(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 2 월 6 일 (06.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/021622 A1

(51) 국제특허분류:
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006868

(22) 국제출원일: 2013 년 7 월 31 일 (31.07.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0084808 2012 년 8 월 2 일 (02.08.2012) KR
10-2013-0090172 2013 년 7 월 30 일 (30.07.2013) KR

(71) 출원인: **동우화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 570-977 전라북도 익산시 신흥동 740-30, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: **최한영 (CHOI, Han Young)**; 451-782 경기도 평택시 포승읍 도곡리 삼부르네상스아파트 201 동 502 호, Gyeonggi-do (KR). **허지혜 (HEO, Ji Hye)**; 451-782 경기도 평택시 포승읍 도곡리 삼부르네상스 1 단지아파트 103 동 502 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 다래 (DARAE IP FIRM)**; 135-080 서울시 강남구 테헤란로 131, 10 층 (역삼동, 한국지식재산센터), 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2014/021622 A1

(54) **Title**: ADHESIVE COMPOSITION

(54) **발명의 명칭** : 점착제 조성물

(57) **Abstract**: The present invention relates to an adhesive composition and, more specifically, to an adhesive composition which contains a specific compound as an additive component thereof, or as a component of a copolymer contained in the adhesive composition, thus having excellent solubility in an organic solvent, effectively inhibiting the corrosion of a metal layer, and having excellent adhesive durability with the metal layer under severe conditions (high temperature and high humidity).

(57) **요약서**: 본 발명은 점착제 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정의 화합물을 점착제 조성물의 첨가제 성분 또는 점착제 조성물에 함유되는 공중합체의 구성성분으로 함유함으로써, 유기용매에 대한 용해성이 우수하면서 동시에 금속층의 부식을 효과적으로 억제할 수 있고, 가혹조건(고온 및 다습)에서 금속층과의 점착 내구성이 우수한 점착제 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 점착제 조성물

기술분야

[1] 본 발명은 유기용매계에 적용이 가능하면서 금속의 부식방지 기능을 갖는 점착제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[2] 일반적으로 액정표시장치(Liquid crystal display device, LCD)는 액정을 포함하고 있는 액정셀과 편광판이 구비되며, 상기 액정표시장치의 표시 품위를 향상시키기 위하여 여러 가지 광학필름(위상차판, 시야각 확대필름, 휘도 향상필름 등)이 사용된다.

[3] 이러한 편광판 및 광학필름은 점착제를 사용하여 액정셀에 접합한다. 점착제는 접착성 및 투명성이 우수한 아크릴계 중합체를 베이스로 하는 아크릴계 점착제가 많이 사용된다. 아크릴계 점착제의 가교는 가교제와 아크릴계 중합체의 관능성 단량체와의 결합을 이용한다.

[4] 그러나, ITO 등의 금속층을 포함하는 액정셀은 점착제 내부에 함유된 H_2O 및 O_2에 의해 부식이 발생되어 금속 산화물, 수산화물, 기타 부식성 생성물이 형성된다. 이들은 액정표시장치의 전기적 또는 기계적 안정성을 저하시키거나 시인성 확보 및 신뢰성에 문제를 발생시킬 수 있다.

[5] 특히, 이러한 문제는 고온 및 다습한 환경에 노출된 경우 더욱 악화될 수 있다.

[6] 금속의 부식성을 개선하기 위하여, 점착제 조성물에 다양한 부식방지제를 사용하는 방법이 공지되어 있다. 부식방지제로는 아조화합물(한국공개특허 제2010-31111호), 카르복시기를 함유한 단량체(한국등록특허 제671,356호) 및 인, 황, 질소, 또는 산소 등의 원자를 적어도 하나 이상 함유하는 화합물(한국등록특허 제1,047,925호) 등이 제시되어 있다.

[7] 이중 인계 화합물은 다양한 분야에서 부식방지제로 사용되고 있으나 통상 물에 용해되므로 그 사용 분야가 제한되는 한계가 있다. 특히 물의 사용을 제한하고 있는 액정표시장치 등의 전기/전자 분야에서는 사용할 수 없는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

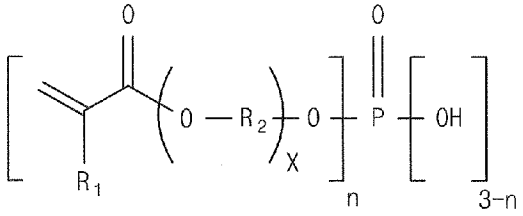
기술적 과제

[8] 본 발명은 인산 작용기를 갖는 특정의 화합물을 사용하여, 유기용매에 대하여 우수한 용해성을 나타내면서 동시에 금속층의 부식을 억제할 수 있는 점착제 조성물을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

[9] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 함유하는 점착제 조성물을 제공한다.

[10] [화학식 1]

[11] 

[12] (상기 식 중, R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, X는 1 내지 10의 정수이며, n은 1 내지 2의 정수임).

[13] 바람직하기로, 상기 화학식 1은 R_2가 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고 X는 1 내지 6의 정수일 수 있다.

[14] 상기 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체 및 화학식 1의 화합물을 함유할 수 있다.

[15] 상기 화학식 1의 화합물은 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부를 함유할 수 있다.

[16] 상기 점착제 조성물은 화학식 1의 화합물을 함유하여 공중합된 아크릴계 공중합체를 함유할 수 있다.

[17] 상기 아크릴계 공중합체는 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체, 가교 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체, 및 화학식 1의 화합물을 함유할 수 있다.

[18] 상기 화학식 1의 화합물은 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여, 1 내지 20중량부를 함유할 수 있다.

[19] 상기 아크릴계 공중합체는 중량평균분자량(폴리스티렌 환산, Mw)이 5만 내지 200만일 수 있다.

[20] 상기 점착제 조성물은 화학식 1의 화합물을 함유하여 공중합된 아크릴계 공중합체, 및 화학식 1의 화합물을 함유할 수 있다.

발명의 효과

[21] 본 발명의 점착제 조성물은 유기용매에 대한 용해성이 우수하면서 동시에 금속층의 부식을 효과적으로 억제할 수 있는 이점이 있다.

[22] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 금속층과의 점착력이 우수할 뿐만 아니라, 고온 또는 고온 다습한 조건하에서의 점착 내구성이 우수한 이점이 있다.

[23] 따라서, 상기 점착제 조성물은 금속 또는 금속산화물 반도체 등의 접합이 많이 요구되는 전기/전자 부품 분야에서 그 활용도가 높을 것으로 예상된다.

발명의 실시를 위한 형태

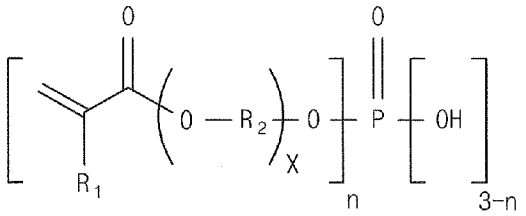
[24] 본 발명은 유기용매계에 적용이 가능하면서 금속의 부식방지 기능을 갖는 점착제 조성물에 관한 것이다.

[25]

[26] 이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[27] 본 발명의 점착제 조성물은 하기 화학식 1의 화합물을 함유한다.

[28] [화학식 1]

[29] 

[30] (상기 식 중, R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, X는 1 내지 10의 정수이며, n은 1 내지 2의 정수임).

[31] 바람직하기로는 R_2가 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 1 내지 6의 정수인 것이 좋다.

[32] 상기 화학식 1의 화합물은 금속 표면과 화학적으로 반응하여 자연적으로 일종의 보호막(부식 방지 피막)을 형성함으로써 금속층의 부식을 효과적으로 억제할 수 있다. 상기 화합물은 금속 표면에 흡수되어 점착 계면에 안정한 보호막을 형성하여 물이 금속층의 표면에 작용하는 것을 방지하므로 부식을 억제할 수 있는 것이다.

[33] 또한, 화학식 1에 함유된 -(O-R_2)- 작용기의 반복에 의해 유기용매에 용해가 가능할 수 있다.

[34] 또한, 일반적으로 상기 화학식 1의 화합물 등과 같은 인산이 함유된 화합물은 알코올 또는 물에 대한 용해도는 높으나 유기용매 중 특히 비극성 유기용매에는 용해도가 낮은 특성이 있다.

[35] 그러나, 본 발명과 같이 점착제 분야에 사용되는 경우에는 점착제의 용매로 아세톤 또는 메틸에틸케톤 등의 극성용매가 사용되므로 상기 화학식 1의 화합물의 용해성은 특별히 고려하지 않아도 된다.

[36] 이러한 화학식 1의 화합물은 합성되거나 시판되는 제품을 사용할 수있다. 시판품으로는 일례로 로디아(RHODIA)사 제품의 PAM 시리즈를 사용할 수 있다. 그 중에서 PAM100, PAM200이 극성유기용매와의 상용성이 우수하여 바람직하다.

[37]

[38] 한편, 본 발명의 점착제 조성물은 상기 화학식 1의 화합물을 함유하여 공중합된 아크릴계 공중합체를 함유할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 아크릴계 공중합체를 형성하는 단량체의 성분으로 사용된다.

[39] 본 발명의 아크릴계 공중합체는 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체, 가교 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체 및 화학식 1의 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 여기서, (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 의미한다.

[40] 상기 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체로는 n-부틸(메타)아크릴레이트, 2-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트,

에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트,
n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트,
펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트,
이소옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트,
데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[41] 상기 가교 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체는 화학 결합에 의해 점착제 조성물의 응집력 또는 점착 강도를 보강하여 내구성과 절단성을 부여하기 위한 역할을 한다. 예컨대 히드록시기를 갖는 단량체, 카르복시기를 갖는 단량체, 아미드기를 갖는 단량체, 3차 아민기를 갖는 단량체 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[42] 히드록시기를 갖는 단량체로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트,
2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-드록시부틸(메타)아크릴레이트,
4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트,
2-히드록시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트,
2-히드록시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 알킬렌기의 탄소수가 2-4인 히드록시알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸비닐에테르,
5-히드록시펜틸비닐에테르, 6-히드록시헥실비닐에테르,
7-히드록시헵틸비닐에테르, 8-히드록시옥틸비닐에테르,
9-히드록시노닐비닐에테르, 및 10-히드록시데실비닐에테르 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 4-히드록시부틸비닐에테르가 바람직하다.

[43] 카르복시기를 갖는 단량체로는 (메타)아크릴산, 크로톤산 등의 1가산;
말레인산, 이타콘산, 푸마르산 등의 2가산 및 이들의 모노알킬에스테르;
3-(메타)아크릴로일프로피온산; 알킬기의 탄소수가 2-3인
2-히드록시알킬(메타)아크릴레이트의 무수호박산 개환 부가체, 알킬렌기의 탄소수가 2-4인 히드록시알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트의 무수 호박산 개환 부가체, 및 알킬기의 탄소수가 2-3인 2-히드록시알킬(메타)아크릴레이트의 카프로락톤 부가체에 무수 호박산을 개환 부가시킨 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 (메타)아크릴산이 바람직하다.

[44] 아미드기를 갖는 단량체로는 (메타)아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드,
N-3차부틸아크릴아미드, 3-히드록시프로필(메타)아크릴아미드,
4-히드록시부틸(메타)아크릴아미드, 6-히드록시헥실(메타)아크릴아미드,
8-히드록시옥틸(메타)아크릴아미드, 및 2-히드록시에틸헥실(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있으며, 이들중에서 (메타)아크릴아미드가 바람직하다.

[45] 3차 아민기를 갖는 단량체로는 N,N-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트,
N,N-(디에틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, 및
N,N-(디메틸아미노)프로필(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[46] 이러한 가교 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체는 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 10중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 8중량부인 것이 좋다. 함량이 0.05중량부 미만인 경우 점착제의 응집력이 작아지게 되어 내구성이 저하될 수 있으며, 10중량부 초과인 경우 높은 겔분율에 의해 점착력이 떨어지고 내구성에 문제를 야기할 수 있다.

[47] 상기 화학식 1의 화합물은 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하기로는 2 내지 10중량부인 것이 좋다. 함량이 1중량부 미만이면 부식 방지 효과가 미비할 수 있고 20중량부를 포함하는 경우에는 점착력이 너무 높아 재작업성을 저하시킬 수 있는 문제가 있다.

[48] 아크릴계 공중합체는 상기 단량체들 이외에 다른 중합성 단량체를 점착력을 저하시키지 않는 범위, 예컨대 총량에 대하여 10중량부 이하로 더 함유할 수 있다.

[49] 공중합체의 제조방법은 특별히 한정되지 않으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 괴상중합, 용액중합, 유화중합 또는 현탁중합 등의 방법을 이용하여 제조할 수 있으며, 용액중합이 바람직하다. 또한, 중합 시 통상 사용되는 용매, 중합개시제, 분자량 제어를 위한 연쇄이동제 등을 사용할 수 있다.

[50] 아크릴계 공중합체는 겔투과크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC)에 의해 측정된 중량평균분자량(폴리스티렌 환산, Mw)이 5만 내지 200만인 것이 바람직하며, 보다 바람직하기로는 40만 내지 200만인 것이 좋다. 중량평균분자량이 5만 미만인 경우 공중합체 간의 응집력이 부족하여 점착 내구성에 문제를 야기할 수 있고, 200만 초과인 경우 도공 시 공정성을 확보하기 위하여 다량의 희석 용매를 필요로 할 수 있다.

[51] 본 발명의 점착제 조성물은 가교제를 추가로 함유할 수 있다.

[52] 가교제는 밀착성 및 내구성을 향상시킬 수 있고, 고온에서의 신뢰성 및 점착제의 형상을 유지시킬 수 있다.

[53] 상기 가교제는 이소시아네이트계, 에폭시계, 멜라민계, 과산화물계, 금속킬레이트계, 옥사졸린계 등이 사용될 수 있으며, 1종 또는 2종 이상을 혼합 사용할 수 있다. 이중 이소시아네이트계 또는 에폭시계가 바람직하다.

[54] 상기 이소시아네이트계는 톨릴렌디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트, 2,4-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 테트라메틸자일렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트화합물; 트리메틸올프로판 등의 다가 알콜계 화합물 1몰에 디이소시아네이트 화합물 3몰을 반응시킨 부가체, 디이소시아네이트 화합물 3몰을 자기 축합시킨 이소시아누레이트체, 디이소시아네이트 화합물 3몰 중 2몰로부터 얻어지는 디이소시아네이트 우레아에 나머지 1몰의

디이소시아네이트가 축합된 뷰렛체, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 메틸렌비스트리이소시아네이트 등의 3개의 관능기를 함유하는 다관능 이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[55] 상기 에폭시계는 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세롤디글리시딜에테르, 글리세롤트리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 레졸신디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 아디핀산디글리시딜에스테르, 프탈산디글리시딜에스테르, 트리스(글리시딜)이소시아누레이트, 트리스(글리시독시에틸)이소시아누레이트, 1,3-비스(N,N-글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일릴렌디아민 등을 들 수 있다.

[56] 상기 멜라민계는 헥사메티롤멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다.

[57] 이러한 가교제는 상기 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 0.1 내지 15중량부, 바람직하기로는 0.3 내지 5중량부 함유될 수 있다. 함유량이 0.1중량부 미만이면 부족한 가교도로 인해 응집력이 작게 되어 점착 내구성 및 절단성의 물성을 해칠 수 있으며, 15중량부를 초과할 경우에는 과다 가교반응에 의한 잔류응력 완화에 문제가 발생할 수 있다.

[58] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체 및 상기 화학식 1의 화합물을 함유할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 점착제 조성물의 첨가제의 성분으로 사용된다.

[59] 이때, 화학식 1의 화합물은 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하기로는 2 내지 15 중량부인 것이 좋다. 함량이 1중량부 미만이면 부식 방지 효과가 미비할 수 있고 20중량부를 초과하는 경우에는 점착력이 너무 높아 재작업성(리워크성)을 저하시킬 수 있는 문제가 있다.

[60] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 화학식 1의 화합물을 함유하여 공중합된 아크릴계 공중합체, 및 화학식 1의 화합물을 함유할 수 있다. 상기 화학식 1은 아크릴계 공중합체를 형성하는 성분과 동시에 점착제 조성물의 첨가제 성분으로 사용된다.

[61] 이때, 상기 아크릴계 공중합체에 함유되는 화학식 1의 화합물은 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여 1 내지

10중량부로 포함될 수 있다. 또한, 점착제 조성물의 첨가제로 사용되는 화학식 1의 화합물은 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 1 내지 10중량부로 포함될 수 있다.

[62] 이외에 상기 점착제 조성물은 가교제를 추가로 함유할 수 있으며, 상기 아크릴계 공중합체와 가교제 각각 그 종류, 함량 및 물성 등은 상기에서 언급한 바와 동일하다.

[63] 상기와 같은 성분 이외에, 점착제 조성물은 용도에 따라 요구되는 점착력, 응집력, 점성, 탄성률, 유리전이온도 등을 조절하기 위하여, 실란커플링제, 점착성 부여 수지, 산화방지제, 레벨링제, 표면윤활제, 염료, 안료, 소포제, 충전제, 광안정제, 대전방지제 등의 첨가제를 더 함유할 수 있다.

[64] 이중 실란커플링제는 점착제와 기재와의 밀착력을 향상시키는 역할함으므로 함유하는 것이 바람직하며, 아미노기, 에폭시기, 아세토아세틸기, 폴리알킬렌글리콜기, 아크릴기, 알킬기 등의 관능기를 함유하는 알콕시실란을 사용할 수 있다.

[65] 이러한 첨가제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위내에서 적절히 함량을 조절할 수 있으며, 일례로 실란커플링제는 밀착력 및 내구성 등을 고려하여 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 0.1 내지 2중량부 함유할 수 있다.

[66] 본 발명의 점착제 조성물은 특히 액정셀과의 접합을 위한 편광판용 점착제, 표면보호필름용 점착제로 사용할 수 있다. 또한, 보호필름, 반사시트, 구조용 점착시트, 사진용 점착시트, 차선표시용 점착시트, 광학용 점착제품, 전자부품용 점착제뿐만 아니라 일반 상업용 점착시트제품으로도 사용 가능하다.

[67]

[68] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[69]

[70] **제조예 : 아크릴계 공중합체 제조**

[71] **제조예 1 : 아크릴계 공중합체 A**

[72] 질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 1 L의 반응기에 n-부틸아크릴레이트(BA) 85중량부, 메틸아크릴레이트(MA) 7중량부, 2-하이드록에틸아크릴레이트 2.0중량부, 아크릴산 1.0중량부, PAM200 제품(로디아사) 5.0중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 투입한 후, 용제로 아세톤 100중량부를 투입하였다. 그 다음 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 1시간 동안 퍼징한 후, 62 ℃로 유지하였다. 상기 혼합물을 균일하게 혼합한 후, 반응개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.07중량부를 투입하고, 6시간 동안 반응시켜 중량평균분자량이 약 100만인 아크릴계 공중합체 A를 제조하였다.

[73]

[74] **제조예 2 : 아크릴계 공중합체 B**

[75] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, n-부틸아크릴레이트(BA) 80중량부, 메틸아크릴레이트(MA) 7중량부, 2-하이드록에틸아크릴레이트 2.0중량부, 아크릴산 1.0중량부, PAM200 제품(로디아사) 10.0중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 사용하여 중량평균분자량이 약 100만인 아크릴계 공중합체 B를 제조하였다.

[76]

[77] **제조예 3 : 아크릴계 공중합체 C**

[78] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, n-부틸아크릴레이트(BA) 75중량부, 메틸아크릴레이트(MA) 7중량부, 2-하이드록에틸아크릴레이트 2.0중량부, 아크릴산 1.0중량부, PAM200 제품(로디아사) 15.0중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 사용하여 중량평균분자량이 약 100만인 아크릴계 공중합체 C를 제조하였다.

[79]

[80] **제조예 4: 아크릴계 공중합체 D**

[81] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, n-부틸아크릴레이트(BA) 65중량부, 메틸아크릴레이트(MA) 7중량부, 2-하이드록에틸아크릴레이트 2.0중량부, 아크릴산 1.0중량부, PAM200 제품(로디아사) 25.0중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 사용하여 중량평균분자량이 약 100만인 아크릴계 공중합체 D를 제조하였다.

[82]

[83] **제조예 5: 아크릴계 공중합체 E**

[84] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, n-부틸아크릴레이트(BA) 55중량부, 메틸아크릴레이트(MA) 7중량부, 2-하이드록에틸아크릴레이트 2.0중량부, 아크릴산 1.0중량부, PAM200 제품(로디아사) 35.0중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 사용하여 중량평균분자량이 약 100만인 아크릴계 공중합체 E를 제조하였다.

[85]

[86] **제조예 6 : 아크릴계 공중합체 F**

[87] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, PAM200 제품(로디아사) 대신에 PAM100 제품(로디아사)을 사용하여 중량평균분자량이 약 100만인 아크릴계 공중합체 F를 제조하였다.

[88]

[89] **제조예 7 : 아크릴계 공중합체 G**

[90] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, n-부틸아크릴레이트(BA) 90중량부, 메틸아크릴레이트(MA) 7중량부, 2-하이드록에틸아크릴레이트 2.0중량부, 아크릴산 1.0중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 사용하여 중량평균분자량이

약 100만인 아크릴계 공중합체 G를 제조하였다.

[91]

[92] **실시예 및 비교예 : 점착제 조성물 제조**

[93] **실시예 1-14 및 비교예 1-2**

[94] 하기 표 1과 같이, 각 성분을 혼합한 후 유기용매에 희석하여 점착제 조성물을 제조하였다.

[95] [표 1]

[96]

구분 (중량부)	아크릴계 공중합체							첨가제			가교제		
	A	B	C	D	E	F	G	실란 커플링제	화학식1	부식 방지제	A	B	C
실시예1	100	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	1.0	-	-
실시예2	-	100	-	-	-	-	-	0.5	-	-	1.0	-	-
실시예3	-	-	100	-	-	-	-	0.5	-	-	1.0	-	-
실시예4	-	-	-	100	-	-	-	0.5	-	-	1.0	-	-
실시예5	-	-	-	-	100	-	-	0.5	-	-	1.0	-	-
실시예6	-	-	-	-	-	100	-	0.5	-	-	1.0	-	-
실시예7	100	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	1.0	-
실시예8	100	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	0.5	-	0.5
실시예9	-	-	-	-	-	-	100	0.5	5	-	1.0	-	-
실시예10	-	-	-	-	-	-	100	0.5	10	-	1.0	-	-
실시예11	-	-	-	-	-	-	100	0.5	15	-	1.0	-	-
실시예12	-	-	-	-	-	-	100	0.5	20	-	1.0	-	-
실시예13	-	-	-	-	-	-	100	0.5	30	-	1.0	-	-
실시예14	100	-	-	-	-	-	-	0.5	5	-	1.0	-	-
비교예1	-	-	-	-	-	-	100	0.5	-	-	1.0	-	-
비교예2	-	-	-	-	-	-	100	0.5	-	-	1.0	-	5

가교제 A: TDI계 이소시아네이트 가교제, 코로네이트-L 제품(니혼폴리우레탄코교주식회사)
가교제 B: HDI계 이소시아네이트 가교제, 코로네이트-HXR 제품 (니혼폴리우레탄코교주식회사)
가교제 C: 멜라민계, 헥사메틸올멜라민(Waterstone Technology사, LLC)
화학식 1: PAM200 제품, 로디아사
실란커플링제 : 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, KBM-403제품(신에츠사)
부식방지제: (1-히드록시에틸리덴)비스포스포닉산

[97] 상기에서 제조된 점착제 조성물을 실리콘 이형제가 코팅된 이형필름 상에 두께가 25㎛가 되도록 도포하고 100℃에서 1분 동안 건조시켜 점착층을 형성하였다.

[98] 두께 185㎛의 요오드계 편광판에 상기 제조된 점착층을 점착 가공으로 적층하여 점착제 부착 편광판을 제조하였다. 제조된 편광판을 23℃, 60%RH의 조건 하에서 양생 기간 동안 보관하였다.

[99]

[100] **시험예**

[101] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 점착제 조성물, 점착제 부착 편광판의 물성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[102]

[103] **1. 금속층의 내부식성**

[104] 점착제 부착 편광판의 이형필름을 박리하고, 점착제층 표면과 알루미늄판을 접합한 후 60℃, 95%RH%의 분위기 하에서 250시간 방치하여 적층체 시편을 제조하였다.

[105] 상기 적층체로부터 점착제층을 박리하고, 상기 점착제층과 접촉한 알루미늄판의 표면을 육안으로 관찰하여, 부식의 유무를 평가했다.

[106] <평가기준>

[107] 알루미늄판 표면이 전혀 부식되지 않음: ○

[108] 알루미늄판 표면이 부식됨: ×

[109]

[110] **2. 금속층과의 점착력** (N/25mm)

[111] 점착제 부착 편광판의 이형필름을 박리하고 점착제층 표면과 알루미늄판을 접합한 후. 50℃, 5㎏/㎠(490.3 ㎪)로 20분간 오토크레이브 처리를 수행하였다. 이후에 23℃, 50RH%의 분위기 하에서 24시간 방치하여 적층체 시편을 제조하였다.

[112] 상기 적층체로부터 편광판을 300㎜/분의 속도 및 180°방향으로 박리하여 점착력을 측정하였다.

[113]

[114] **3. 금속층과의 점착 내구성**

[115] 점착제 부착 편광판의 이형필름을 박리하고 점착제층 표면과 알루미늄판을 접합한 후. 50℃, 5㎏/㎠(490.3 ㎪)로 20분간 오토크레이브 처리를 수행하였다. 이후에 23℃, 50RH%의 분위기 하에서 24시간 방치하여 적층체 시편을 제조하였다.

[116] 이후에 상기 적층체 시편을 온도 80℃의 건조조건 하에서 300시간 보관한 후 외관을 확인하였다(내열시험).

[117] <평가기준>

[118] 기포와 박리현상 3 개이상 시인됨: ×

[119] 기포와 박리현상 시인되나 3개 미만 시인됨: △

[120] 기포와 박리현상 미시인됨: ○

[121]

[122] **4. 리워크성**

[123] 편광판을 폭 25㎜, 길이 100㎜의 크기로 잘라내고, 이형필름을 박리한 후, 코닝사 #1737 유리에 0.25MPa의 압력으로 라미네이션하고 5기압, 50℃의 조건으로 20분 동안 오토클레이브를 처리하여 평가 샘플을 제조하였다. 내열조건인 80℃ 오븐에 넣은 후 10시간 뒤에 꺼내어 120시간 동안 상온에서 방치한 후 1.3㎝/s의 속도로 박리하였다. 또한, 내습조건인 60℃, 90RH% 오븐에 넣은 후 12시간 뒤에 꺼내어 120시간 동안 상온에서 방치한 후 1.3㎝/s의 속도로

박리하였다.

[124] <평가기준>

[125] -양쪽 조건 모두에서 유리 기판에 점착제의 남음이 없고 편광판의 찢어짐 없이 깨끗이 박리: ○

[126] -어느 한쪽 조건 이상에서 패널에 점착제가 남아있거나 박리과정에서 편광판이 찢어는 현상은 없으나, 글라스 표면에 약간의 헤이즈가 관찰됨: △

[127] -어느 한쪽 조건 이상에서 패널에 점착제가 남아있거나 박리과정에서 편광판이 찢어짐: ×

[128] [표 2]

[129]

구분	내부식성	점착력 (N/25㎜)	점착 내구성	리워크성
실시예1	○	5	○	○
실시예2	○	8	○	○
실시예3	○	10	○	○
실시예4	○	15	○	△
실시예5	○	18	○	△
실시예6	○	6	○	○
실시예7	○	7	○	○
실시예8	○	5	○	○
실시예9	○	3	○	○
실시예10	○	3	○	○
실시예11	○	3	○	○
실시예12	○	2	△	○
실시예13	○	1.5	△	○
실시예14	○	5	○	○
비교예1	×	3	○	○
비교예2	×	3	×	○

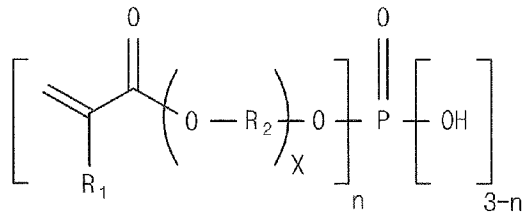
[130] 상기 표 2와 같이, 본 발명에 따라 상기 화학식 1의 화합물을 함유하는 실시예 1 내지 14의 점착제 조성물은 비교예 1 내지 2에 비해 금속층의 내부식성, 점착력 및 점착 내구성(내열 조건)이 동시에 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[131] 또한, 상기와 같은 점착력 및 점착 내구성 등의 물성 측정이 가능한 것으로 보아 화학식 1의 화합물이 유기용매에 용해되었음을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 화합물을 함유하는 점착제 조성물:

[화학식 1]



(상기 식 중, R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, X는 1 내지 10의 정수이며, n은 1 내지 2의 정수임).

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 R_2가 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고 X는 1 내지 6의 정수인 것인 점착제 조성물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체 및 화학식 1의 화합물을 함유하는 것인 점착제 조성물.

[청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체 100중량부에 대하여 및 화학식 1의 화합물 1 내지 20중량부를 함유하는 것인 점착제 조성물.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 점착제 조성물은 화학식 1의 화합물을 함유하여 공중합된 아크릴계 공중합체를 함유하는 것인 점착제 조성물.

[청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체, 가교 가능한 관능기를 갖는 중합성 단량체, 및 화학식 1의 화합물을 함유하는 것인 점착제 조성물.

[청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 탄소수 1-12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부를 함유하는 점착제 조성물.

[청구항 8] 청구항 6에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 중량평균분자량(폴리스티렌 환산, Mw)이 5만 내지 200만인 것인 점착제 조성물.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 점착제 조성물은 화학식 1의 화합물을 함유하여 공중합된 아크릴계 공중합체, 및 화학식 1의 화합물을 함유하는 것인 점착제 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/006868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 11/06(2006.01)i, C09J 133/04(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 11/06; G03C 1/77; C09D 4/02; C09J 133/00; C09D 7/12; G03C 1/91; G02F 1/1333; C09J 3/14; H01B 5/14; C08F 220/00; C09J 133/04

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, phosphoric acid, adhesive, {[(2-methylprop-2-enoyl)oxy]methoxy}phosphonic acid, Methacryloyloxymethyl, methacryloyloxyethyl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0017901 A (NITTO DENKO CORPORATION) 13 February 2007 See abstract; pages 6-12; claims 1-19; and chemical formulas 1-3.	1-9
X	KR 10-2012-0078460 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 July 2012 See abstract; and pages 5-7.	1-9
X	EP 0074708 A2 (KURARAY CO., LTD.) 23 March 1983 See abstract; and pages 5-6.	1-9
A	KR 10-2011-0124086 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 16 November 2011 See abstract; and claims 1-10.	1-9
A	US 7183038 B2 (YAMASAKI, Sumiaki et al.) 27 February 2007 See columns 3-18.	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 SEPTEMBER 2013 (27.09.2013)	**27 SEPTEMBER 2013 (27.09.2013)**

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/KR2013/006868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0017901 A	13/02/2007	CN 1912039 A	14/02/2007
		CN 1912039 B	19/09/2012
		JP 2007-070611 A	22/03/2007
		JP 2007-262318 A	11/10/2007
		JP 4925764 B2	09/05/2012
		JP 5000171 B2	15/08/2012
		US 2007-0031660 A1	08/02/2007
		US 7641946 B2	05/01/2010
KR 10-2012-0078460 A	10/07/2012	KR 10-2012-0036721 A	18/04/2012
		WO 2012-046923 A1	12/04/2012
		WO 2012-091237 A1	05/07/2012
EP 0074708 A2	23/03/1983	DE 3269173 D1	27/03/1986
		EP 0074708 A3	11/01/1984
		EP 0074708 B1	19/02/1986
		JP 1025757 B	19/05/1989
		JP 1027077 B	26/05/1989
		JP 1465535 C	10/11/1988
		JP 1465536 C	10/11/1988
		JP 1541304 C	31/01/1990
		JP 1545114 C	15/02/1990
		JP 1693638 C	17/09/1992
		JP 1714165 C	27/11/1992
		JP 3052508 B	12/08/1991
		JP 3071402 B	13/11/1991
		JP 58-021607 A	08/02/1983
		JP 58-021687 A	08/02/1983
		JP 58-021688 A	08/02/1983
		JP 58-128393 A	30/07/1983
		JP 58-192891 A	10/11/1983
		JP 59-015468 A	26/01/1984
		JP 59-129278 A	25/07/1984
		JP 63-013435 B	25/03/1988
		JP 63-013436 B	25/03/1988
		US 4539382 A	03/09/1985
		US 4612384 A	16/09/1986
		US 4650847 A	17/03/1987
KR 10-2011-0124086 A	16/11/2011	NONE	
US 7183038 B2	27/02/2007	AT 491968 T	15/01/2011
		EP 1500498 A2	26/01/2005
		EP 1500498 A3	12/10/2005
		EP 1500498 B1	15/12/2010
		JP 2005-238816 A	08/09/2005
		US 2005-0048398 A1	03/03/2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/006868

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 11/06(2006.01)i, C09J 133/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 11/06; G03C 1/77; C09D 4/02; C09J 133/00; C09D 7/12; G03C 1/91; G02F 1/1333; C09J 3/14; H01B 5/14; C08F 220/00; C09J 133/04

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, 인산, 점착제, {[(2-methylprop-2-enoyl)oxy]methoxy}phosphonic acid, Methacryloyloxymethyl, methacryloyloxyethyl

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2007-0017901 A (닛토덴코 가부시키가이샤) 2007.02.13 요약; 페이지 6-12; 청구항 1-19; 및 화학식 1-3 참조.	1-9
X	KR 10-2012-0078460 A (제일모직주식회사) 2012.07.10 요약; 및 페이지 5-7 참조.	1-9
X	EP 0074708 A2 (KURARAY CO., LTD.) 1983.03.23 요약; 및 페이지 5-6 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0124086 A (동우 화인켐 주식회사) 2011.11.16 요약; 및 청구항 1-10 참조.	1-9
A	US 7183038 B2 (YAMASAKI, SUMIAKI 외 2명.) 2007.02.27 컬럼 3-18 참조.	1-9

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2013년 09월 27일 (27.09.2013)	2013년 09월 27일 (27.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
홍성란
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/006868

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0017901 A	2007/02/13	CN 1912039 A	2007/02/14
		CN 1912039 B	2012/09/19
		JP 2007-070611 A	2007/03/22
		JP 2007-262318 A	2007/10/11
		JP 4925764 B2	2012/05/09
		JP 5000171 B2	2012/08/15
		US 2007-0031660 A1	2007/02/08
		US 7641946 B2	2010/01/05
KR 10-2012-0078460 A	2012/07/10	KR 10-2012-0036721 A	2012/04/18
		WO 2012-046923 A1	2012/04/12
		WO 2012-091237 A1	2012/07/05
EP 0074708 A2	1983/03/23	DE 3269173 D1	1986/03/27
		EP 0074708 A3	1984/01/11
		EP 0074708 B1	1986/02/19
		JP 1025757 B	1989/05/19
		JP 1027077 B	1989/05/26
		JP 1465535 C	1988/11/10
		JP 1465536 C	1988/11/10
		JP 1541304 C	1990/01/31
		JP 1545114 C	1990/02/15
		JP 1693638 C	1992/09/17
		JP 1714165 C	1992/11/27
		JP 3052508 B	1991/08/12
		JP 3071402 B	1991/11/13
		JP 58-021607 A	1983/02/08
		JP 58-021687 A	1983/02/08
		JP 58-021688 A	1983/02/08
		JP 58-128393 A	1983/07/30
		JP 58-192891 A	1983/11/10
		JP 59-015468 A	1984/01/26
		JP 59-129278 A	1984/07/25
		JP 63-013435 B	1988/03/25
		JP 63-013436 B	1988/03/25
		US 4539382 A	1985/09/03
		US 4612384 A	1986/09/16
		US 4650847 A	1987/03/17
KR 10-2011-0124086 A	2011/11/16	없음	
US 7183038 B2	2007/02/27	AT 491968 T	2011/01/15
		EP 1500498 A2	2005/01/26
		EP 1500498 A3	2005/10/12
		EP 1500498 B1	2010/12/15
		JP 2005-238816 A	2005/09/08
		US 2005-0048398 A1	2005/03/03