 하에서는 신축에 의한 치수 변화가 크기 때문에 컬 등을 일으키고 쉽고, 얻어지는 광학 적층체의 점착제층 내에서 발포하거나, 점착제층과 유리 기재의 사이의 들뜸, 벗겨짐 등이 발생한다는

문제가 있었다. 또한, 열 또는 습열 조건 하에서는 점착제 부착 광학 필름에 작용하는 잔류 응력의 분포가 불균일해져, 광학 적층체의 외주부에 응력 집중이 생기는 결과, TN 액정 셀 (TFT) 에서는 백화, STN 액정 셀에서는 색 불균일이 발생한다는 문제가 있었다.

이러한 문제를 해소하기 위해서, 일본 공개특허공보 2000-109771호에는 중량 평균 분자량 600,000~2,000,000 의 고분자량 아크릴 수지와, 중량 평균 분자량 500,000 이하의 저분자량 아크릴 수지를 주성분으로 하는 점착제가 제안되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 개시

발명이 해결하려고 하는 과제

최근에는 카 네비게이션 시스템 등의 차재용으로서 액정 표시 장치를 사용하는 것이 시도되고 있지만, 차재용에 있어서는 고온·고습 조건 하에서도, 발포, 들뜸, 벗겨짐, 변색 등의 외관 변화가 생기지 않는다는 내구성도 필요해져 왔다.

본 발명자들은, 상기 특허 문헌에 기재된 조건을 충족하는 고분자량 아크릴 수지와 저분자량 아크릴 수지의 조성물을 가교제로 가교하여 이루어지는 점착제에, 광학 필름을 적층하여 얻어지는 광학 적층체에 대해 검토한 결과, 백화, 고습 조건 하 또는 고열 조건 하에 있어서의 내구성이 충족되지 않는 경우가 있는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 목적은, 광학 적층체의 백화를 억제함과 함께, 고습 조건 하 또는 고열 조건 하에 있어서, 광학 적층체에 있어서의 유리 기재와 점착제층 사이의 들뜸, 벗겨짐, 점착제층 내에서의 발포를 억제하고, 또한 가열·냉각을 반복해도, 백화, 들뜸, 벗겨짐, 발포, 변색 등의 외관 변화가 거의 발생하지 않는 내구성이 우수한 점착제 : 그 점착제와 광학 필름으로 이루어지는 점착제 부착 광학 필름, 그 점착제 부착 광학 필름의 점착제층을 개재하여 광학 필름과 유리 기판이 적층하여 이루어지는 광학 적층체를 제공하는 것이다.

발명의 구성

과제를 해결하기 위한 수단

이러한 상황 하에서, 본 발명자들은, 점착제에 대해 예의 검토한 결과, 특정 점착제가, 이러한 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성했다.

즉, 본 발명은, 하기 아크릴 수지 (1) 및 (2) 를 가교제로 가교하여 이루어지는 점착제에 있어서, 점착제에 대한 테트라히드로푸란 불용분에 있어서의 중량 백분율 X(%) 와, 식 (Ⅲ) 으로 표시되는 점착제의 테트라히드로푸란 불용분에 있어서의 고분자량 성분의 중량 백분율 Y(%) 가, 식 (Ⅰ) 및 (Ⅱ) 를 충족하는 점착제 ; 광학 필름의 양면 또는 편면에 그 점착제를 적층하여 이루어지는 점착제 부착 광학 필름 ; 그 점착제 부착 광학 필름의 점착제층에 유리 기재를 적층하여 이루어지는 광학 적층체이다.

$40 \leq X \leq 70$ (Ⅰ)

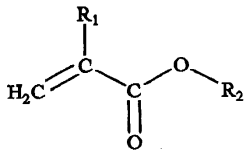
$-0.51X+41 < Y < 0.45X+24$ (Ⅱ)

$Y = B-(100-X)\times C/100$ (Ⅲ)

(식 중, X 는 점착제에 대한 테트라히드로푸란 불용분의 중량 백분율 (%) 을 나타내고, B 는, 아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 혼합물에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율을 나타내며, C 는, 점착제의 테트라히드로푸란 용해분에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율을 나타낸다.)

아크릴 수지 (1) : 하기 단량체 (a) 에 유래하는 구조 단위 (구조 단위 (a)) 를 주성분으로 하는 중량 평균 분자량이 50,000~250,000 인 아크릴 수지.

(a) : 식 (A) 로 표시되는 (메트)아크릴산 에스테르



(A)

(식 중, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R_2 는 탄소수 1～14 의 알킬기 또는 아르알킬기를 나타낸다. R_2 의 알킬기의 수소 원자 또는 아르알킬기의 수소 원자는 탄소수 1～10 의 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

아크릴 수지 (2) : 구조 단위 (a) 를 주성분으로 하고, 하기 단량체 (b) 에 유래하는 구조 단위 (구조 단위(b)) 를 함유하는 아크릴 수지로서, 그 수지의 중량 평균 분자량이 1,000,000～1,500,000 인 아크릴 수지.

(b) : 카르복실기, 수산기, 아미드기, 아미노기, 에폭시기, 옥세타닐기, 알데히드기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 극성 관능기와, 1 개의 올레핀성 이중 결합을 분자 내에 함유하는 단량체.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

본 발명의 아크릴 수지 (1) 및 (2) 에 사용되는 단량체 (a) 는, 식 (A) 로 표시되는 (메트)아크릴산 에스테르이다.

식 중, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R_2 는 탄소수 1～14 의 알킬기 또는 아르알킬기를 나타낸다. R_2 의 아르알킬기의 수소 원자 또는 알킬기의 수소 원자는 탄소수 1～10 의 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 된다.

여기에서, 단량체 (a) 로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, iso-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, iso-옥틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트 및 에톡시메틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르 ; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, iso-부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, iso-옥틸메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트 및 에톡시메틸메타크릴레이트 등의 메타크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.

단량체 (a) 로서, 상이한 2 종류 이상의 단량체 (a) 를 사용해도 된다.

본 발명의 아크릴 수지 (1) 에 있어서의, 단량체 (a) 에 유래하는 구조 단위 (구조 단위(a)) 의 함유량으로는, 아크릴 수지 (1) 100 중량부에 대해, 통상, 60 중량부 이상이고, 바람직하게는 70 중량부 이상이다.

또, 아크릴 수지 (2) 에 있어서의, 구조 단위 (a) 의 함유량으로는, 아크릴 수지 (2) 100 중량부에 대해, 통상, 70～99.9 중량부 정도이고, 바람직하게는 90～99.6 중량부 정도이다.

단량체 (b) 에 유래하는 구조 단위 (구조 단위(b)) 는, 아크릴 수지 (2) 의 필수 성분이며, 아크릴 수지 (1) 에는 임의 성분으로 함유되어 있어도 된다. 여기에서, 단량체 (b) 는, 카르복실기, 수산기, 아미드기, 아미노기, 에폭시기, 옥세타닐기, 알데히드기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 극성 관능기와, 1 개의 올레핀성 이중 결합을 분자 내에 함유하는 단량체이다.

단량체 (b) 의 구체예로는, 극성 관능기가 카르복실기인 단량체 (b) 로서 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산 등을 들 수 있고, 극성 관능기가 수산기인 단량체 (b) 로서, 예를 들어, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또, 극성 관능기가 아미드기인 단량체 (b) 로는, 예를 들어, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디아세톤디아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등을 들 수 있다.

극성 관능기가 에폭시기인 단량체 (b) 로는, 예를 들어, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트, 3,4-에폭시 시클로헥실메틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 여기에서, 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 등과 같이 산소 원자가 3 원자 고리 및 7 원자 고리를 구성하는 단량체는, 반응성이 높은 에폭시기를 가지고 있는 점에서, 단량체 (b) 이다.

극성 관능기가 옥세타닐기인 단량체 (b) 로서, 예를 들어, 옥세타닐(메트)아크릴레이트, 3-옥세타닐메틸(메트)아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸(메트)아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한 극성 관능기가 아미노기인 단량체 (b) 로는, 예를 들어, N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, 알릴아민 등을 들 수 있고, 극성 관능기가 이소시아네이트기인 단량체 (b) 로는, 예를 들어, 2-메타크릴로일록시에틸이소시아네이트 등을 들 수 있으며, 극성 관능기가 알데히드기인 단량체 (b) 로는, 예를 들어, 아크릴알데히드 등을 들 수 있다.

이들 단량체 (b) 로는, 상이한 2 종 이상의 단량체 (b) 를 조합하여 사용해도 되고, 예를 들어, 수산기, 아미노기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 극성 관능기를 함유하는 단량체 (b) 와, 이소시아네이트기를 함유하는 단량체 (b) 의 조합과 같이, 반응할 수 있는 극성 관능기를 함유하는 단량체 (b) 를 동시에 사용하는 것은, 아크릴 수지의 중합 중에 겔화를 일으키기 때문에, 바람직하지 않다.

단량체 (b) 로는, 그 중에서도, 극성 관능기가 수산기인 단량체 (b) 및 극성 관능기가 카르복실기인 단량체 (b) 가 바람직하고, 특히, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

아크릴 수지 (1) 에 단량체 (b) 를 사용하는 경우, 아크릴 수지 (1) 에 함유되는 구조 단위 (b) 의 함유량으로는, 통상, 아크릴 수지 (1) 100 중량부에 대해, 0.1～20 중량부 정도이다. 구조 단위 (b) 의 함유량이 20 중량부 이하이면 유리 기판과 점착제층 사이의 들뜨고 벗겨지는 것이 억제되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

아크릴 수지 (2) 에 함유되는 구조 단위 (b) 의 함유량으로는, 통상, 아크릴 수지 100 중량부에 대해, 0.1～30 중량부 정도이고, 바람직하게는 0.5～10 중량부 정도이다. 구조 단위 (b) 의 함유량이 0.1 중량부 이상이면, 얻어지는 수지의 응집력이 향상하는 경향이 있으므로 바람직하고, 30 중량부 이하이면 광학 필름의 치수가 변화해도, 그 치수 변화에 점착제층이 추종하여 변동되므로, 액정 셀의 주연부의 밝기와 중심부의 밝기 사이에 차이가 없어져, 백화, 색 불균일이 억제되는 경향이 있으므로 바람직하다.

또한, 후술하는 Y 의 값을 -0.15X＋41 보다 크게 하기 위해서는, 점착제 중에 미가교의 성분을 감소시키면 되는데, 즉, THF 에 용해하는 저분자량 성분을 감소시키면 된다. 구체적으로는, 저분자량 성분인 아크릴 수지 (1) 에 있어서의 가교제와 반응할 수 있는 구조 단위 (b) 를 증가시키거나, 혹은, 가교제에 있어서의 아크릴 수지 (1) 의 사용 중량부를 늘리면 된다.

또, Y 의 식이 0.45X＋24 보다 작게 하기 위해서는, 점착제 중에 미가교의 성분을 증가시키면 되고, 즉, THF 에 용해하는 저분자량 성분을 증가시키면 된다. 구체적으로는, 저분자량 성분인 아크릴 수지 (1) 에 있어서, 가교제와 반응할 수 있는 구조 단위 (b) 를 감소시키거나, 혹은, 가교제에 있어서의 아크릴 수지 (1) 의 사용 중량부를 줄이면 된다.

본 발명의 점착제에 사용되는 아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 중량 비율 (비휘발분) 로는, 점착제 수지 조성물 100 중량부에 대해, 아크릴 수지 (1) 가, 통상 10～50 중량부, 바람직하게는 20～40 중량부 정도이다. 아크릴 수지 (1) 가 10 중량부 이상이면, 광학 필름의 치수가 변화해도, 그 치수 변화에 점착제층이 추종하여 변동되므로, 액정 셀의 주연부의 밝기와 중심부의 밝기 사이에 차이가 없어져, 백화, 색 불균일이 억제되는 경향이 있으므로 바람직하고, 아크릴 수지 (1) 가 50 중량부 이하이면, 고온 고습 하에서의 접착성이 향상되고, 유리 기판과 점착제층 사이의 들뜸, 벗겨짐이 저하되는 경향이 있으며, 또한 리워크성이 향상되는 경향이 있으므로 바람직하다.

본 발명에 사용되는 아크릴 수지 (1) 및 (2) 를 제조할 때에는, 추가로 단량체(a) 및 (b) 와는 상이한 단량체로서, 분자 내에 1 개의 올레핀성 이중 결합과 5 원자 고리 이상의 고리형 구조를 함유하는 단량체 (c) 와 함께 중합시켜도 된다. 여기에서, 단량체 (c) 로는, 예를 들어, 분자 내에 1 개의 올레핀성 이중 결합과 지환식 구조를 함유하는 단량체 (이하, 지환식 단량체라고 하는 경우가 있다) ; 분자 내에 1 개의 올레핀성 이중 결합과 복소환식 구조를 함유하는 단량체 (이하, 복소환식 단량체라고 하는 경우가 있다) 등을 들 수 있다.

지환식 단량체에 있어서의 지환식 구조란, 통상, 탄소수 5 이상, 바람직하게는 탄소수 5～7 정도의 시클로파라핀 구조 또는 시클로올레핀 구조이다. 또한, 시클로올레핀 구조에서는, 지환식 구조 내에 올레핀성 이중 결합을 함유한다.

구체적인 분자 내에 1 개의 올레핀성 이중 결합과, 지환식 구조를 함유하는 단량체로는, 아크릴산이소보르닐, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산디시클로펜타닐, 아크릴산시클로도데실, 메틸시클로헥실아크릴레이트, 트리메틸시클로헥실아크릴레이트, 아크릴산tert-부틸시클로헥실, 시클로헥실α에톡시아크릴레이트, 시클로헥실페닐아크릴레이트 등의 지환식 구조를 갖는 아크릴산 에스테르 : 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산디시클로펜타닐, 메타크릴산시클로도데실, 메틸시클로헥실메타크릴레이트, 트리메틸시클로헥실메타크릴레이트, 메타크릴산 tert-부틸시클로헥실, 시클로헥실α에톡시메타크릴레이트, 시클로헥실페닐메타크릴레이트 등의 지환식 구조를 갖는 메타크릴산에스테르 등이 예시된다.

지환식 단량체로는, 그 중에서도, 아크릴산이소보르닐, 아크릴산시클로헥실, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산시클로헥실, 아크릴산디시클로펜타닐은, 입수가 용이하므로 바람직하다.

또, 지환식 구조를 복수 함유하는 아크릴레이트로서, 비스시클로헥실메틸이타코네이트, 디시클로옥틸이타코네이트, 디시클로도데실메틸석시네이트 등을 들 수 있고, 비닐기를 함유하는 비닐시클로헥실아세테이트 등도 단량체 (d) 이다.

복소환식 단량체에 있어서의 복소환식 구조란, 탄소수 5 이상, 바람직하게는 탄소수 5～7 의 지환식 탄화수소기 내의 적어도 1 개의 메틸렌기가 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있는 복소환기이다.

구체적으로는, 아크릴로일모르폴린, 비닐 카프로락탐, N-비닐-2-피롤리돈, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 2,5-디히드로푸란 등과 같이, 올레핀성 이중 결합이 복소환에 함유되어 있어도 된다. 분자 내에 1 개의 올레핀성 이중 결합과, 복소환식 구조를 함유하는 단량체로는, 그 중에서도, N-비닐피롤리돈, 비닐카프로락탐, 아크릴로일모르폴린이 바람직하다.

단량체 (c) 로서 상이한 단량체 (c) 를 사용해도 된다.

본 발명의 아크릴 수지 (1) 또는 (2) 에 함유되는 단량체 (c) 에 유래하는 구조 단위 (구조 단위(c)) 의 함유량으로는, 아크릴 수지 100 중량부에 대해, 통상, 10 중량부 정도 이하이다. 구조 단위 (c) 를 함유하면, 광학 필름의 치수가 변화해도, 그 치수 변화에 점착제층이 추종하여 변동되므로, 액정 셀의 주연부의 밝기와 중심부의 밝기 사이에 차이가 없어져, 백화, 색 불균일이 억제되는 경우가 있다.

또한, 본 발명에 사용되는 아크릴 수지 (1) 및 (2) 를 제조할 때에는 , 비닐계 단량체 (d) 와 함께 중합시켜도 된다. 비닐계 단량체 (d) 란, 단량체 (a)～(c) 와는 상이한 단량체로서, 분자 내에 적어도 1 개의 비닐기를 갖는 단량체이며, 예를 들어, 비닐 에스테르, 할로겐화 비닐, 할로겐화 비닐리덴, 공액 디엔 화합물, 스티렌계 단량체, 질소 함유 방향족 비닐, (메트)아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

여기에서, 비닐에스테르로는, 예를 들어 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산 비닐, 2-에틸헥산산비닐, 라우르산비닐 등의 모노비닐에스테르 ; 아디프산디비닐, 세바스산디비닐 등의 디비닐에스테르를 들 수 있다.

할로겐화 비닐로는, 염화 비닐 및 브롬화 비닐 등이 예시되고, 할로겐화 비닐리덴으로는, 염화 비닐리덴 등이 예시되며, (메트)아크릴로니트릴으로는, 아크릴로니트릴, 메트크릴로니트릴이 예시된다.

공액 디엔 화합물이란, 분자 내에 공액 이중 결합을 갖는 올레핀이고, 구체예로는, 이소프렌, 부타디엔, 클로로프렌 등을 들 수 있다.

스티렌계 단량체로는, 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 트리에틸스티렌, 프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실 스티렌, 헵틸스티렌, 옥틸스티렌, 플로로스테렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 요오드스티렌, 니트로스티렌, 아세틸스티렌, 메톡시스티렌 및 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 질소 함유 방향족 비닐로는, 예를 들어, 비닐피리딘, 비닐 카르바졸 등을 들 수 있다.

단량체 (d) 로서 상이한 단량체 (d) 를 복수종, 사용해도 된다.

아크릴 수지 (1) 또는 (2) 에 함유되는 단량체 (d) 에 유래하는 구조 단위(d) 는, 통상, 아크릴 수지 100 중량부에 대해, 5 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 중량부 이하, 특히 바람직하게는, 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

또한 본 발명에 사용되는 아크릴 수지 (1) 및 (2) 를 제조할 때는 , 단량체(a)~(d) 와는 상이한 단량체로서, 분자 내에 복수의 올레핀성 이중 결합을 함유하는 단량체 (e) 를 함유하고 있어도 된다. 단량체 (e) 로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드로-S-트리아진, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트류 ; 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 에틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N-디알릴아크릴아미드 등의 비스(메트)아크릴아미드류 ; 알릴(메트)아크릴레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리알릴아민, 테트라알릴피로멜리테이트, N,N,N',N'-테트라알릴-1,4-디아미노부탄, 테트라알릴암모늄염 등을 들 수 있다.

단량체 (e) 로서 상이한 단량체 (e) 를 복수종, 사용해도 된다.

아크릴 수지 (1) 또는 (2) 에 함유되는 단량체 (e) 에 유래하는 구조 단위(e) 는, 통상, 아크릴 수지 100 중량부에 대해, 5 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 중량부 이하, 특히 바람직하게는, 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 아크릴 수지 (1) 의 제조 방법으로는, 예를 들어, 용액 중합법, 유화 중합법, 괴상 중합법, 현탁 중합법 등을 들 수 있다.

또, 아크릴 수지 (1) 의 제조에 있어서, 통상, 중합 개시제가 사용된다. 중합 개시제는 아크릴 수지 (1) 의 제조에 사용되는 모든 단량체의 합계 100 중량부에 대해서 0.1~5 중량부 정도 사용된다.

중합 개시제로는, 열중합 개시제나 광중합 개시제 등이 예시되고, 광중합 개시제로는, 예를 들어, 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤 등을 들 수 있다. 열중합 개시제로는, 예를 들어, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(2-히드록시메틸프로피오니트릴) 등의 아조계 화합물 ; 라우릴퍼옥사이드, tert-부틸히드로퍼옥사이드, 과산화벤조일, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 쿠멘히드로퍼옥시드, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, (3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥시드 등의 유기 과산화물 ; 과황산 칼륨, 과황산 암모늄, 과산화 수소 등 무기 과산화물 등을 들 수 있다. 또, 열중합 개시제와 환원제를 병용한 레독스계 개시제 등도 중합 개시제로서 사용할 수 있다.

아크릴 수지 (1) 의 제조 방법으로는, 그 중에서도, 용액 중합법이 바람직하다. 용액 중합법의 구체예로는, 원하는 단량체 및 유기 용매를 혼합하여 단량체의 농도를 20 중량% 이상, 바람직하게는 30~60 중량% 의 혼합액에 조제한 후, 질소 분위기 하에서, 중합 개시제를 첨가하여, 40~90℃ 정도, 바람직하게는 60~80℃ 정도에서 3~10 시간 정도 교반하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 반응을 제어하기 위해서, 사용하는 단량체나 중합 개시제를 중합 중에 첨가하거나 유기 용매에 용해한 후 첨가해도 된다.

여기에서, 유기 용매로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르 종류 ; n-프로필알코올, 이소프로필알코올 등의 지방족 알코올 종류 ; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 들 수 있다.

이렇게 하여 얻어지는 아크릴 수지 (1) 의 분자량으로는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 의 표준 폴리스티렌 환산에 의한 중량 평균 분자량이, 통상, 50,000~250,000 이다. 중량 평균 분자량이 50,000 이상이면, 고온 고습 하에서의 접착성이 향상되고, 유리 기판과 점착제층 사이의 들뜸, 벗겨짐이 저하되는 경향이 있고, 또한 리워크성이 향상되는 경향이 있으므로 바람직하고, 중량 평균 분자량이 250,000 이하이면, 광학 필름의 치수가 변화해도, 그 치수 변화에 점착제층이 추종하여 변동되므로, 액정 셀의 주연부의 밝기와 중심부의 밝기 사이에 차이가 없어져, 백화, 색 불균일이 억제되는 경향이 있으므로 바람직하다.

본 발명에 사용되는 아크릴 수지 (2) 의 제조 방법으로는, 예를 들어, 용액 중합법, 유화 중합법, 괴상 중합법, 현탁 중합법 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 용액 중합법이 바람직하다.

용액 중합법의 구체예로는, 원하는 단량체 및 유기 용매를 혼합하여 단량체의 농도를 40 중량% 이상, 바람직하게는 50~60 중량% 의 혼합액에 조제한 후, 질소 분위기 하에서, 중합 개시제를 0.001~0.2 중량부 정도 첨가하고, 40~90℃ 정도, 바람직하게는 50~70℃ 정도에서 8 시간 이상, 바람직하게는, 10~12 시간 정도 교반하는 방법 등을 들 수 있다.

아크릴 수지 (2) 에서 사용되는 중합 개시제는, 아크릴 수지 (1) 에서 사용된 것과 동일한 중합 개시제가 사용된다. 또, 유기 용매로는, 아크릴 수지 (1) 에서 사용된 것과 동일한 유기 용매가 사용된다.

이렇게 하여 얻어지는 아크릴 수지 (2) 의 분자량으로는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 의 표준 폴리스티렌 환산에 의한 중량 평균 분자량 (Mw) 이, 1,000,000～1,500,000 이다. 중량 평균 분자량이 1,000,000 이상이면, 고온 고습 하에서의 접착성이 향상되고, 유리 기판과 점착제층 사이의 들뜸, 벗겨짐이 저하되는 경향이 있고, 또한 리워크성이 향상되는 경향이 있으므로 바람직하다. 중량 평균 분자량이 1,500,000 이하이면, 광학 필름의 치수가 변화해도, 그 치수 변화에 점착제층이 추종하여 변동되므로, 액정 셀의 주연부의 밝기와 중심부의 밝기 사이에 차이가 없어져, 백화, 색 불균일이 억제되는 경향이 있으므로 바람직하다.

본 발명의 점착제에 사용되는 가교제는, 아크릴 수지 (2) 에 함유되는 극성 관능기와 가교할 수 있는 관능기를 분자 내에 2 개 이상 갖는 것으로서, 구체적으로는 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 금속 킬레이트계 화합물 및 아지리딘계 화합물 등이 예시된다.

여기에서, 이소시아네이트계 화합물이란, 예를 들어, 톨릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트, 수소 첨가 자일렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 테트라메틸자일렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐이소시아네이트 등을 들 수 있고, 또, 상기 이소시아네이트 화합물에 글리세롤, 트리메틸올프로판 등 폴리올을 반응하게 한 어덕트체나 이소시아네이트 화합물을 2, 3 량체 등으로 한 것에 대해서도 본 발명의 가교제이다. 이 중에서도 특히 톨릴렌디이소시아네이트의 어덕트체가 바람직하다.

에폭시계 화합물로는, 예를 들어, 비스 페놀 A 형의 에폭시 수지, 에틸렌글리콜글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민 및 1,3-비스(N,N'-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.

금속 킬레이트 화합물로는, 예를 들어, 알루미늄, 철, 동, 아연, 주석, 티탄, 니켈, 안티몬, 마그네슘, 바나듐, 크롬 및 지르코늄 등의 다가 금속에, 아세틸아세톤이나 아세토아세트산에틸이 배위된 화합물 등을 들 수 있다.

아지리딘계 화합물로는, 예를 들어, N,N-디페닐메탄-4,4'-비스(1-아지리딘카르복사이드), N,N'-톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카르복사미드), 트리에틸렌멜라민, 비스이소프탈로일-1-(2-메틸아지리딘), 트리-1-아지리디닐포스핀옥사이드, N,N'-헥사메틸렌-1,6-비스(1-아지리딘카르복사이드), 트리메틸올프로판-트리-β-아지리디닐프로피오네이트 및 테트라메틸올메탄-트리-β-아지리디닐프로피오네이트 등을 들 수 있다.

가교제로서 2 종류 이상의 가교제를 사용해도 된다. 점착제에 있어서의 가교제 (비휘발분) 의 사용량으로는, 아크릴 수지 (1) 및(2) 의 합계 100 중량부 (비휘발분) 에 대해서, 통상, 0.8～5 중량부 정도, 바람직하게는 1～3 중량부 정도이다. 일본 공개특허공보 2000-109771호에는 구체적으로, 아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 합계 100 중량부 (비휘발분) 에 대해서, 0.1 중량부 및 0.15 중량부의 가교제를 사용하고 있지만, 가교제의 양이 0.8 중량부 이상이면, 점착제 중의 미가교 성분이 감소하여, 후술하는 Y 의 값이 -0.15X＋41 보다 커지는 경향이 있어, 결과적으로, 유리 기판과 점착제층 사이의 들뜸, 벗겨짐 등의 내구성이 양호해지므로 바람직하다. 또, 5 중량부 이하이면, 점착제 중의 미가교 성분이 증가하여, 후술하는 Y 의 값이 0.45X＋24 보다 작아지는 경향이 있어, 결과적으로, 광학 필름의 치수 변화에 대해서 점착제층의 추종성이 우수하므로, 백화, 색 불균일이 저하되는 경향이 있어 바람직하다.

그 중에서도, 아크릴 수지 (1) 에 함유되는 극성 관능기가 수산기이고, 가교제가 이소시아네이트계 화합물이면, 그 수산기와 가교제의 반응성이 우수하므로, 아크릴 수지 (1) 에 있어서의 그 수산기의 양과 가교제의 양을 제어하는 것만으로 후술하는 Y 의 값을 간편하게 제어할 수 있다. 특히, 톨릴렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트에 글리세롤, 트리메틸올프로판 등 폴리올을 반응하게 한 어덕트체, 톨릴렌디이소시아네이트를 2 량체화한 것, 및 톨릴렌디이소시아네이트를 3 량체화한 것으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교제가 바람직하다.

본 발명의 점착제는, 이렇게 하여 얻어진 아크릴 수지 (1) 및 (2) 를 가교제로 가교하여 이루어지는 점착제에 있어서, 점착제에 대한 THF 불용분의 중량 백분율 X(%) 와, 식 (Ⅲ) 으로 표시되는 점착제의 테트라히드로푸란 불용분에 있어서의 고분자량 성분의 중량 백분율 Y(%) 가, 식 (Ⅰ) 및 (Ⅱ) 를 충족한다.

$40 \leq X \leq 70$ (Ⅰ)

$-0.51X + 41 < Y < 0.45X + 24$ (Ⅱ)

$Y = B-(100-X)\times C/100$ (Ⅲ)

식 중, X 는 점착제에 대한 테트라히드로푸란 불용분의 중량 백분율(%) 을 나타낸다. 구체적으로는, 이하의 방법으로 측정한다.

(i) 약 8cm×8cm 면적의 점착층 (두께 25㎛) 과 SUS 304 메쉬 (약 10cm×약 10cm , 중량(Wm)) 의 금속 메쉬를 부착한다.

(ii) (i) 에서 얻어진 부착물의 중량 (Ws) 을 칭량하고, 점착층이 안쪽이 되도록 4 회 접어 개어 호치키스로 고정시킨 후, 칭량한다 (Wb).

(iii) 125㎖ 의 유리 용기에 (ii) 에서 얻어진 메쉬를 넣고, THF 10㎖ 를 첨가하여 침지한 후, 이 유리 용기를 실온에서 6 일간 보관한다.

(iv) 유리 용기로부터 메쉬를 꺼내어, 120℃ 에서 24 시간 건조시킨 후, 칭량하고 (Wa), 다음 식에 기초하여 겔 분율을 계산한다.

X (중량%) $= [\{Wa-(Wb-Ws)-Wm\}/(Ws-Wm)]\times 100$

X 가 70% 이하이면, 가교 밀도가 낮아져, 유연성이 우수하고, 백화, 색 불균일 현상이 억제되는 경향이 있으므로 바람직하고, X 가 40% 이상이면 응집력이 향상되어, 내구성이 향상되는 경향이 있으므로 바람직하다.

식 (Ⅲ) 중의 B 는, 아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 혼합물에 있어서의 분자량 300,000 이상의 고분자량 성분의 중량 백분율을 나타내고, C 는, 점착제의 THF 용해분에 있어서의 분자량 300,000 이상의 고분자량 성분의 중량 백분율을 나타낸다. 즉, 식 (Ⅲ) 에 의해 정의되는 Y 는, 점착제 중의 THF 불용분, 즉, 가교제에 의해 가교된 성분의 중량 평균 분자량 300,000 이상의 고분자량 성분의 중량 백분율을 나타낸다.

또한, 상기 분자량 및 그 중량 백분율은, 겔 투과 크로마트그래피 (GPC) 의 표준 폴리스티렌 환산에 의해 측정된다.

Y 가 $0.45X + 24$ 미만이면 가교 밀도가 낮아져, 유연성이 우수하고, 백화, 색 불균일 현상이 억제되는 경향이 있으므로 바람직하다. Y 가 $-0.51X + 41$ 이상이면, 응집력이 향상되어, 내구성이 향상되는 경향이 있다.

본 발명의 점착제에는, 점착제층과 유리 기판의 밀착성을 향상시키기 위해서실란계 화합물을 함유시키는 것이 바람직하다. 실란 화합물은 단량체 및 올리고머 중 어느 것이어도 된다. 실란계 화합물 단량체로는, 예를 들어, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필디메톡시메틸실란, 3-글리시독시프로필에톡시디메틸실란 등을 들 수 있다. 실란 화합물의 올리고머로는, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란-테트라에톡시실란코폴리머, 메르캅토메틸트리메톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 메르캅토메틸트리메톡시실란-테트라에톡시실란코폴리머, 메르캅토메틸트리에톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 메르캅토메틸트리에톡시실란-테트라에톡시실란코폴리머, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 3-아크릴록시프로필트리메톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 비닐트리메톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 3-아미노프로필트리메톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란-테트라에톡시실란코폴리머, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란-테트라메톡시실란코폴리머, 2-(3,4에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란-테트라에톡시실란코폴리머, 테트라에톡시실란코폴리머 등을 들 수 있다.

본 발명의 점착제에, 2 종류 이상의 실란계 화합물을 사용해도 된다.

점착제에 있어서의 실란계 화합물의 사용량 (용액) 으로는, 아크릴 수지 조성물 100 중량부 (비휘발분) 에 대해서, 통상, 0.0001～10 중량부 정도이며, 바람직하게는 0.01～5 중량부의 양으로 사용된다. 실란계 화합물의 양이 0.0001 중량부 이상이면 점착제층과 유리 기판의 밀착성이 향상되므로 바람직하다. 또, 실란계 화합물의 양이 10 중량부 이하이면, 점착제층으로부터 실란계 화합물이 블리드 아웃하는 것을 억제하는 경향이 있으므로 바람직하다.

본 발명의 점착제는, 상기와 같이 아크릴 수지 (1), 아크릴 수지 (2) 및 가교제를 함유하고, 바람직하게는 실란계 화합물을 함유하지만, 추가로 가교 촉매, 내후 안정제, 점착부여제, 가소제, 연화제, 염료, 안료, 및 무기 필러 등을 배합시켜도 된다.

그 중에서도, 점착제에 가교 촉매와 가교제를 배합하면, 점착제 부착 광학 필름을 단시간의 숙성으로 조제할 수 있고, 그 필름을 함유하는 광학 적층체는, 광학 필름과 점착제층 사이의 들뜸, 벗겨짐, 점착제층 내에서의 발포를 억제하고, 또한 리워크성이 우수한 경우가 있다.

가교 촉매로는, 예를 들어, 헥사메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 폴리에틸렌이민, 헥사메틸렌테트라민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 이소포론디아민, 트리에틸렌디아민, 폴리아미노 수지 및 멜라민 수지 등의 아민계 화합물 등을 들 수 있다. 점착제에 가교 촉매로서 아민 화합물을 사용하는 경우, 가교제로는 이소시아네이트계 화합물이 바람직하다.

본 발명의 점착제 부착 광학 필름이란, 상기 점착제와 광학 필름으로 이루어지는 것이고, 그 제조 방법으로는, 예를 들어, 박리 필름 상에 유기 용제에 희석시킨 점착제를 도포하고, 60～120℃ 에서 0.5～10 분간 정도 가열하여 유기 용매를 증류 제거하여, 점착제층을 얻는다. 이어서, 점착제층에 광학 필름을 부착한 후, 온도 23℃, 습도 65% 의 분위기 하이면, 5～20 일정도 숙성시켜, 가교제가 충분히 반응한 후, 박리 필름을 박리하여 점착제 부착 광학 필름을 얻는 방법 ; 상기와 동일하게 점착제층을 얻은 후, 얻어진 박리 필름과 점착제층의 2 층의 적층체를, 박리 필름과 점착제층이 교대로 되도록 다층으로 조합한 후, 온도 23℃, 습도 65% 의 분위기 하이면, 5～20 일 정도 숙성시켜, 가교제가 충분히 반응한 후, 박리 필름을 박리하고, 대신하여 광학 필름을 부착하여, 추가로 박리 필름을 박리하여 점착제 부착 광학 필름을 얻는 방법 등을 들 수 있다.

여기에서, 박리 필름은, 점착제층을 형성할 때의 기재이다. 숙성 중이나 점착제 부착 광학 필름으로서 보존할 때에 진애 등의 이물로부터 점착제층을 보호하는 기재인 경우도 있다. 박리 필름의 구체예로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 등의 각종 수지로 이루어지는 필름을 기재로 하고, 이 기재의 점착제층과의 접합면에, 이형 처리 (실리콘 처리 등) 가 행해진 것 등을 들 수 있다.

본 발명의 점착제 부착 광학 필름에 사용되는 광학 필름이란, 광학 특성을 가지는 필름으로서, 예를 들어, 편광 필름, 위상차 필름 등을 들 수 있다. 편광 필름이란, 자연광 등의 입사광에 대해서, 편광을 출사하는 기능을 가지는 광학 필름이다. 편광 필름으로는, 광학축에 대해 평행인 진동면의 직선 편광을 흡수하고, 수직면인 진동면을 갖는 직선 편광을 투과하는 성질을 갖는 직선 편광 필름, 광학축에 대해 평행인 진동면의 직선 편광을 반사하는 편광 분리 필름, 편광 필름과 후술하는 위상차 필름을 적층한 타원 편광 필름 등을 들 수 있다. 편광 필름의 구체예로는, 1 축 연신된 폴리비닐알코올 필름에 요오드, 2 색성 염료 등의 2 색성 색소가 흡착 배향되어 있는 것 등을 들 수 있다.

위상차 필름이란, 1 축 또는 2 축 등의 광학 이방성을 갖는 광학 필름으로서, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드/폴리메틸메타아크릴레이트, 액정 폴리에스테르, 아세틸셀룰로오스, 고리형 폴리올레핀, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 비누화물, 폴리염화비닐 등으로 이루어지는 고분자 필름을 1.01～6 배 정도로 연신함으로써 얻어지는 연신 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리카보네이트 혹은 폴리비닐 알코올을 1 축 연신, 2 축 연신한 고분자 필름이 바람직하다.

위상차 필름으로는, 1 축성 위상차 필름, 광시야각 위상차 필름, 저광탄성률 위상차 필름, 온도 보상형 위상차 필름, LC 필름 (봉 형상 액정 비틀림 배향), WV필름 (원반 형상 액정 경사 배향), NH 필름 (봉 형상 액정 경사 배향), VAC 필름 (완전 2 축 배향형 위상차 필름), newVAC 필름 (2 축 배향형 위상차 필름) 등을 들 수 있다.

또한, 이들 광학 필름의 편면 또는 양면에 기판 필름 (Protective Film) 을 추가로 부착하고 있는 것도 광학 필름으로서 바람직하게 사용된다. 기판 필름으로는, 예를 들어, 본 발명의 아크릴 수지와는 상이한 아크릴 수지 필름, 3 아세트산 셀룰로오스 필름 등의 아세틸셀룰로오스계 필름, 폴리에스테르 수지 필름, 올레핀 수지 필름, 폴리카보네이트 수지 필름, 폴리에

테르에테르케톤 수지 필름, 폴리술폰 수지 필름 등을 들 수 있다. 기판 필름에는, 살리실산 에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등의 자외선 흡수제를 배합하고 있어도 된다. 기판 필름 중에서도, 아세틸셀룰로오스계 필름이 바람직하다.

본 발명의 광학 적층체란, 점착제 부착 광학 필름과 유리 기판으로 이루어지는 것이다. 광학 적층체는, 통상, 점착제 부착 광학 필름의 점착제층과 유리 기판이 부착하여 제조할 수 있다. 여기에서, 유리 기판으로는, 예를 들어, 액정 셀의 유리 기판, 방탄용 유리, 선글라스용 유리 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 액정 셀의 상부의 유리 기판에 점착제 부착 광학 필름 (상판 편광판) 의 점착제층을 부착하고, 액정 셀의 하부의 유리 기판에 다른 점착제 부착 광학 필름 (하판 편광판) 의 점착제층을 부착하여 이루어지는 광학 적층체는 액정 표시 장치로서 사용할 수 있으므로 바람직하다. 유리 기판의 재료로는, 예를 들어, 소다 라임 유리, 저알칼리 유리, 무알칼리 유리 등을 들 수 있다.

본 발명의 광학 적층체는, 광학적층체로부터 점착제 부착 광학 필름을 박리 한 후에도, 점착제층과 접하고 있던 유리 기판의 표면에, 흐림이나 접착제 잔여물 등이 거의 발생하지 않으므로, 박리된 유리 기판에 다시, 점착제 부착 광학 필름을 붙이는 것을 용이하게 실시할 수 있는, 즉, 리워크성이 우수하다.

실시예

이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예 중 「부」, 「%」라는 것은 특별한 언급이 없는 한 중량 기준이다. 또 비휘발분은, JIS K-5407 에 준한 측정 방법으로 실시하였다. 구체적으로는 점착제 용액을 임의의 중량, 샬레에 바르고, 방폭 오븐에서 115℃, 2 시간 건조시킨 후의 잔류 비휘발분 중량을 최초로 측정한 용액의 중량에 대해서 비율로 나타낸 것이다. 중량 평균 분자량 측정은 장치를 사용하여 표준 폴리스티렌 환산으로, 시료 농도 5mg/㎖, 시료 도입량 100㎕, 칼럼으로서 토소 (주) 제조 : TSKgel G6000H_{XL} 2 개, TSKgel G5000H_{XL} 2 개를 순서대로, 직렬로 된 것을 사용하고, 온도 40℃, 유속 1㎖/min 의 조건에서, 용출액으로서 테트라히드로푸란을 사용하여 구했다.

<아크릴 수지의 제조예>

(중합예 1)

냉각관, 질소 도입관, 온도계, 교반기를 구비한 반응기에, 아세트산 에틸 222 부를 주입하고, 질소 가스로 장치 내의 공기를 치환하여, 산소를 함유하지 않게 한 후, 내온을 75℃ 로 승온시켰다. 아조비스이소부티로니트릴 (이하 AIBN 라고 한다) 0.5 부를 아세트산 에틸 12.5 부에 용해시킨 용액을 전체량 첨가한 후, 내온을 74~76℃ 로 유지하면서, 단량체 (a) 로서 아크릴산부틸 36 부, 메타크릴산부틸 44 부, 아크릴산메틸 20 부의 혼합 용액을 3 시간에 걸쳐 반응계 내에 적하시켰다. 그 후, 내온 74~76℃ 에서 5 시간 보온하여, 반응을 완결하였다. GPC 의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 100,000 이었다.

(중합예 2~5)

표 1 에 나타내는 모노머 조성으로 하고, 중합예 1 과 거의 동일하게 하여 반응을 완결하였다.

[표 1]

	모노머 조성 (중량부)					Mw (× 10000)
	BA	BMA	MA	2HEA	AA	
중합예 1	36	44	20	0	0	10
중합예 2	35.2	44	20	0.8	0	10
중합예 3	35	44	20	1	0	9
중합예 4	35	44	20	0	1	10
중합예 5	99.5	0	0	0.5	0	10

BA : 아크릴산부틸, BMA : 메타크릴산부틸

MA : 아크릴산메틸, 2HEA : 아크릴산2-히드록시에틸

AA : 아크릴산

(중합예 6)

냉각관, 질소 도입관, 온도계, 교반기를 구비한 반응기에, 아세톤 81.8 부, 단량체 (a) 로서 아크릴산부틸 (이하 BA 라고 한다) 98.9 부, 단량체 (b) 로서 아크릴산 (이하 AA 라고 한다) 1.1 부의 혼합 용액을 주입하고, 질소 가스로 장치 내의 공기를 치환하여, 산소를 함유하지 않으면서, 내온을 55℃ 로 승온시킨 후, 아조비스이소부티로니트릴 (이하 AIBN 라고 한다) 0.14 부를 아세톤 10 부에 용해시킨 용액을 전량 첨가하였다. 개시제 첨가 1 시간 후, 단량체를 제거한 아크릴 수지의 농도 (이하, 반응 농도라고 하는 경우가 있다) 가 35 중량% 가 되도록 아세톤 용제를 첨가 속도 17.3 중량부/hr 로 연속적으로 반응기에 첨가하면서 내온 54~56℃ 에서 12 시간 보온하고, 마지막으로 아세트산 에틸 용제를 첨가하여 반응 농도가 20% 가 되도록 조절하였다. 중량 평균 분자량 1,200,000, Mw/Mn 는 3.9 였다.

(중합예 7~8)

표 2 에 나타내는 모노머 조성으로 하고, 중합예 6 과 거의 동일하게 하여 반응을 완결하였다.

표 2 에 중합예 6 으로부터 8 의 모노머 조성비 및 분자량, 분자량 분포를 정리하였다.

[표 2]

	모노머 조성 (중량부)			Mw (× 10000)	Mw/Mn
	BA	AA	HBA		
중합예 6	98.9	1.1	0	120	3.9
중합예 7	95	5	0	157	3.4
중합예 8	99	0	1	143	3.2

BA : 아크릴산부틸, AA : 아크릴산

HBA : 아크릴산4-히드록시부틸

(실시예 1)

<점착제의 제조예>

아크릴 수지 (1) 및 (2) 를, 표 3 의 중량 비율로 혼합하고, 아크릴 수지 조성물의 아세트산 에틸 용액을 얻었다. 얻어진 용액의 비휘발분 100 부에, 가교제인 톨릴렌디이소시아네이트의 어덕트체 (상품명 : 콜로네이트 L, 닛폰 폴리우레탄 공업 제조) 2 부 (비휘발분) 와, 실란 화합물 (상품명 : Y11597, 토레 다우코닝 제조) 0.1 부를 혼합시켜, 본 발명의 점착제를 얻었다.

<점착제 부착 광학 필름 및 광학 적층체의 제조예>

이와 같이 하여 얻어진 점착제를, 애플리케이터를 사용하여 이형 처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (린텍사 제조, 상품명 : PET3811) 의 이형 처리면에 건조 후의 두께가 25㎛ 가 되도록 도포하고, 90℃ 에서 1 분간 건조시켜, 시트 형상의 점착제를 얻었다. 이어서, 광학 필름으로서 편광 필름 (폴리비닐알코올에 요오드를 흡착시켜 연신한 것의 양면에 트리아세틸셀룰로오스계 보호 필름을 사이에 끼운 3 층 구조로 한 필름) 을 사용하고, 그 광학 필름 상에, 상기에서 얻어진 점착제를 갖는 면을 라미네이터에 의해 부착한 후, 온도 23℃, 습도 65% 의 조건에서 10 일간 숙성시켜 점착제층이 형성된 점착제 부착 광학 필름을 얻었다. 계속해서, 그 점착제 부착 광학 필름을 액정 셀용 유리 기판 (코닝사 제조, 1737) 의 양면

에 크로스 니콜이 되도록 부착하여, 광학 적층체를 얻었다. 이것을 80℃, 드라이(Dry)에서 96 시간 보관했을 경우 (내열성) 와, 60℃, 90%RH 에서 96 시간 보관했을 경우 (내습열성), 60℃ 로 가열 후, -20℃ 로 강온, 또한 60℃ 로 승온시키는 과정을 1 사이클 (1 시간) 로 하고, 100 사이클 보관했을 경우 (내열충격성, 표 4 중에서는 HS) 의 각각에 대해, 보관 후의 광학 적층체에 있어서의 내구성, 및 내열 조건시의 백화 발현 상태를 육안으로 관찰하였다. 결과를 하기 요령으로 분류하고, 표 4 에 나타내었다.

<광학 적층체의 백화성>

백화의 발현 상태의 평가는, 이하의 4 단계로 실시하였다.

◎ : 백화가 전혀 보이지 않는다.

○ : 백화가 거의 눈에 띄지 않는다.

△ : 백화가 약간 눈에 띈다.

× : 백화가 현저하게 관찰된다.

<광학 적층체의 내구성>

내구성의 평가는, 이하의 4 단계로 실시하였다.

◎ : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화가 전혀 보이지 않는다.

○ : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화가 거의 보이지 않는다.

△ : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화가 조금 눈에 띈다.

× : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화가 현저하게 관찰된다.

<리워크성>

우선, 상기 광학 적층체를 25mm×150mm 의 시험편에 조제하였다. 다음으로, 이 시험편을 부착 장치 (후지 플라스틱 기계 (주) 제조 「라미파카」) 를 사용하여 액정 셀용 유리 기판 (닛폰 이타가라스 (주) 제조 소다 라임 유리) 에 부착시키고, 50℃, 5kg/㎠ (490.3kPa) 에서 20 분간 오토클레이브로 처리하였다. 계속하여 50℃ 에서 2 시간 가열 처리를 실시한 후, 50℃ 의 오븐 중에서 48 시간 보관한 후, 23℃, 상대 온도 65%RH 분위기 중에서 이 부착 시험편을 300mm/min 의 속도로 180°방향으로 박리하고, 유리판 표면 상태를 관찰한 결과, 양호했다.

(실시예 2～16 비교예 1～8)

실시예 1 에 준하여 아크릴 수지 (1) 및 (2) 을 표 3 에 나타내는 중량비로 혼합하고, 아크릴 수지 조성물의 아세트산 에틸 용액을 얻었다. 얻어진 용액의 비휘발분 100 부에, 가교제와 실란 화합물을 혼합시켜, 본 발명의 점착제를 얻었다.

표 3 에 아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 혼합비, 가교제 종류 및 양, 실란 화합물 종 및 양, 아크릴 수지 (1) 및 (2) 의 혼합물에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율 B 를 정리하였다.

[표 3]

	아크릴수지 (1)		아크릴수지 (2)		B (%)	가교제		실란 화합물	
	중합예	비휘발분 (부)	중합예	비휘발분 (부)		종류	사용량 (부)	종류	사용량 (부)
실시예 1	1	30	6	70	58.4	콜로네이트L	2.0	Y11597	0.1
실시예 2	1	30	6	70	58.4	콜로네이트L	2.3	X-41-1805	0.1
실시예 3	2	30	6	70	56.8	콜로네이트L	2.3	X-41-1805	0.1
실시예 4	2	30	6	70	56.8	콜로네이트L	3.0	X-41-1805	0.1
실시예 5	3	30	6	70	58.3	콜로네이트L	3.0	X-41-1805	0.1
실시예 6	3	30	6	70	58.3	콜로네이트L	2.3	X-41-1805	0.1
실시예 7	3	30	6	70	58.3	콜로네이트L	2.0	Y11597	0.1
실시예 8	3	30	6	70	58.3	FL-2	0.8	Y11597	0.1
실시예 9	3	30	6	70	58.3	콜로네이트L	1.8	X-41-1805	0.1
실시예 10	3	30	6	70	58.3	콜로네이트L	2.0	Y11597	0.1
실시예 11	3	40	6	60	48.1	콜로네이트L	2.0	X-41-1805	0.1
실시예 12	3	40	6	60	48.1	콜로네이트L	2.5	X-41-1805	0.1
실시예 13	4	30	6	70	57.3	콜로네이트L	2.5	X-41-1805	0.1
실시예 14	3	10	6	90	73.1	콜로네이트L	1.3	Y11597	0.1
실시예 15	3	40	6	60	48.1	콜로네이트L	3.0	X-41-1805	0.1
실시예 16	3	40	6	60	48.1	콜로네이트L	2.0	Y11597	0.1
비교예 1	3	10	6	90	73.1	콜로네이트L	2.0	Y11597	0.1
비교예 2	4	40	6	60	49.5	콜로네이트L	2.5	X-41-1805	0.1
비교예 3	3	40	6	60	48.1	콜로네이트L	1.5	X-41-1805	0.1
비교예 4	3	50	6	50	40.9	콜로네이트L	1.5	X-41-1805	0.1
비교예 5	5	10	7	100	80.5	콜로네이트L	1.3	Y11597	0.1
비교예 6	3	30	8	70	60.1	콜로네이트L	0.2	Y11597	0.1
비교예 7	3	30	6	70	58.3	D-140N	0.9	Y11597	0.1
비교예 8	3	30	8	70	60.1	콜로네이트L	0.1	Y11597	0.1

표 3 중의 가교제 및 실란 화합물의 약호를 이하에 나타낸다.

콜로네이트 L : 닛폰 폴리우레탄 공업 (주) 제조 톨릴렌디이소시아네이트 어덕트체「콜로네이트 L」

D-140N : 미츠이 타케다 케미컬 (주) 제조 이소포론디이소시아네이트 어덕트체「타케네이트 D-140N」

FL-2 : 스미카 바이엘 우레탄 (주) 제조 톨릴렌디이소시아네이트 이소시아누레이트체 「스미쥴 FL-2」

Y11597 : 토레 다우코닝 (주) 제조 실란제 「Y11597」

X-41-1805 : 신에츠 화학 공업 제조 실리콘알콕시올리고머 「X-41-1805」

표 4 에 점착제에 대한 테트라히드로푸란 불용분의 중량 백분율(%) X, 점착제의 테트라히드로푸란 용해분에 있어서의 분자량 300,000 이상의 성분의 중량 백분율(%) C, Y (= B-(100-X)×C/100), 및 백화, 내열, 내습, HS 내구성의 결과를 나타내었다.

표 4 의 결과는 도 1 에 정리하였다. 실시예를 (○) 비교예를 (▲) 로 표시하였다.

리워크성은 모두 양호하였다.

[표 4]

	X (%)	C (%)	Y (%)	-0.15X+41	0.45X+24	백화	내습열	내열	HS
실시예 1	46.0	30.1	42.2	34.1	44.7	○	◎	◎	○
실시예 2	45.7	25.6	44.5	34.2	44.5	◎	◎	◎	○
실시예 3	55.4	34.2	41.6	32.7	48.9	◎	◎	◎	○
실시예 4	59.1	33.4	43.2	32.1	50.6	◎	◎	◎	◎
실시예 5	58.6	37.7	42.7	32.2	50.4	◎	◎	◎	○
실시예 6	55.6	38.6	41.1	32.7	49.0	◎	◎	◎	○
실시예 7	58.0	40.3	41.3	32.3	50.1	○	◎	◎	◎
실시예 8	44.2	32.3	40.2	34.4	43.9	○	◎	◎	◎
실시예 9	51.8	38.0	39.9	33.2	47.3	◎	◎	◎	◎
실시예 10	57.2	37.8	42.1	32.4	49.7	◎	◎	◎	◎
실시예 11	59.1	33.0	34.6	32.1	50.6	○	◎	○	◎
실시예 12	62.7	32.4	36.0	31.6	52.2	○	○	◎	◎
실시예 13	45.8	29.4	41.3	34.1	44.6	○	◎	◎	◎
실시예 14	49.7	54.3	45.7	33.6	46.3	◎	○	◎	○
실시예 15	65.1	32.8	36.6	31.2	53.3	○	◎	○	○
실시예 16	56.0	33.7	33.3	32.6	49.2	◎	○	◎	○
비교예 1	58.9	49.9	52.6	32.2	50.5	○	△	◎	◎
비교예 2	40.6	24.7	34.8	34.9	42.2	◎	△	◎	◎
비교예 3	52.0	35.1	31.2	33.2	47.4	◎	×	◎	△
비교예 4	49.9	27.3	27.2	33.5	46.5	◎	×	◎	○
비교예 5	56.8	51.7	58.2	32.5	49.6	△	×	○	◎
비교예 6	59.3	12.3	55.0	32.1	50.7	×	×	×	○
비교예 7	50.0	23.0	46.7	33.5	46.5	×	◎	◎	◎
비교예 8	56.3	16.2	53.0	32.6	49.3	△	◎	×	◎

[산업상의 이용 가능성]

본 발명의 점착제는, 예를 들어, TN 액정 셀 (TFT) 등의 광학 적층체에 바람직한 점착제로서 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 조성물을 STN 액정 셀의 점착제에 사용하면, 얻어지는 광학 적층체의 색 불균일을 억제할 수 있다.

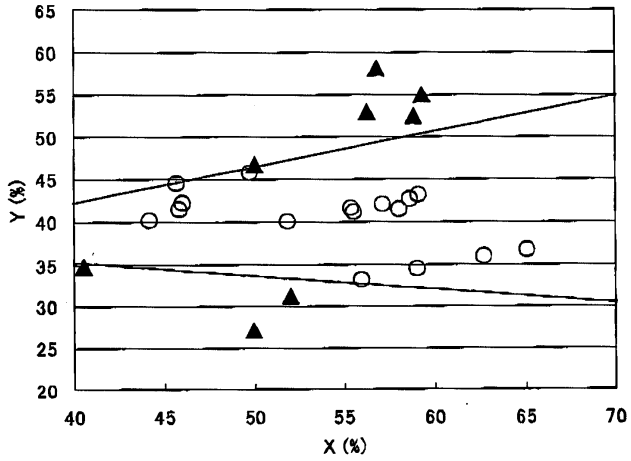
발명의 효과

본 발명의 점착제는, 점착제에 있어서의 테트라히드로푸란 (THF) 에 가용인 저분자량 성분의 양, 즉, 점착제 중의 미가교 성분의 양을 제어함으로써, 유연성이 우수하고, 광학 필름 등이 우수한 밀착성을 광학 적층체에 부여한다. 또, 광학 필름과 그 점착제를 적층한 점착제 부착 광학 필름은, 예를 들어 액정 셀의 유리 기판에 적층하면, 본 발명의 광학 적층체를 부여한다. 이러한 광학 적층체는, 습열 조건 하, 광학 필름 및 유리 기판의 치수 변화에 기인하는 응력을 점착제층이 흡수·완화하기 때문에, 국부적인 응력 집중이 경감되고, 유리 기판에 대한 점착제층의 들뜸, 벗겨짐이 억제된다. 또, 불균일한 응력 분포에 기인하는 광학적 결함이 방지되므로, 유리 기판이 TN 액정 셀 (TFT) 인 경우, 백화가 억제된다.

또한, 그 점착제 부착 광학 필름을 다시 부착시키기 위하여 광학 적층체로부터 그 필름을 박리한 후에도, 점착제층과 접하고 있던 유리 기재의 표면에, 흐림이나 접착제의 잔여분 등이 거의 발생하지 않는, 이른바, 리워크성이 우수하다. 이로써, 한 번 적층한 점착제 부착 광학 필름을 광학 적층체의 유리 기판으로부터 박리해도, 박리 후의 유리 기판의 표면에 접착제의 잔여분이나 흐림이 억제되어, 다시, 유리 기판으로서 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 표 4 의 X 및 Y 의 상관을 나타내었다 ; 실시예를 (○) 비교예를 (▲) 으로 나타내고, 오른쪽 하강 직선은 Y = -0.15X + 41 을 나타내며, 오른쪽 상승 직선은 Y = 0.45X + 24 를 나타낸다.

도면

도면1