

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 5월 16일 (16.05.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/069907 A1

- (51) 국제특허분류:
C09J 133/04 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/008646
- (22) 국제출원일: 2012년 10월 22일 (22.10.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0116000 2011년 11월 8일 (08.11.2011) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울특별시 영등포구 여의도동 20
번지, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 하재웅 (HA, Jae Woung); 305-739 대전광역시
유성구 관평동 대덕테크노밸리 9단지아파트 901동
910호, Daejeon (KR). 김영민 (KIM, Young-Min); 305-
500 대전광역시 유성구 용산동 725번지 푸르지오하임
203동 402호, Daejeon (KR). 한정섭 (HAN, Jung Sup);
609-390 부산광역시 금정구 장전동 227-5번지 선정에
이스하임 902호, Busan (KR). 송공주 (SONG, Kong
Ju); 305-301 대전광역시 유성구 봉명동 도안휴먼시아
6단지아파트 602동 1202호, Daejeon (KR). 이금형
(LEE, Kumhyoung); 305-810 대전광역시 유성구 전민
동 292-2번지 화이트빌 301호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울특
별시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌
딩 1403호, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접
수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION FOR AN ANTISTATIC PROTECTIVE FILM, AND PRODUCTION METHOD THERE-
FOR

(54) 발명의 명칭 : 대전방지성 보호필름용 점착제 조성물 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive composition for a protective film which is made using an acrylic resin
able to minimise the occurrence of static electricity while exhibiting film soiling resistance and a low peeling force during protect-
ive-film peeling, wherein the acrylic resin comprises (A) a mixture comprising from 80 to 99.9 wt.% of a polymer of a (meth)acrylic
acid ester monomer having a C1 to C14 acrylic group and a (meth)acrylic acid ester monomer containing an alkylene oxide unit,
and from 0.1 to 20 wt.% of a monomer having a carboxyl group and/or a hydroxyl group or a mixture of such monomers, and (B)
from 5 to 30 parts by weight, with respect to 100 parts by weight of the mixture (A), of a reactive emulsifier containing an alkylene
oxide unit and a double bond structure able to undergo radical polymerization with the polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 보호필름 박리 시 필름 내오염성 및 저박리력을 나타내면서 정전기 발생을 최소화시킬 수 있는
아크릴계 수지로 이루어져 있고, 상기 아크릴계 에멀전 수지는, (A) C₁-C₁₄ 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량
체 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기
및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 혼합물 및 (B) 상기 혼합물(A) 100 중량
부에 대해 상기 중합체와 라디칼 중합이 가능한 이중결합 구조 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 반응형 유화제 5 내
지 30 중량부 를 포함하는 조성으로 이루어진 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물에 관한 것이다.



WO 2013/069907 A1

명세서

발명의 명칭: 대전방지성 보호필름용 점착제 조성물 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 대전방지성 보호필름용 점착제 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 아크릴계 수지 입자와 외부 가교제를 포함하는 조성으로 이루어져 있고, 상기 아크릴계 에멀전 수지 입자는, 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 중합체와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 혼합물 및 상기 중합체와 라디칼 중합이 가능한 이중결합 구조 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 반응형 유화제를 포함하는 조성으로 이루어진 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 금속 제품이나 플라스틱 판 등의 표면을 보호하기 위한 보호 필름이 널리 사용되고 있다. 그 표면보호 필름용 점착제로는 내후성이나 투명성 등의 이유로 아크릴계 점착제가 많이 사용된다. 아크릴계 점착제로는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단량체와 카르복실기, 수산기 또는 에폭시기 등의 관능기를 포함하는 단량체를 공중합시킨 공중합체를 폴리 이소시아네이트 화합물, 멜라민 수지, 에폭시 수지 등으로 가교시킨 것이 사용되고 있다.
- [3] 이러한 표면 보호필름의 피착체인 편광필름, 플라스틱판, 가전제품, 자동차 등은 먼지 등의 오물 방지의 목적뿐만 아니라 정전기로부터의 보호도 중요하다. 따라서, 표면 보호필름에서 일정한 점착력 이상의 박리력과 함께 대전 방지 기능은 매우 중요하다.
- [4] 일반적으로 정전기는 두 개의 다른 물체를 마찰시킬 때 발생하는 마찰 대전, 서로 밀착된 물체가 떨어질 때 발생하는 박리 대전 등이 있고, 발생한 정전기에 의해 먼지 등의 이물 흡입, 디바이스의 정전파괴, 측정기기의 오작동, 화재 등이 야기될 수 있다.
- [5] 특히, 근래에는 컴퓨터의 보급, 액정 TV, 휴대전화의 다기능에 의한 시장의 확대 등으로 액정 디스플레이의 수요가 현저한 성장을 보이고 있으며, 각 부속 장치가 집적화되어 정전기에 취약해져 정전기 발생 억제가 중요시되고 있다.
- [6] 또한, 액정 디스플레이가 대형화되면서 액정표시장치 제조 시 사용되는 편광판의 크기 또한 확대되고 공정의 고속화가 진행되면서 편광판에 부착된 보호필름 박리 시 정전기가 과도하게 발생하게 되어 액정표시장치 내부의 액정 배향에 영향을 주어 화상 불량을 유발하게 된다.
- [7] 상기와 같은 정전기 발생을 막기 위하여 편광판의 외면 또는 보호필름

기재층의 외면에 대전방지층을 형성하는 방법이 있으나, 그 효과는 미미하고 정전기 발생을 근본적으로 억제하지 못하였다. 따라서, 정전기 발생을 근본적으로 억제하기 위해서는 점착제에 대전방지기능이 필요하다.

- [8] 이와 같이 점착제에 대전방지기능을 부여하기 위한 종래기술로는 도전성 금속 분말이나 탄소 입자와 같은 전도성 성분을 갖는 물질을 수지에 첨가하는 방법, 계면활성제 형태의 이온성 또는 비이온성 물질을 첨가하는 방법 등이 있다. 그러나, 상기와 같이 첨가제로 대전 방지 기능을 구현하는 경우, 다량의 첨가제가 들어가야 하므로 첨가제가 점착제 표면으로 이행되어 점착 물성이 저하되는 등의 문제점이 있다.
- [9] 대한민국 공개특허공보 제2004-0030919호는 5 중량% 이상의 유기염을 첨가하여 대전방지 효과를 부여하고자 하였으나, 이 방법은 고가의 유기염을 다량으로 사용해야 한다는 문제점이 있었다.
- [10] 대한민국 공개특허공보 제2006-0128659호는 금속이온과 결합을 형성할 수 있는 킬레이트제 및 알칼리류 금속염을 포함하여 내습열 조건에서 백화현상을 방지하는 방법을 제시하고 있다. 그러나, 이 역시 다량의 첨가제로 인하여 저속 박리력이 감소하는 문제가 있다.
- [11] 일본 공개특허공보 제2007-2111호에는 측쇄에 알킬렌 옥사이드 관능기를 가진 단량체를 1~60 중량부 공중합하여 첨가되는 금속이온의 킬레이트 역할을 부여함으로써 첨가제 양을 줄이며 대전방지 특성을 구현하는 기술적 사상을 공지하고 있다. 그러나, 사용되는 점착제의 극성이 크게 증가하여 내구성 평가 후 경시변화가 일어나 점착력이 크게 증가하며, 동시에 대전방지 특성도 크게 악화되는 경향이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 대전 방지 기능을 갖는 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체들의 공중합체와 상기 공중합체와 라디칼 중합 가능한 반응성 계면활성제를 사용하여 아크릴계 수지 입자를 제조하고, 상기 아크릴계 수지 입자와 반응하는 관능기를 갖는 가교제를 소정의 비율로 혼합하는 경우, 대전방지성, 저점착력 및 재박리성이 우수함을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

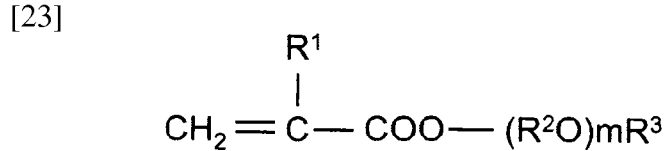
- [14] 본 발명에 따른 보호필름용 점착제 조성물은,
- [15] 아크릴계 수지 입자와, 상기 아크릴계 에멀전 수지 입자 100 중량부에 대해 0.5 내지 5 중량부의 외부 가교제를 포함하는 조성으로 이루어져 있고, 상기

아크릴계 에멀전 수지 입자는,

- [16] (A) C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체와 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 혼합물 및
- [17] (B) 상기 혼합물(A) 100 중량부에 대해 상기 중합체와 라디칼 중합이 가능한 이중결합 구조 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 반응형 유화제 5 내지 30 중량부를 포함하는 조성으로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [18] 본 발명에 따른 보호필름용 점착제 조성물은 친수성의 알킬렌 옥사이드 단위를 포함하는 고분자량의 아크릴계 점착 수지 입자를 가교시킴으로써 대전방지제를 첨가하지 않아도 보호필름의 박리 시 정전기의 발생을 최소화할 수 있고, 반응형 유화제를 사용하여 유화제가 피착제 표면에 전사되는 현상을 최소화할 수 있다.
- [19] 구체적으로, 상기 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타) 아크릴산 에스테르 단량체는, 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 단량체와 중합체를 형성하여 아크릴계 점착 수지 입자의 응집력을 향상시킨다.
- [20] 본 발명에 따른 구체적인 실시예에서, 상기 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타) 아크릴산 에스테르 단량체는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 및 라우릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [21] 상기 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 아크릴계 점착 수지 입자 내에 대전 방지성을 부여하고, 본 발명에 따른 구체적인 실시예에서, 폴리에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜-폴리부틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜-폴리부틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 부톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 옥톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 라우록시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 스테아록시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 옥톡시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트 등으로

이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 더욱 구체적으로는, 하기 화학식 1로 표현되는 알콕시폴리아킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르 단량체일 수 있다.

[22] <화학식 1>



[24] 상기 식에서,

[25] R^1 은 수소원자 또는 메틸기이며,

[26] R^2O 는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌 옥사이드가 1종 또는 2종 이상이고, 2종 이상인 경우에는 블록상 또는 랜덤상으로 부가되어 있어도 되고,

[27] R^3 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,

[28] m 은 알킬렌 옥사이드의 평균 부가 몰수로 6 내지 17의 정수이다.

[29] 상기 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 함량은 중합체 전체 중량 대비 5 내지 15 중량%인 것이 바람직하다. 5 중량% 미만인 경우에는 목적하는 대전 방지성을 발휘할 수 없고, 15 중량% 초과인 경우에는 중합체의 응집력이 저하되므로 바람직하지 않다.

[30] 또한, 상기 중합체의 함량은, 중합체 및 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물의 전체 중량 대비 80 내지 99.9 중량%이고, 80 중량% 미만인 경우에는 만족할 만한 점착력을 확보할 수 없으므로 바람직하지 않다.

[31] 상기 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물은 외부 가교제와 반응하여 응집력을 향상시키고 필름과 부착력을 증진시켜 보호필름 박리 시 기재 표면으로의 점착수지 전사를 방지할 수 있다.

[32] 본 발명에 따른 구체적인 실시예에서, 상기 카르복시기를 가진 단량체는, 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산, 이타콘산, 및 아크릴산, 메타아크릴산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 수산기를 가진 단량체는 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 히드록시옥틸(메타)아크릴레이트, 히드록시라우릴(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필글리콜(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[33] 상기 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물의 함량은 중합체 및 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 전체중량 대비 0.1 내지 20 중량%일 수 있다.

[34] 0.1 중량% 미만일 때에는 외부 가교제와 가교도가 부족하여 보호필름 박리시 기재의 표면을 오염시킬 수 있고, 20 중량%를 초과할 때에는 점착수지의 응집력이 너무 강하여 점착력이 악화될 수 있어 바람직하지 않다.

[35] 한편, 경우에 따라서는, 점착수지의 응집력을 보장하고 필름과의 부착력을

향상시켜 박리 시 기재 표면으로 점착수지의 전사를 방지하고, 보호필름으로서 적절한 저박리력을 유지하기 위해 내부 가교제를 혼합물(A)에 첨가할 수 있다.

[36] 이 때 내부 가교제의 함량은 중합체, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 및 내부 가교제의 전체 중량 대비 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[37] 이 때, 상기 혼합물(A)는 상기 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 19.9 중량% 및 아크릴레이트기 또는 비닐기를 가진 내부 가교제가 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[38] 0.1 중량% 미만일 때에는 내부가교도 또는 응집력이 부족하여 충분한 내구성을 얻기 어려운 경향이 있으며, 따라서 외부가교제 사용량이 많아지고, 10 중량% 초과할 때에는 점착 수지의 응집력이 너무 강하여 보호필름의 점착력이 저하되므로 바람직하지 않다.

[39] 내부 가교제는 유화 중합시 라디칼 중합이 가능한 2개 이상의 불포화기를 포함하는 유기 가교제로서, 알릴메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트, 헥산디올프로폭시레이트디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에톡시레이트디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜프로폭시레이트디아크릴레이트, 트리메틸프로판에톡시레이트트리아크릴레이트, 트리메틸프로판프로폭시레이트트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨에톡시레이트트리아크릴레이트, 펜타에리트로톨프로폭시레이트트리아크릴레이트, 비닐트리메톡시실란 및 디비닐벤젠 등에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 알릴메타크릴레이트일 수 있다.

[40] 또한, 본 발명에 따른 아크릴계 점착 수지 입자는 상기 중합체와 라디칼 중합이 가능한 이중결합 구조 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 반응형 유화제를 상기 혼합물(A) 100 중량부에 대해 5 내지 30 중량부 포함한다.

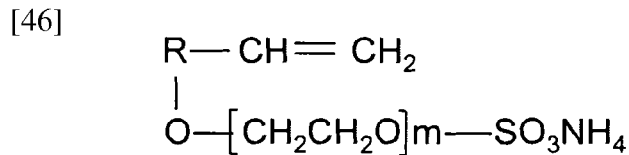
[41] 상기 반응형 유화제는 계면활성제로써 중합 반응시 초기 입자 생성, 생성된 입자의 크기 조절 및 입자의 안정성을 유지하고 친수성의 알킬렌 옥사이드 단위로 인해 우수한 젖음성 및 대전방지성을 발휘하는 동시에 중합체와 라디칼 중합하여 공중합체를 형성함으로써 응집력을 더욱 향상시킨다. 그 결과, 알킬렌 옥사이드 단위 수가 증가하는 경우에도 점착제의 피착제로의 전사가 최대한 억제된다.

[42] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 이중결합 구조 및 알킬렌 옥사이드

단위를 함유하는 반응형 유화제는 알킬에테르 폴리알킬렌옥사이드 설포네이트일 수 있다.

- [43] 이 때, 상기 알킬렌 옥사이드 단위 수는 5 내지 50 일 수 있고, 5 미만 혹은 50 초과인 경우에는 유화제로서의 안정성이 저하된다. 또한, 상기 알킬에테르의 알킬기는 바람직하게는 9 내지 11의 탄소로 이루어질 수 있고, 중합체와 라디칼 중합 가능한 이중결합 구조를 포함할 수 있다.
- [44] 상기한 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 반응형 유화제는, 하기의 화학식 2로 표현되는 암모늄 알킬에테르 폴리에틸렌옥사이드 설포네이트일 수 있다.

[45] <화학식 2>



- [47] 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 9의 알킬기이고, m은 5 내지 50이다. 구체적으로, R은 탄소수 7 내지 9의 알킬기일 수 있다.
- [48] 상기한 아크릴계 점착 수지 입자는 외부 가교제로 가교되어 점착력의 응집력을 향상시킨다. 상기 외부 가교제는 화학적 가교제로서, 유기계 가교제 또는 무기계 가교제일 수 있으며, 상기 아크릴계 에멀전 수지 입자 100중량부에 대하여 0.5 내지 5 중량부인 것이 바람직하다. 0.5 중량부 미만으로 사용하면 외부가교제를 사용하여 얻고자 하는 점착력 증가가 미미하고 5 중량부를 초과하여 사용하더라도 점착력이 더 이상 증가하지 않는다.
- [49] 상기 유기계 가교제는 바람직하게는 아지리딘 가교제일 수 있고, 상기 아지리딘 가교제는 트리스([(β)-N-아지리디닐]프로피오네이트)를 포함하고 있는 아지리딘 가교제인 것이 바람직하고, 구체적으로, 트리메틸올프로판 트리스([(β)-N-2-메틸-1-아지리디닐] 프로피오네이트), 펜타에리트리톨 트리스([(β)-N-2-아지리디닐]프로피오네이트)일 수 있다.
- [50] 또한, 상기 무기계 가교제는, 예를 들어, 알루미늄 아세틸아세토네이트, 알루미늄 아세테이트, 징크 아세테이트, 크로뮴 아세테이트, 징크 암모늄 카보네이트, 및 지르코늄 암모늄 카보네이트 등으로 이루어진 금속 킬레이트계 화합물로 이루어진 금속 킬레이트군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [51] 본 발명에 따른 보호필름용 점착제 조성물은, 하나의 구체적인 예에서,
- [52] (A) C₁-C₁₄ 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 혼합물 100 중량부에 대해, (B) 상기 중합체와 라디칼 중합이 가능한 이중결합 구조를 포함하는 반응성 계면활성제 5 내지 30 중량부 및 중합 개시제 0.1 내지 3 중량부를 투입하여 아크릴계 수지 입자를 중합하고, (C) 상기 아크릴계 에멀전 수지 입자 100 중량부에 대해 0.5 내지 5 중량부의 외부

가교제를 분산하여 제조한다.

- [53] 상기 혼합물(A)에는 아크릴레이트기 또는 비닐기를 가진 내부 가교제가 0.1 내지 10 중량% 더 포함될 수 있고, 이 때, 상기 중합체의 함량은, 80 내지 99 중량%이고, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물의 함량은 0.1 내지 19.9 중량%일 수 있다.

- [54] 상기 중합개시제는 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염 및 과산화수소 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [55] 상기한 방법으로 제조된 아크릴계 수지는 알칼리성 물질로 중화시킨 다음에 점착제의 주성분으로 사용된다. 상기 알칼리성 물질은 1가 금속 또는 2가 금속의 수산화물, 염화물, 탄산염 등의 무기물, 암모니아 또는 유기 아민 등일 수 있으며, 암모니아를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

- [56] 상기 중화된 아크릴계 점착수지에 아지리딘 가교제, 또는 무기계 가교제 용액을 분산시킴으로써 본 발명에 따른 보호필름용 점착제 조성물을 제조할 수 있다.

- [57] 또한, 본 발명은 또한 상기한 보호필름용 점착제 조성물이 필름의 일면 또는 양면에 도포되어 형성된 보호필름을 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [58] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[59]

[60] <실시예 1>

[61] 아크릴계 점착제의 제조

- [62] 교반날개, 온도계, 질소가스 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 3L 용량의 유리 반응기에 증류수 300 g을 넣고 교반하면서 반응기 내부를 질소로 치환하여 질소 분위기 하에서 70°C로 승온시키고 이를 30분간 유지하였다.

- [63] 별도로, 부틸아크릴레이트(BA) 500 g, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 370 g, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴산에스테르 단량체(에틸렌옥사이드 단위수: 11 (#EO=11)) 100 g, 아크릴산(AA) 20 g, 알릴메타크릴레이트(AMA) 10 g을 혼합한 단량체 혼합물에 20 중량%의 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드(#EO=5)설포네이트 50 g, 소듐카보네이트 2 g 및 증류수 500 g으로 이루어진 용액을 투입하여 유화액을 제조하였다.

- [64] 상기 유리반응기에 상기 유화액과 3 중량% 과황산 암모늄 수용액 120 g을 4시간 투입하고, 이후 3 중량% 과황산 암모늄 수용액 20 g을 더 투입한 다음, 30분 동안 80°C로 승온하고 1시간 동안 이 온도를 유지시킨 다음, 상온으로 냉각하여 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

- [65] 상기 에멀전 아크릴계 수지에 28 중량%의 암모니아 수용액을 첨가하여 pH를 7.5로 조절하였다.

[66]

[67] 점착제 코팅된 보호필름의 제조

[68] 에멀전 아크릴계 수지 100 g에 외부가교제로

트리메틸올프로판트리스-(1-(2-메틸)아지리디노)프로피오네이트 1 g을 넣고 120분간 교반한 후 에멀전 아크릴 수지를 38 μm PET필름 위에 도포하고, 80°C의 오븐에서 2분간 건조하여 아크릴계 점착수지 층이 20 μm 두께를 갖도록 하고, 이것을 이형지와 라미네이션하여 점착테이프를 제조하였다.

[69]

[70] <실시예 2>

[71] 실시예 1의 단량체 조성에서 반응성 계면활성제인 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트에서 #EO=5를 #EO=10으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[72]

[73] <실시예 3>

[74] 실시예 1의 단량체 조성에서 반응성 계면활성제인 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트에서 #EO=5를 #EO=30으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[75]

[76] <실시예 4>

[77] 실시예 1의 단량체 조성에서 반응성 계면활성제인 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트에서 #EO=5를 #EO=40으로 변경하고 투입량을 50 g에서 30 g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[78]

[79] <실시예 5>

[80] 실시예 1의 단량체 조성에서 반응성 계면활성제인 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트에서 #EO=5를 #EO=50으로 변경하고 투입량을 50 g에서 30 g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[81]

[82] <실시예 6>

[83] 실시예 2의 단량체 조성에서 반응성 계면활성제인 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=10)의 투입량을 50g에서 100 g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[84]

[85] <실시예 7>

[86] 실시예 2의 단량체 조성에서 반응성 계면활성제인 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=10)의 투입량을 50 g에서 200 g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[87]

[88] <실시예 8>

[89] 실시예 2의 단량체 조성에서 반응성 계면활성제인 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=10)의 투입량을 50 g에서 300 g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[90]

[91] <비교예 1>

[92] 실시예 1의 조성에서 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=5) 50 g을 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=10) 50 g과 20 중량%의 소듐폴리옥시에틸렌 라우릴에테르설포네이트 50 g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[93]

[94] <비교예 2>

[95] 실시예 1의 조성에서 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=5) 50을 20 중량%의 소듐폴리옥시에틸렌 라우릴에테르설포네이트 50 g, 20 중량%의 폴리옥시에틸렌라우릴에테르 수용액 50 g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[96]

[97] <비교예 3>

[98] 비교예 1의 조성에서 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=10) 50 g과 20 중량%의 소듐폴리옥시에틸렌 라우릴에테르설포네이트 50 g을 20 중량%의 소듐폴리옥시에틸렌 라우릴에테르설포네이트 100 g으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[99]

[100] <비교예 4>

[101] 비교예 1의 조성에서 노닐에테르 폴리에틸렌옥사이드설페이트(#EO=10) 50 g과 20 중량%의 소듐폴리옥시에틸렌 라우릴에테르설포네이트 50 g을 20 중량%의 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르 100 g으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[102]

[103] <실험예>

[104] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 아크릴계 에멀전 점착제의 점착특성을 하기의 방법으로 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[105]

[106] 표면 저항 측정

[107] 제조된 수성 아크릴 에멀전 점착제가 코팅된 PET 필름을 Mitsubishi 4탐지점 표면저항측정기를 이용하여 최소한 4곳 이상 30초간 측정하여 그 평균값을 표면저항값으로 사용하였다.

[108]

[109] 박리력 시험

[110] 점착 테이프 시편의 점착력은 JIS Z 0237에 준하고 2kg 롤러 300 mm/min의 속도로 2회 왕복시켜 Sus판 위에 부착시키고 1일 동안 상온에서 숙성시킨 후 TA Texture Analyzer 기기를 사용하여 300 mm/min의 속도로 180도 박리하면서 측정하였다.

[111]

[112] 장기 내습열성 오염 테스트

[113] 유리판에 140mm*25mm 크기로 제단한 점착시트를 부착하고 항온항습 오븐에 넣고 50°C, 85% 조건에서 3일 동안 보관 후 다시 상온에서 10분 후 점착시트를 박리할 때 유리판에 자국이나 점착제가 묻어 나오는 정도를 5점법으로 나타내었다.

[114]

[115] <표 1>

[116]

구분	장기 내습열 ¹⁾ 오염성	표면저항($\Omega/\square$)	박리력(gf/in)
실시예 1	1	5.6×10^{12}	32
실시예 2	0	4.8×10^{12}	35
실시예 3	0	2.1×10^{12}	31
실시예 4	2	6.3×10^{11}	26
실시예 5	2	8.8×10^{10}	45
실시예 6	1	1.3×10^{11}	38
실시예 7	1	7.6×10^{10}	40
실시예 8	2	5.9×10^{10}	67
비교예 1	3	OVER RANGE	31
비교예 2	3	7.0×10^{11}	43
비교예 3	4	1.2×10^{12}	55
비교예 4	5	1.7×10^{12}	44

[117] 1) 0-5: 점수가 낮을수록 보호필름 박리 시 피착제 표면에 전사가 없음

[118]

[119] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예들은 반응형 유화제와 일반형 유화제를 함께 사용한 비교예들(비교예 1, 비교예 3, 비교예 4) 및 2종류의 일반형 유화제를 함께 사용한 비교예 2에 비해서 장기 내습열 오염성이 개선되었음을 알 수 있다, 즉, 실시예들은 비교예들에 비해서 보호필름 박리시 피착제 표면에 전사가 감소하였다.

[120] 또한, 실시예들을 참조하면, 반응성 계면활성제의 에틸렌 옥사이드 단위수가 증가하거나 함량이 증가할수록 표면저항이 감소함을 알 수 있다. 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 5에서 에틸렌 옥사이드의 단위 수가 증가할수록 표면저항이 감소하고 있고, 실시예 2 및 실시예 6 내지 실시예 8에서 반응성 계면

활성제의 함량이 증가할수록 표면저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[121]

[122] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[123]

본 발명에 따른 보호필름용 점착제 조성물은 친수성의 알킬렌 옥사이드 단위를 포함하는 고분자량의 아크릴계 점착 수지 입자를 가교시킴으로써 대전방지제를 첨가하지 않아도 보호필름의 박리 시 정전기의 발생을 최소화할 수 있고, 반응형 유화제를 사용하여 유화제가 피착제 표면에 전사되는 현상을 최소화할 수 있다.

[124]

청구범위

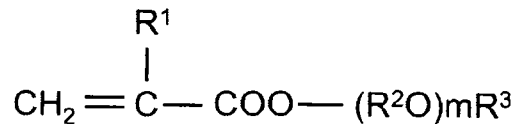
- [청구항 1] 아크릴계 수지 입자와, 상기 아크릴계 에멀전 수지 입자 100 중량부에 대해 0.5 내지 5 중량부의 외부 가교제를 포함하는 조성으로 이루어져 있고, 상기 아크릴계 에멀전 수지 입자는, (A) C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체와 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 혼합물 및
- (B) 상기 혼합물(A) 100 중량부에 대해 상기 중합체와 라디칼 중합이 가능한 이중결합 구조 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 반응형 유화제 5 내지 30 중량부를 포함하는 조성으로 이루어진 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 및 라우릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는
- 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 폴리에틸렌글리콜-폴리부틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 폴리프로필렌글리콜-폴리부틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 부톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 옥톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 라우록시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 스테아록시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 옥톡시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이

트 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서, 상기 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 하기 화학식 1로 표현되는 알콕시폴리아alkylene글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르 단량체인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

<화학식 1>



상기 식에서,

R¹은 수소원자 또는 메틸기이며,

R²O는 탄소수 2 내지 4의 에틸렌 옥사이드가 1종 또는 2종 이상이고, 2종 이상인 경우에는 블록상 또는 랜덤상으로 부가되어 있어도 되고,

R³는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,

m은 에틸렌 옥사이드의 평균 부가 몰수로 6 내지 17의 정수이다.

[청구항 5]

제 1 항에 있어서, 상기 카르복시기를 가진 단량체는, 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산, 이타콘산, 및 아크릴산, 메타아크릴산로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 수산기를 가진 단량체는 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 히드록시옥틸(메타)아크릴레이트, 히드록시라우릴(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필글리콜(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 6]

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물(A)는, 상기 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 19.9 중량% 및 아크릴레이트기 또는 비닐기를 가진 내부 가교제가 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 혼합물인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 7]

제 6 항에 있어서, 상기 내부 가교제는 알릴메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이

트,에틸렌글리콜디메타크릴레이트,헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트,에틸렌글리콜디메타크릴레이트,헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트,헥산디올프로폭시레이트디아크릴레이트,네오펜틸글리콜에톡시레이트디아크릴레이트,네오펜틸글리콜프로폭시레이트디아크릴레이트,

트리메틸프로판에톡시레이트트리아크릴레이트,트리메틸프로판프로폭시레이트트리아크릴레이트,펜타에리트리톨에톡시레이트트리아크릴레이트,펜타에리트로톨프로폭시레이트트리아크릴레이트, 비닐트리메톡시실란 및 디비닐벤젠 등에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 8]

제 1 항에 있어서, 상기 이중결합 구조 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 반응형 유화제는 알킬에테르 폴리알킬렌옥사이드 설포네이트(alkylether polyethyleneoxide sulfonate)인 것을 특징으로 하는 보호필름용 조성물.

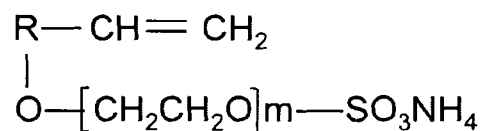
[청구항 9]

제 8 항에 있어서, 상기 알킬에테르 폴리알킬렌옥사이드 설포네이트는 9 내지 11개의 탄소로 이루어진 알킬기를 가지고 에틸렌 옥사이드 단위가 5 내지 50인 암모늄 알킬에테르 폴리에틸렌옥사이드 설포네이트인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 10]

제 8 항에 있어서, 상기 알킬에테르 폴리알킬렌옥사이드 설포네이트는 하기 화학식 2로 표현되는 암모늄 알킬에테르 폴리에틸렌옥사이드 설포네이트인 것을 특징으로 하는 보호필름용 조성물:

<화학식 2>



상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 9의 알킬기이고, m은 5 내지 50이다.

[청구항 11]

제 1 항에 있어서, 상기 외부 가교제는 유기계 가교제 또는 무기계 가교제인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 12]

제 11 항에 있어서, 상기 유기계 가교제는 아지리딘 가교제인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 13]

제 11 항에 있어서, 상기 무기계 가교제는 알루미늄 아세틸아세토네이트, 알루미늄 아세테이트, 징크 아세테이트, 크로뮴 아세테이트, 징크 암모늄 카보네이트, 및 지르코늄 암모늄 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을

특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물.

[청구항 14]

(A) C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;
 (B) 상기 혼합물(A) 100 중량부에 상기 중합체와 라디칼 중합이 가능한 이중결합 구조를 포함하는 반응성 계면활성제 대해 5 내지 30 중량부 및 0.1 내지 3 중량부의 중합개시제를 추가로 투입하여 중합하는 단계; 및
 (C) 상기 혼합물(A) 100 중량부에 대해 0.5 내지 5 중량부의 외부 가교제를 분산시키는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물의 제조방법.

[청구항 15]

제 14 항에 있어서, 상기 혼합물(A)는, 상기 중합체 80 내지 99.9 중량%와, 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체 또는 이들의 혼합물 0.1 내지 19.9 중량% 및 아크릴레이트기 또는 비닐기를 가진 내부 가교제가 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 혼합물인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물의 제조방법.

[청구항 16]

제 14 항에 있어서, 상기 중합개시제는 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염 및 과산화수소 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 보호필름용 점착제 조성물의 제조방법.

[청구항 17]

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 하나에 따른 점착제가 필름의 일면 또는 양면에 도포되어 형성된 것을 특징으로 하는 보호필름.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/008646**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09J 133/04(2006.01)i, C09J 4/00(2006.01)i, C09J 7/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J 133/04; C09J 133/14; C09J 7/02; C09J 175/04; C09J 9/00; C09J 133/06; C09J 7/00

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: acryl, external cross-linking agent, (metha)acrylic acid ester monomer, alkylene oxide, antistatic, protection film, adhesion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 09-208910 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 12 August 1997 See claim 1; paragraphs [0013], [0031], [0036], [0044].	1-5,8-14,16,17 6,7,15
Y	JP 2006-111846 A (NITTO DENKO CORP.) 27 April 2006 See claims 1, 5; paragraphs [0026], [0028], [0084], [0085].	1-5,8-14,16,17
A	JP 2008-280375 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 20 November 2008 See abstract; claims 1-4.	1-17
A	KR 10-2007-0041238 A (LG CHEM. LTD.) 18 April 2007 See claims 1-22.	1-17
A	KR 10-2009-0132564 A (NITTO DENKO CORPORATION) 30 December 2009 See abstract; claims 4-7.	1-17



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

28 MARCH 2013 (28.03.2013)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2013 (28.03.2013)

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/KR2012/008646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 09-208910 A	12.08.1997	JP 4096209 B2	04.06.2008
JP 2006-111846 A	27.04.2006	CN 1749344 A	22.03.2006
		CN 1749344 B	12.10.2011
		CN 1749344 C0	22.03.2006
		EP 1637572 A1	22.03.2006
		EP 2277967 A1	26.01.2011
		JP 04917267 B2	03.02.2012
		JP 2011-202176 A	13.10.2011
		KR 10-1183790 B1	17.09.2012
		KR 10-1187479 B1	02.10.2012
		KR 20060051328 A	19.05.2006
		US 2006-0057368 A1	16.03.2006
		US 7887914 B2	15.02.2011
JP 2008-280375 A	20.11.2008	NONE	
KR 10-2007-0041238 A	18.04.2007	CN 101326254 A	17.12.2008
		CN 101326254 B	08.09.2010
		EP 1943321 A1	16.07.2008
		EP 1943321 B1	16.05.2012
		JP 2009-511705 A	19.03.2009
		US 2007-0087133 A1	19.04.2007
		US 7655285 B2	02.02.2010
		WO 2007-043822 A1	19.04.2007
KR 10-2009-0132564 A	30.12.2009	CN 102516902 A	27.06.2012
		CN 1727426 A	01.02.2006
		CN 1727426 C0	01.02.2006
		EP 1621596 A2	01.02.2006
		EP 1621596 A3	08.02.2006
		EP 1621596 B1	27.01.2010
		EP 2105484 A1	30.09.2009
		EP 2107092 A1	07.10.2009
		EP 2107092 B1	27.06.2012
		EP 2241604 A1	20.10.2010
		EP 2258782 A2	08.12.2010
		EP 2258782 A3	05.10.2011
		JP 04404370 B2	13.11.2009
		JP 04800018 B2	12.08.2011
		JP 05-030307 B2	06.07.2012
		JP 05030251 B2	06.07.2012
		JP 05030306 B2	06.07.2012
		JP 2006-063311 A	09.03.2006
		JP 2006-328348 A	07.12.2006
		JP 2007-217441 A	30.08.2007
		JP 2009-132936 A	18.06.2009
		JP 2009-167415 A	30.07.2009
		JP 2010-043276 A	25.02.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/008646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 2011-122169 A	23.06.2011
		JP 2012-184434 A	27.09.2012
		JP 4404370 B2	27.01.2010
		JP 4800018 B2	26.10.2011
		KR 10-1007454 B1	12.01.2011
		KR 10-1121310 B1	22.03.2012
		KR 10-2009-0132565 A	30.12.2009
		US 2006-0024494 A1	02.02.2006
		US 2008-0176976 A1	24.07.2008
		US 2009-0317635 A1	24.12.2009
		US 7795334 B2	14.09.2010
		US 7842742 B2	30.11.2010
		US 7846999 B2	07.12.2010
		US 7989525 B2	02.08.2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>C09J 133/04(2006.01)i, C09J 4/00(2006.01)i, C09J 7/02(2006.01)i</i>																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09J 133/04; C09J 133/14; C09J 7/02; C09J 175/04; C09J 9/00; C09J 133/06; C09J 7/00 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: 아크릴, 외부가교제, (메타)아크릴산 에스테르 단량체, 알킬렌 옥사이드, 대전방지, 보호필름, 접착																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 09-208910 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 1997.08.12 청구항 1; 단락[0031], [0013], [0036], [0044] 참조.</td> <td>1-5, 8-14, 16, 17 6, 7, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-111846 A (NITTO DENKO CORP.) 2006.04.27 청구항 1, 5; 단락 [0026], [0028], [0084], [0085] 참조.</td> <td>1-5, 8-14, 16, 17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-280375 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 2008.11.20 요약; 청구항 1-4 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2007-0041238 A (주식회사 엘지화학) 2007.04.18 청구항 1-22 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2009-0132564 A (닛토덴코 가부시카이가이샤) 2009.12.30 요약; 청구항 4-7 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y A	JP 09-208910 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 1997.08.12 청구항 1; 단락[0031], [0013], [0036], [0044] 참조.	1-5, 8-14, 16, 17 6, 7, 15	Y	JP 2006-111846 A (NITTO DENKO CORP.) 2006.04.27 청구항 1, 5; 단락 [0026], [0028], [0084], [0085] 참조.	1-5, 8-14, 16, 17	A	JP 2008-280375 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 2008.11.20 요약; 청구항 1-4 참조.	1-17	A	KR 10-2007-0041238 A (주식회사 엘지화학) 2007.04.18 청구항 1-22 참조.	1-17	A	KR 10-2009-0132564 A (닛토덴코 가부시카이가이샤) 2009.12.30 요약; 청구항 4-7 참조.	1-17
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y A	JP 09-208910 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 1997.08.12 청구항 1; 단락[0031], [0013], [0036], [0044] 참조.	1-5, 8-14, 16, 17 6, 7, 15																		
Y	JP 2006-111846 A (NITTO DENKO CORP.) 2006.04.27 청구항 1, 5; 단락 [0026], [0028], [0084], [0085] 참조.	1-5, 8-14, 16, 17																		
A	JP 2008-280375 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 2008.11.20 요약; 청구항 1-4 참조.	1-17																		
A	KR 10-2007-0041238 A (주식회사 엘지화학) 2007.04.18 청구항 1-22 참조.	1-17																		
A	KR 10-2009-0132564 A (닛토덴코 가부시카이가이샤) 2009.12.30 요약; 청구항 4-7 참조.	1-17																		
☐ 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 신규성 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 2013년 03월 28일 (28.03.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 03월 28일 (28.03.2013)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 홍성란 전화번호 82-42-481-5405 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 09-208910 A	1997.08.12	JP 4096209 B2	2008.06.04
JP 2006-111846 A	2006.04.27	CN 1749344 A	2006.03.22
		CN 1749344 B	2011.10.12
		CN 1749344 C0	2006.03.22
		EP 1637572 A1	2006.03.22
		EP 2277967 A1	2011.01.26
		JP 04917267 B2	2012.02.03
		JP 2011-202176 A	2011.10.13
		KR 10-1183790 B1	2012.09.17
		KR 10-1187479 B1	2012.10.02
		KR 20060051328 A	2006.05.19
		US 2006-0057368 A1	2006.03.16
		US 7887914 B2	2011.02.15
JP 2008-280375 A	2008.11.20	없음	
KR 10-2007-0041238 A	2007.04.18	CN 101326254 A	2008.12.17
		CN 101326254 B	2010.09.08
		EP 1943321 A1	2008.07.16
		EP 1943321 B1	2012.05.16
		JP 2009-511705 A	2009.03.19
		US 2007-0087133 A1	2007.04.19
		US 7655285 B2	2010.02.02
		WO 2007-043822 A1	2007.04.19
KR 10-2009-0132564 A	2009.12.30	CN 102516902 A	2012.06.27
		CN 1727426 A	2006.02.01
		CN 1727426 C0	2006.02.01
		EP 1621596 A2	2006.02.01
		EP 1621596 A3	2006.02.08
		EP 1621596 B1	2010.01.27
		EP 2105484 A1	2009.09.30
		EP 2107092 A1	2009.10.07
		EP 2107092 B1	2012.06.27
		EP 2241604 A1	2010.10.20
		EP 2258782 A2	2010.12.08
		EP 2258782 A3	2011.10.05
		JP 04404370 B2	2009.11.13
		JP 04800018 B2	2011.08.12
		JP 05-030307 B2	2012.07.06
		JP 05030251 B2	2012.07.06
		JP 05030306 B2	2012.07.06
		JP 2006-063311 A	2006.03.09
		JP 2006-328348 A	2006.12.07
		JP 2007-217441 A	2007.08.30
		JP 2009-132936 A	2009.06.18
		JP 2009-167415 A	2009.07.30
		JP 2010-043276 A	2010.02.25

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 2011-122169 A	2011.06.23
		JP 2012-184434 A	2012.09.27
		JP 4404370 B2	2010.01.27
		JP 4800018 B2	2011.10.26
		KR 10-1007454 B1	2011.01.12
		KR 10-1121310 B1	2012.03.22
		KR 10-2009-0132565 A	2009.12.30
		US 2006-0024494 A1	2006.02.02
		US 2008-0176976 A1	2008.07.24
		US 2009-0317635 A1	2009.12.24
		US 7795334 B2	2010.09.14
		US 7842742 B2	2010.11.30
		US 7846999 B2	2010.12.07
		US 7989525 B2	2011.08.02