



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0064803
(43) 공개일자 2008년07월09일

(51) Int. Cl.
G02F 1/1335 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7005917
(22) 출원일자 2008년03월11일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년03월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/317967
국제출원일자 2006년09월11일
(87) 국제공개번호 WO 2007/032304
국제공개일자 2007년03월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00266581 2005년09월14일 일본(JP)

(71) 출원인
닛토텐코 가부시카가이사
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2
도레이 카부시카가이사
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1
(72) 발명자
도모구치 나오키
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛
토텐코가부시카가이사 내
수기노 요우이치로우
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛
토텐코가부시카가이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서종완, 정우성

전체 청구항 수 : 총 20 항

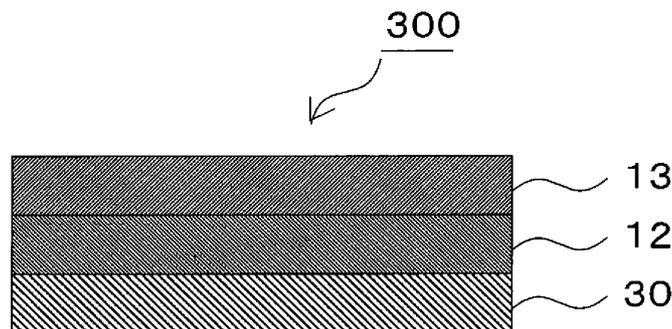
(54) 광학 보상층 부착 편광판, 광학 보상층 부착 편광판을사용한 액정 패널, 및 화상표시장치

(57) 요약

본 발명은 박형화에 기여하고, 내구성이 높으며, 컬러 시프트가 작고, 색 편차가 적으며, 흑표시에 있어서의 누광(light leakage)을 양호하게 방지하여 콘트라스트를 향상시킬 수 있는 광학 보상층 부착 편광판, 및 이와 같은 광학 보상층 부착 편광판을 사용한 액정 패널, 화상표시장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은, 편광판과 제1 광학 보상층과 제2 광학 보상층을 이 순서로 가지고, 상기 편광판이 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 특정의 구조단위를 포함해서 되는 아크릴 수지를 포함하는 편광자 보호 필름을 가지며, 상기 제1 광학 보상층이 $\lambda/2$ 판으로서 기능하고, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제1 광학 보상층의 지상축(遲相軸)이 이루는 각도 α 가 $+8^\circ \sim +38^\circ$ 또는 $-8^\circ \sim -38^\circ$ 이며, 면내 위상차 $\Delta n d_1$ 이 180~300 nm이고, 상기 제2 광학 보상층이 $\lambda/4$ 판으로서 기능하며, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제2 광학 보상층의 지상축이 이루는 각도 β 가 $+61^\circ \sim +121^\circ$ 또는 $-31^\circ \sim +29^\circ$ 이고, 면내 위상차 $\Delta n d_2$ 가 90~180 nm 이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나카노 유우키

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛
토텐코가부시킴이샤 내

나카타 미에

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛
토텐코가부시킴이샤 내

가와모토 이쿠오

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛
토텐코가부시킴이샤 내

즈쿠다 아키히코

일본국 시가 오쓰시 이치리야마 5초메 18-37

모리야마 히데키

일본국 시가 오쓰시 소노야마 2초메 3-1 도레이샤
타쿠 비5-206

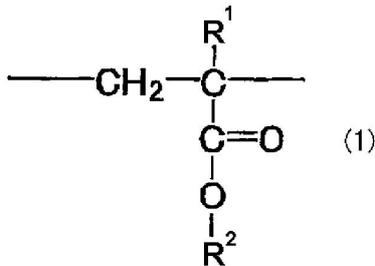
특허청구의 범위

청구항 1

편광판과 제1 광학 보상층과 제2 광학 보상층을 이 순서로 가지고,

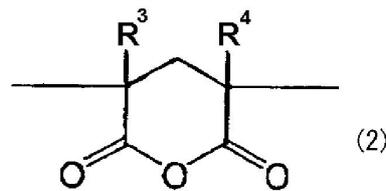
상기 편광판이 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위와 하기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 포함해서 되는 아크릴 수지를 포함하는 편광자 보호 필름을 가지며,

[화학식 1]



(화학식 1 중, R¹은 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, R²는 탄소수 1~5의 지방족 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

[화학식 2]



(화학식 2 중, R³, R⁴는 동일 또는 상이한 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다.)

상기 제1 광학 보상층이 λ/2판으로서 기능하고, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제1 광학 보상층의 지상축이 이루는 각도 α가 +8° ~+38° 또는 -8° ~-38° 이며, 면내 위상차 Δnd₁이 180~300 nm이고,

상기 제2 광학 보상층이 λ/4판으로서 기능하며, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제2 광학 보상층의 지상축이 이루는 각도 β가 +61° ~+121° 또는 -31° ~+29° 이고, 면내 위상차 Δnd₂가 90~180 nm인

광학 보상층 부착 편광판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 편광자 보호 필름이 파장 590 nm의 광에 대한 면내 위상차 Δnd가 10 nm 이하이고, 파장 590 nm의 광에 대한 두께방향 위상차 Rth가 10 nm 이하이며, 파장 550 nm의 광에 대한 광탄성계수가 $-2 \times 10^{-12} \sim -2 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 인 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 2에 있어서의 R³가 메틸기, R⁴가 메틸기인 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광자 보호 필름의 유리전이온도가 110℃ 이상인 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광자 보호 필름의 투습도가 3~100 g/m²·24hr인 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광자 보호 필름의 두께가 5~100 μm인 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광판의, 60℃/95% RH하에서 492시간 유지한 후의 하기 식(A)로 정의되는 편광도 변화율이 -0.5~0.0%인 광학 보상층 부착 편광판.

$$\text{편광도 변화율(\%)} = \{(P_t - P_o) / P_o\} \times 100 \quad (A)$$

P_o : 초기 편광도

P_t : t시간 후의 편광도

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광판의, 60℃/95% RH하에서 492시간 유지한 후의 하기 식(B)로 정의되는 투과율 변화율이 0.0~2.5%인 광학 보상층 부착 편광판.

$$\text{투과율 변화율(\%)} = \{(Y_t - Y_o) / Y_o\} \times 100 \quad (B)$$

Y_o : 초기 투과율

Y_t : t시간 후의 투과율

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광판의, 80℃하에서 48시간 유지한 후의 하기 식(C)로 정의되는 Rth 변화율이 -2.0~0.0%인 광학 보상층 부착 편광판.

$$\text{Rth 변화율(\%)} = \{(Rth_t - Rth_o) / Rth_o\} \times 100 \quad (C)$$

Rth_o : 초기 Rth

Rth_t : t시간 후의 Rth

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광판의, 60℃/90% RH하에서 48시간 유지한 후의 하기 식(D)로 정의되는 Rth 변화율이 -2.5~0.0%인 광학 보상층 부착 편광판.

$$\text{Rth 변화율(\%)} = \{(Rth_t - Rth_o) / Rth_o\} \times 100 \quad (D)$$

Rth_o : 초기 Rth

Rth_t : t시간 후의 Rth

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광자의 한쪽 면에 상기 편광자 보호 필름을 가지고, 다른 한쪽 면에 셀룰로오스계 수지 필름을 갖는 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광자의 양면에 상기 편광자 보호 필름을 갖는 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 편광자 보호 필름과 상기 편광자 사이에 이접착층 및 접착제층을 갖는 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 접착제층이 폴리비닐알코올계 접착제로 형성되는 층인 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 최외층의 적어도 한쪽으로서 접착제층을 추가로 갖는 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 최외층의 한쪽에 하드코트층을 추가로 갖는 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 최외층의 한쪽에 휘도향상 필름을 추가로 갖는 광학 보상층 부착 편광판.

청구항 18

액정 셀의 적어도 한쪽 면에, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 광학 보상층 부착 편광판을 갖는 액정 패널.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 액정 셀이 반사형 또는 반투과형 VA 모드인 액정 패널.

청구항 20

제18항 또는 제19항의 액정 패널을 포함하는 화상표시장치.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 광학 보상층 부착 편광판, 광학 보상층 부착 편광판을 사용한 액정 패널, 액정표시장치, 및 화상표시장치에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 박형화에 기여하고, 내구성이 높으며, 컬러 시프트가 작고, 색 편차가 적으며, 흑표시에 있어서의 누광(light leakage)을 양호하게 방지하여 콘트라스트를 향상시킬 수 있는 광학 보상층 부착 편광판, 및 이와 같은 광학 보상층 부착 편광판을 사용한 액정 패널, 화상표시장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> VA 모드의 액정표시장치로서, 투과형 액정표시장치 및 반사형 액정표시장치에 추가로, 반투과 반사형 액정표시장치가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1, 2 참조). 반투과 반사형 액정표시장치는 밝은 장소에서는 반사형 액정표시장치와 동일하게 외광을 이용하고, 어두운 장소에서는 백라이트 등의 내부광원에 의해 표시를 눈으로 확인 가능하게 하고 있다. 바꾸어 말하면, 반투과 반사형 액정표시장치는 반사형 및 투과형을 겸비한 표시방식을 채용하고 있어, 주위의 밝기에 따라서 반사 모드, 투과 모드의 어느 하나의 표시 모드로 전환한다. 그 결과, 반투과형 반사형 액정표시장치는 소비전력을 저감하면서 주위가 어두운 장소라도 명료한 표시를 행할 수 있기 때문에, 예를 들면 휴대기기의 표시부에 적합하게 이용되고 있다.

<3> 이와 같은 반투과형 반사형 액정표시장치의 구체예로서는, 예를 들면 알루미늄 등의 금속막에 광투과용 창부(窓

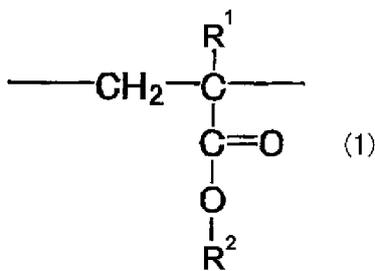
部)를 형성한 반사막을 하기관(下基板)의 내측에 갖추고, 이 반사막을 반투과 반사판으로서 기능시키는 액정표시장치를 들 수 있다. 이와 같은 액정표시장치에 있어서는, 반사모드의 경우에는 상기관(上基板)측으로부터 입사된 외광이 액정층을 통과한 후, 하기관 내측의 반사막에서 반사되고, 다시 액정층을 통과하여 상기관측으로부터 출사되어 표시에 기여한다. 한편, 투과 모드의 경우에는 하기관측으로부터 입사된 백라이트로부터의 빛이 반사막의 창부를 통해 액정층을 통과한 후, 상기관측으로부터 출사되어 표시에 기여한다. 따라서, 반사막 형성영역 중, 창부가 형성된 영역이 투과표시영역이 되고, 그 밖의 영역이 반사표시영역이 된다. 그러나, 종래의 반사형 또는 반투과 반사형 VA 모드의 액정표시장치에 있어서는 컬러 시프트나 색 편차가 발생한다고 하는 문제나, 흑표시에 있어서의 누광이 발생하여 콘트라스트가 저하된다고 하는 문제가 있고, 지금까지도 해결되어 있지 않다. 또한, 박형화를 도모한 경우에 내구성의 측면에서 충분하지 않다.

- <4> 특허문헌 1 : 일본국 특허공개 평11-242226호 공보
- <5> 특허문헌 2 : 일본국 특허공개 제2001-209065호 공보

발명의 상세한 설명

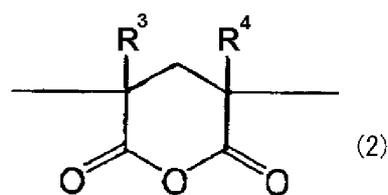
- <6> 발명의 개시
- <7> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <8> 본 발명은 상기 종래의 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 그의 목적으로 하는 바는, 박형화에 기여하고, 내구성이 높으며, 컬러 시프트가 작고, 색 편차가 적으며, 흑표시에 있어서의 누광을 양호하게 방지하여 콘트라스트를 향상시킬 수 있는 광학 보상층 부착 편광판, 및 이와 같은 광학 보상층 부착 편광판을 사용한 액정 패널, 화상표시장치를 제공하는 것이다.
- <9> 과제를 해결하기 위한 수단
- <10> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은, 편광판과 제1 광학 보상층과 제2 광학 보상층을 이 순서로 가지고,
- <11> 상기 편광판이 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위와 하기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 포함해서 되는 아크릴 수지를 포함하는 편광자 보호 필름을 가지며,

화학식 1



- <12>
- <13> (화학식 1 중, R¹은 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, R²는 탄소수 1~5의 지방족 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

화학식 2



- <14>
- <15> (화학식 2 중, R³, R⁴는 동일 또는 상이한 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다.)
- <16> 상기 제1 광학 보상층이 λ/2판으로서 기능하고, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제1 광학 보상층의 지상축이 이

루는 각도 α 가 $+8^\circ \sim +38^\circ$ 또는 $-8^\circ \sim -38^\circ$ 이며, 면내 위상차 Δnd_1 이 180~300 nm이고,

<17> 상기 제2 광학 보상층이 $\lambda/4$ 판으로서 기능하며, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제2 광학 보상층의 지상축이 이루는 각도 β 가 $+61^\circ \sim +121^\circ$ 또는 $-31^\circ \sim +29^\circ$ 이고, 면내 위상차 Δnd_2 가 90~180 nm이다.

<18> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광자 보호 필름이 파장 590 nm의 광에 대한 면내 위상차 Δnd 가 10 nm 이하이고, 파장 590 nm의 광에 대한 두께방향 위상차 R_{th} 가 10 nm 이하이며, 파장 550 nm의 광에 대한 광탄성계수가 $-2 \times 10^{-12} \sim 2 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 이다.

<19> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 화학식 2에 있어서의 R^3 가 메틸기, R^4 가 메틸기이다.

<20> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광자 보호 필름의 유리전이온도가 110°C 이상이다.

<21> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광자 보호 필름의 투습도가 $3 \sim 100 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 이다.

<22> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광자 보호 필름의 두께가 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 이다.

<23> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광판의, $60^\circ\text{C}/95\% \text{ RH}$ 하에서 492시간 유지한 후의 하기 식(A)로 정의되는 편광도 변화율이 $-0.5 \sim 0.0\%$ 이다.

$$\text{편광도 변화율}(\%) = \{(P_t - P_0) / P_0\} \times 100 \quad (\text{A})$$

<25> P_0 : 초기 편광도

<26> P_t : t시간 후의 편광도

<27> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광판의, $60^\circ\text{C}/95\% \text{ RH}$ 하에서 492시간 유지한 후의 하기 식(B)로 정의되는 투과율 변화율이 $0.0 \sim 2.5\%$ 이다.

$$\text{투과율 변화율}(\%) = \{(Y_t - Y_0) / Y_0\} \times 100 \quad (\text{B})$$

<29> Y_0 : 초기 투과율

<30> Y_t : t시간 후의 투과율

<31> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광판의, 80°C 하에서 48시간 유지한 후의 하기 식(C)로 정의되는 R_{th} 변화율이 $-2.0 \sim 0.0\%$ 이다.

$$\text{Rth 변화율}(\%) = \{(R_{th_t} - R_{th_0}) / R_{th_0}\} \times 100 \quad (\text{C})$$

<33> R_{th_0} : 초기 R_{th}

<34> R_{th_t} : t시간 후의 R_{th}

<35> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광판의, $60^\circ\text{C}/90\% \text{ RH}$ 하에서 48시간 유지한 후의 하기 식(D)로 정의되는 R_{th} 변화율이 $-2.5 \sim 0.0\%$ 이다.

$$\text{Rth 변화율}(\%) = \{(R_{th_t} - R_{th_0}) / R_{th_0}\} \times 100 \quad (\text{D})$$

<37> R_{th_0} : 초기 R_{th}

<38> R_{th_t} : t시간 후의 R_{th}

<39> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광자의 한쪽 면에 상기 편광자 보호 필름을 가지고, 다른 한쪽 면에 셀룰로오스계 수지 필름을 갖는다.

<40> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광자의 양면에 상기 편광자 보호 필름을 갖는다.

<41> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 편광자 보호 필름과 상기 편광자 사이에 이(易)접착층 및 접착제층을 갖는다.

- <42> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 접착제층이 폴리비닐알코올계 접착제로 형성되는 층이다.
- <43> 바람직한 실시형태에 있어서는, 최외층(最外層)의 적어도 한쪽으로서 접착제층을 추가로 갖는다.
- <44> 바람직한 실시형태에 있어서는, 최외층의 한쪽에 하드코트층을 추가로 갖는다.
- <45> 바람직한 실시형태에 있어서는, 최외층의 한쪽에 휘도향상 필름을 추가로 갖는다.
- <46> 본 발명의 다른 국면에 의하면, 액정 패널이 제공된다. 본 발명의 액정 패널은 액정 셀의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판을 갖는다.
- <47> 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 액정 셀이 반사형 또는 반투과형 VA 모드이다.
- <48> 본 발명의 다른 국면에 의하면, 화상표시장치가 제공된다. 본 발명의 화상표시장치는 본 발명의 액정 패널을 포함한다.
- <49> 발명의 효과
- <50> 본 발명에 의하면, 박형화에 기여하고, 내구성이 높으며, 컬러 시프트가 작고, 색 편차가 적으며, 흑표시에 있어서의 누광을 양호하게 방지하여 콘트라스트를 향상시킬 수 있는 광학 보상층 부착 편광판, 및 이와 같은 광학 보상층 부착 편광판을 사용한 액정 패널, 액정표시장치, 및 화상표시장치를 제공할 수 있다.
- <51> 이와 같은 효과는, 광학 보상층 부착 편광판으로서 편광판과 제1 광학 보상층과 제2 광학 보상층을 이 순서로 갖도록 하고, 편광판으로서 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 특정의 구조단위를 포함해서 되는 아크릴 수지를 포함하는 편광자 보호 필름을 갖는 것을 채용하며, 상기 제1 광학 보상층이 $\lambda/2$ 판으로서 기능하고, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제1 광학 보상층의 지상축이 이루는 각도 α 및 면내 위상차 $\Delta n d_1$ 을 소정의 범위 내로 하며, 상기 제2 광학 보상층이 $\lambda/4$ 판으로서 기능하고, 상기 편광자의 흡수축과 상기 제2 광학 보상층의 지상축이 이루는 각도 β 및 면내 위상차 $\Delta n d_2$ 를 소정의 범위내로 함으로써 발현할 수 있다.
- <52> 도면의 간단한 설명
- <53> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 광학 보상층 부착 편광판의 개략 단면도이다.
- <54> 도 2는 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 편광판의 개략 단면도이다.
- <55> 도 3은 본 발명의 바람직한 제조방법의 일례에 있어서의 하나의 공정의 개략을 나타내는 사시도이다.
- <56> 도 4는 본 발명의 바람직한 제조방법의 일례에 있어서의 다른 공정의 개략을 나타내는 사시도이다.
- <57> 도 5는 본 발명의 바람직한 제조방법의 일례에 있어서의 또 다른 공정의 개략을 나타내는 모식도이다.
- <58> 도 6은 본 발명의 바람직한 제조방법의 일례에 있어서의 또 다른 공정의 개략을 나타내는 모식도이다.
- <59> 도 7은 본 발명의 바람직한 제조방법의 일례에 있어서의 또 다른 공정의 개략을 나타내는 모식도이다.
- <60> 도 8은 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 액정 패널의 개략 단면도이다.
- <61> 도 9는 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 액정표시장치의 개략 단면도이다.
- <62> 부호의 설명
- <63> 12 제1 광학 보상층
- <64> 12' 제1 광학 보상층
- <65> 13 제2 광학 보상층
- <66> 13' 제2 광학 보상층
- <67> 20 액정 셀
- <68> 21 유리기관
- <69> 21' 유리기관
- <70> 22 액정층

<71>	23	반사전극
<72>	24	스페이서
<73>	30	편광판
<74>	31	편광자
<75>	31'	편광자
<76>	32	접착제층
<77>	32'	접착제층
<78>	33	이(易)접착층
<79>	33'	이접착층
<80>	34	편광자 보호 필름
<81>	34'	편광자 보호 필름
<82>	35	접착제층
<83>	35'	접착제층
<84>	36	편광자 보호 필름
<85>	36'	편광자 보호 필름
<86>	37	접착제층
<87>	37'	접착제층
<88>	38	접착제층
<89>	38'	접착제층
<90>	39	이접착층
<91>	39'	이접착층
<92>	40	도광판
<93>	50	광원
<94>	60	리플렉터
<95>	100	액정 패널
<96>	200	액정표시장치
<97>	300	광학 보상층 부착 편광판
<98>	300'	광학 보상층 부착 편광판
<99>	400	휘도향상 필름
<100>	500	하드코트층

<101> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<102> 이하, 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시형태에는 한정되지 않는다.

<103> (용어 및 기호의 정의)

<104> 본 명세서에 있어서의 용어 및 기호의 정의는 하기와 같다:

<105> (1) 「nx」는 면내의 굴절률이 최대가 되는 방향(즉, 지상축(遲相軸) 방향)의 굴절률이고, 「ny」는 면내에서 지상축에 수직인 방향(즉, 진상축(進相軸) 방향)의 굴절률이며, 「nz」는 두께방향의 굴절률이다. 또한, 예를

들면 「 $n_x=n_y$ 」는 n_x 와 n_y 가 엄밀하게 동일한 경우 뿐 아니라, n_x 와 n_y 가 실질적으로 동일한 경우도 포함한다. 본 명세서에 있어서 「실질적으로 동일하다」란, 광학 보상층 부착 편광판의 전체적인 편광 특성에 실용상 영향을 주지 않는 범위에서 n_x 와 n_y 가 상이한 경우도 포함하는 취지이다.

<106> (2) 「면내 위상차 Δnd 」는 23℃에 있어서의 파장 590 nm의 광으로 측정된 필름(층) 면내의 위상차값을 말한다. Δnd 는 파장 590 nm에 있어서의 필름(층)의 지상축 방향, 진상축 방향의 굴절률을 각각 n_x , n_y 로 하고, d (nm)를 필름(층)의 두께로 했을 때, 식: $\Delta nd=(n_x-n_y)\times d$ 로 구해진다.

<107> (3) 두께방향의 위상차 R_{th} 는 23℃에 있어서의 파장 590 nm의 광으로 측정된 두께방향의 위상차값을 말한다. R_{th} 는 파장 590 nm에 있어서의 필름(층)의 지상축 방향, 두께방향의 굴절률을 각각 n_x , n_z 로 하고, d (nm)를 필름(층)의 두께로 했을 때, 식: $R_{th}=(n_x-n_z)\times d$ 로 구해진다.

<108> (4) 본 명세서에 기재되는 용어나 기호에 붙여지는 첨자 「1」은 제1 광학 보상층을 표시하고, 첨자 「2」는 제2 광학 보상층을 표시한다.

<109> (5) 「 $\lambda/2$ 판」이란, 어느 특정의 진동방향을 갖는 직선편광을 당해 직선편광의 진동방향과는 직교하는 진동방향을 갖는 직선편광으로 변환하거나, 우원(右圓)편광을 좌원(左圓)편광으로(또는, 좌원편광을 우원편광으로) 변환하는 기능을 갖는 것을 말한다. $\lambda/2$ 판은 소정의 광의 파장(통상, 가시광영역)에 대해 필름(층)의 면내의 위상차값이 약 $1/2$ 이다.

<110> (6) 「 $\lambda/4$ 판」이란, 어느 특정의 파장의 직선편광을 원편광으로(또는 원편광을 직선편광으로) 변환하는 기능을 갖는 것을 말한다. $\lambda/4$ 판은 소정의 광의 파장(통상, 가시광영역)에 대해 필름(층)의 면내의 위상차값이 약 $1/4$ 이다.

<111> A. 광학 보상층 부착 편광판

<112> A-1. 광학 보상층 부착 편광판의 전체구성

<113> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 광학 보상층 부착 편광판의 개략 단면도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 이 광학 보상층 부착 편광판(300)은 편광판(30)과 제1 광학 보상층(12)과 제2 광학 보상층(13)을 이 순서로 갖는다.

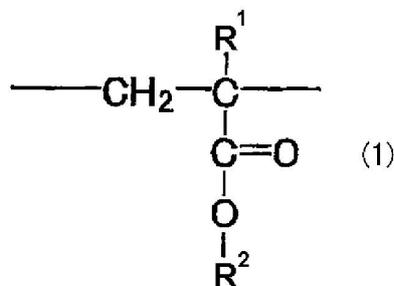
<114> 광학 보상층 부착 편광판의 각 층은 임의의 적절한 접착제층 또는 접착제층(도시하지 않음)을 매개로 적층되어 있다.

<115> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판의 전체 두께는 바람직하게는 90~190 μm 이고, 보다 바람직하게는 90~170 μm , 더욱 바람직하게는 90~150 μm 이다. 따라서, 본 발명은 화상표시장치(예를 들면, 액정표시장치)의 박형화에 크게 공헌할 수 있다.

<116> A-2. 편광판

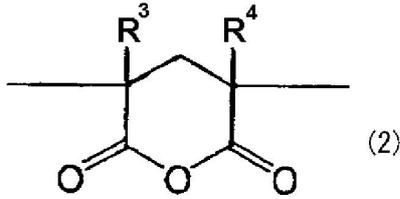
<117> 본 발명에 있어서의 편광판은 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위와 하기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 포함해서 되는 아크릴 수지를 포함하는 편광자 보호 필름을 갖는다.

<118> [화학식 1]



<120> (화학식 1 중, R^1 은 수소원자 또는 탄소수 1-5의 알킬기를 나타내고, R^2 는 탄소수 1-5의 지방족 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

<121> [화학식 2]



<122>

<123> (화학식 2 중, R³, R⁴는 동일 또는 상이한 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다.)

<124> 본 발명의 편광판은 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 편광자 보호 필름을 가지고, 60℃/95% RH하에서 492시간 유지한 후의 하기 식(A)로 정의되는 편광도 변화율이 -0.5~0.0%이다.

<125> 편광도 변화율(%) = $\{(P_t - P_o) / P_o\} \times 100$ (A)

<126> P_o : 초기 편광도

<127> P_t : t시간 후의 편광도

<128> 상기 편광도 변화율은 바람직하게는 -0.45~0.00%, 보다 바람직하게는 -0.40~0.00%, 더욱 바람직하게는 -0.35~0.00%, 특히 바람직하게는 -0.30~0.00%이다.

<129> 상기 편광도 변화율이 -0.5~0.0%인 것으로 인해, 가열·가습 내구성이 우수한 편광판으로 하는 것이 가능해진다. 이와 같이 가열·가습 내구성이 우수한 편광판은 본 발명의 편광자 보호 필름을 사용함으로써 제공하는 것이 가능해진다.

<130> 본 발명의 편광판은 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 편광자 보호 필름을 가지고, 60℃/95% RH하에서 492시간 유지한 후의 하기 식(B)로 정의되는 투과율 변화율이 0.0~2.5%이다.

<131> 투과율 변화율(%) = $\{(Y_t - Y_o) / Y_o\} \times 100$ (B)

<132> Y_o : 초기 투과율

<133> Y_t : t시간 후의 투과율

<134> 상기 투과율 변화율은 바람직하게는 0.0~2.3%, 보다 바람직하게는 0.0~2.1%, 더욱 바람직하게는 0.0~2.0%이다.

<135> 상기 투과율 변화율이 0.0~2.5%인 것으로 인해, 가열·가습 내구성이 우수한 편광판으로 하는 것이 가능해진다. 이와 같이 가열·가습 내구성이 우수한 편광판은 본 발명의 편광자 보호 필름을 사용함으로써 제공하는 것이 가능해진다.

<136> 본 발명의 편광판은 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 편광자 보호 필름을 가지고, 80℃하에서 48시간 유지한 후의 하기 식(C)로 정의되는 Rth 변화율이 -2.0~0.0%이다.

<137> Rth 변화율(%) = $\{(Rth_t - Rth_o) / Rth_o\} \times 100$ (C)

<138> Rth_o : 초기 Rth

<139> Rth_t : t시간 후의 Rth

<140> 상기 Rth 변화율은 바람직하게는 -1.5~0.0%, 보다 바람직하게는 -1.2~0.0%, 더욱 바람직하게는 -1.0~0.0%이다.

<141> 상기 Rth 변화율이 -2.0~0.0%인 것으로 인해, 가열 내구성이 우수한 편광판으로 하는 것이 가능해진다. 이와 같이 가열 내구성이 우수한 편광판은 본 발명의 편광자 보호 필름을 사용함으로써 제공하는 것이 가능해진다.

<142> 본 발명의 편광판은 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 편광자 보호 필름을 가지고, 60℃/90% RH하에서 48시간 유지한 후의 하기 식(D)로 정의되는 Rth 변화율이 -2.5~0.0%이다.

<143> Rth 변화율(%) = $\{(Rth_t - Rth_o) / Rth_o\} \times 100$ (D)

<144> Rth₀ : 초기 Rth

<145> Rth_t : t시간 후의 Rth

<146> 상기 Rth 변화율은 바람직하게는 -2.3~0.0%, 보다 바람직하게는 -2.2~0.0%, 더욱 바람직하게는 -2.1~0.0%이다.

<147> 상기 Rth 변화율이 -2.5~0.0%인 것으로 인해, 가열·가습 내구성이 우수한 편광판으로 하는 것이 가능해진다. 이와 같이 가열·가습 내구성이 우수한 편광판은 본 발명의 편광자 보호 필름을 사용함으로써 제공하는 것이 가능해진다.

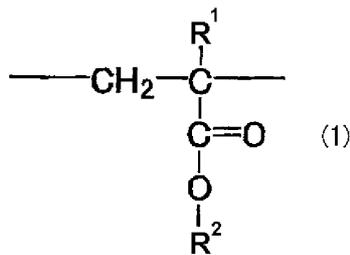
<148> 바람직한 실시형태의 하나는, 상기 편광자의 한쪽 면에 상기 편광자 보호 필름을 가지고, 다른 한쪽 면에 셀룰로오스계 수지 필름을 갖는다. 바람직한 실시형태의 하나는, 상기 편광자의 양면에 상기 편광자 보호 필름을 갖는다.

<149> 본 발명의 편광판의 바람직한 실시형태의 하나는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 편광자(31)의 한쪽 면이 접착제층(32) 및 이접착층(33)을 매개로 상기 편광자 보호 필름(34)에 접촉되어 되고, 편광자(31)의 다른 한쪽 면이 접착제층(35)을 매개로 편광자 보호 필름(36)에 접촉되어 되는 형태이다. 편광자 보호 필름(36)은 상기 편광자 보호 필름(34)과 동종이어도 되고, 다른 임의의 적절한 편광자 보호 필름이어도 된다.

<150> [편광자 보호 필름]

<151> 본 발명의 상기 아크릴 수지를 포함하는 편광자 보호 필름은, 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위와 하기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 포함해서 되는 아크릴 수지를 포함한다.

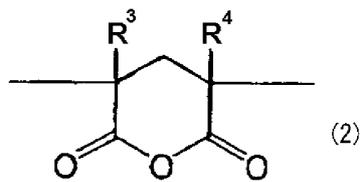
<152> [화학식 1]



<153>

<154> (화학식 1 중, R¹은 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, R²는 탄소수 1~5의 지방족 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

<155> [화학식 2]



<156>

<157> (화학식 2 중, R³, R⁴는 동일 또는 상이한 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다.)

<158> 화학식 1로 표시되는 구조단위의 바람직한 구체예로서는, 대응하는 모노머로서, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산n-프로필, (메타)아크릴산n-부틸, (메타)아크릴산t-부틸, (메타)아크릴산n-헥실, (메타)아크릴산시클로헥실, (메타)아크릴산클로로메틸, (메타)아크릴산2-클로로에틸, (메타)아크릴산2-히드록시에틸, (메타)아크릴산3-히드록시프로필, (메타)아크릴산2,3,4,5,6-펜타히드록시헥실, (메타)아크릴산2,3,4,5-테트라히드록시헥실 등을 들 수 있다. 이들은 1종만 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이들 중에서도, 열안정성이 우수한 측면에서 (메타)아크릴산메틸이 보다 바람직하고, 메타아크릴산메틸이 특히 바람직하다. 즉, 화학식 1에 있어서 R¹이 메틸기, R²가 메틸기인 경우가 특히 바람직하다.

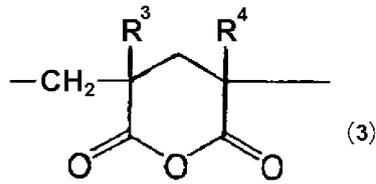
<159> 상기 아크릴 수지의 구조 중 화학식 1로 표시되는 구조단위의 함유비율은 바람직하게는 50~95 몰%, 보다 바람직하게는 55~90 몰%, 더욱 바람직하게는 60~85 몰%, 특히 바람직하게는 65~80 몰%, 가장 바람직하게는 65~75 몰%

이다. 상기 함유비율이 50 몰%보다 적으면, 화학식 1로 표시되는 구조단위에 유래하여 발현되는 효과, 예를 들면 높은 내열성, 높은 투명성이 충분히 발휘되지 않을 우려가 있다. 상기 함유비율이 95 몰%보다도 많으면, 수지가 약해서 깨지기 쉬워지고, 높은 기계적 강도가 충분히 발휘되지 않아 생산성이 떨어질 우려가 있다.

<160> 상기 아크릴 수지의 구조 중 화학식 2로 표시되는 구조단위의 함유비율은 바람직하게는 5~50 몰%, 보다 바람직하게는 10~45 몰%, 더욱 바람직하게는 15~40 몰%, 특히 바람직하게는 20~35 몰%, 가장 바람직하게는 25~35 몰%이다. 상기 함유비율이 5 몰%보다 적으면, 화학식 2로 표시되는 구조단위에 유래하여 발현되는 효과, 예를 들면 높은 광학적 특성, 높은 기계적 강도, 편광자와의 우수한 접착성, 박형화가 충분히 발휘되지 않을 우려가 있다. 상기 함유비율이 50 몰%보다도 많으면, 예를 들면 높은 내열성, 높은 투명성이 충분히 발휘되지 않을 우려가 있다.

<161> 상기 아크릴 수지의 구조 중 화학식 2로 표시되는 구조단위는, 하기 화학식 3으로 표시되는 구조단위 중에 포함되어 있는 것이 바람직하다.

화학식 3



<162>
 <163> (화학식 3 중, R³, R⁴는 동일 또는 상이한 수소원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다.)

<164> 화학식 2 및 3 중 R³, R⁴는 수소원자 또는 메틸기가 바람직하고, 양쪽 모두 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

<165> 상기 아크릴 수지 중에는, 화학식 1로 표시되는 구조단위 및 화학식 2로 표시되는 구조단위 이외의 그 밖의 구조단위를 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 구조단위로서는, 불포화 카르복실산에스테르 단량체를 중합하여 형성되는 구조단위로서 화학식 1로 표시되는 구조단위 이외의 구조단위(A)나, 그 밖의 비닐계 단량체를 중합하여 형성되는 구조단위(B) 등을 들 수 있다.

<166> 상기 구조단위(A)를 형성하는 불포화 카르복실산에스테르 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산n-프로필, (메타)아크릴산n-부틸, (메타)아크릴산t-부틸, (메타)아크릴산n-헥실, (메타)아크릴산시클로헥실, (메타)아크릴산클로로메틸, (메타)아크릴산2-클로로에틸, (메타)아크릴산2-히드록시에틸, (메타)아크릴산3-히드록시프로필, (메타)아크릴산2,3,4,5,6-펜타히드록시헥실, (메타)아크릴산2,3,4,5-테트라히드록시펜틸 등을 들 수 있다. 이들은 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

<167> 상기 구조단위(B)를 형성하는 그 밖의 비닐계 단량체로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 알릴글리시딜에테르, 무수 말레산, 무수 이타콘산, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, 부톡시메틸아크릴아미드, N-프로필메타크릴아미드, 아크릴산아미노에틸, 아크릴산프로필아미노에틸, 메타크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산에틸아미노프로필, 메타크릴산시클로헥실아미노에틸, N-비닐디에틸아민, N-아세틸비닐아민, 알릴아민, 메타알릴아민, N-메틸알릴아민, 2-이소프로페닐-옥사졸린, 2-비닐-옥사졸린, 2-아크로일-옥사졸린, N-페닐말레이미드, 메타크릴산페닐아미노에틸, 스티렌, α-메틸스티렌, p-글리시딜스티렌, p-아미노스티렌, 2-스티릴-옥사졸린 등을 들 수 있다. 이들은 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

<168> 상기 구조단위(B) 중에서도 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 구조단위의 함유농도를 0~1 중량%로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~0.1 중량%이다. 스티렌계 구조단위의 함유농도를 0~1 중량%로 함으로써, 위상차의 악화 및 투명성의 저하를 방지할 수 있다.

<169> 상기 아크릴 수지 중에는 불포화 카르복실산 유래의 구조단위를 0~10 중량% 함유하는 것이 바람직하고, 0~5 중량% 함유하는 것이 보다 바람직하며, 0~1 중량% 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 아크릴 수지 중에 있어서의 불포화 카르복실산 유래의 구조단위를 10 중량% 이하로 함으로써, 무색투명성, 체류안정성, 내습성을 유지할 수 있다.

<170> 상기 아크릴 수지는 중량 평균 분자량이 바람직하게는 1000~2000000, 보다 바람직하게는 5000~1000000, 더욱 바

람직하게는 10000~500000, 특히 바람직하게는 50000~500000, 가장 바람직하게는 60000~150000이다. 중량 평균 분자량이 상기 범위로부터 벗어나면, 본 발명의 효과를 충분히 발휘하지 못할 우려가 있다.

- <171> 상기 아크릴 수지는 Tg(유리전이온도)가 바람직하게는 110℃ 이상, 보다 바람직하게는 115℃ 이상, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상, 특히 바람직하게는 125℃ 이상, 가장 바람직하게는 130℃ 이상이다. Tg가 110℃ 이상인 것으로 인해, 예를 들면 최종적으로 편광판에 삽입된 경우에, 내구성이 우수한 것으로 되기 쉽다. 상기 아크릴 수지의 Tg의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 성형성 등의 측면에서, 바람직하게는 300℃ 이하, 보다 바람직하게는 290℃ 이하, 더욱 바람직하게는 285℃ 이하, 특히 바람직하게는 200℃ 이하, 가장 바람직하게는 160℃ 이하이다.
- <172> 상기 아크릴 수지는 사출성형에 의해 얻어지는 성형품의 ASTM-D-1003에 준한 방법으로 측정되는 전광선 투과율이 높으면 높을수록 바람직하고, 바람직하게는 85% 이상, 보다 바람직하게는 88% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상이다. 전광선 투과율이 85% 미만이면, 투명성이 저하되어, 본래 목적으로 하는 용도로 사용하지 못할 우려가 있다.
- <173> 상기 아크릴 수지는 고(高)광투과율, 면내 위상차 Δn_d 나 두께방향 위상차 R_{th} 가 낮은 것이 바람직하다.
- <174> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름 중의 상기 아크릴 수지의 함유량은, 바람직하게는 50~100 중량%, 보다 바람직하게는 60~100 중량%, 더욱 바람직하게는 70~100 중량%, 특히 바람직하게는 80~100 중량%이다. 본 발명의 편광자 보호 필름 중의 상기 아크릴 수지의 함유량이 50 중량% 미만인 경우에는, 아크릴 수지가 본래 갖는 높은 내열성, 높은 투명성을 충분히 반영하지 못할 우려가 있다.
- <175> 본 발명의 편광자 보호 필름은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리아세탈, 폴리이미드, 폴리에테르이미드 등의 다른 열가소성 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 폴리에스테르계 수지, 실리콘계 수지, 에폭시계 수지 등의 열경화성 수지를 추가로 함유하고 있어도 된다. 또한, 힌더드 페놀계, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 벤조에이트계, 시아노아크릴레이트계 등의 자외선 흡수제 또는 산화방지제, 고급지방산, 산에스테르계, 산아미드계, 고급알코올 등의 활제 또는 가소제, 몬탄산, 그의 염, 그의 에스테르, 그의 하프에스테르, 스테아릴알코올, 스테아라미드 및 에틸렌 왁스 등의 이형제, 아인산염, 차아인산염 등의 착색방지제, 할로젠계 또는 인계나 실리콘계의 비할로젠계 난연제, 핵제, 아민계, 설펜산계, 폴리에테르계 등의 대전방지제, 안료 등의 착색제, 등의 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 단, 적용하는 용도가 요구하는 특성에 비추어, 본 발명의 편광자 보호 필름의 투명성이 저하되지 않는 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 아크릴 수지 및 아크릴 탄성체 입자 이외의 수지나 첨가제의, 본 발명의 편광자 보호 필름에 대한 총함유량으로서는 10 중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- <176> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름 중에는 내후성을 부여하기 위해, 자외선 흡수제가 포함되어 있는 것이 특히 바람직하다. 자외선 흡수제의 용점은 110℃ 이상이 바람직하고, 120℃ 이상이 보다 바람직하다. 자외선 흡수제의 용점이 130℃ 이상이면, 가열용융 가공시의 휘발이 적어, 필름 제조시의 물 오염을 발생시키기 어렵다.
- <177> 자외선 흡수제의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 분자량 400 이상의 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 분자량 400 이상의 트리아진계 자외선 흡수제가 특히 바람직하다. 시판품으로서는, 예를 들면 「티누빈 1577」(씨바스 페셀티 케미컬즈사제), 「아데카스타브 LA-31」(아사히덴카 공업사제) 등을 들 수 있다.
- <178> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름의 광학 특성으로서, 정면 및 두께방향의 위상차의 크기가 문제가 된다. 이 때문에, 본 발명의 편광자 보호 필름 중에는 위상차 저감제가 포함되어 있어도 된다. 위상차 저감제로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴-스티렌 블록 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 블록 공중합체 코폴리머 등, 스티렌 함유 폴리머가 바람직하다. 위상차 저감제의 첨가량으로서는 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지에 대해, 30 중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 이 범위를 초과하여 첨가한 경우, 가시광선을 산란시키거나, 투명성을 손상시키기 때문에, 편광자 보호 필름으로서의 특성이 결여되어 버릴 우려가 있다.
- <179> 본 발명의 편광자 보호 필름 중에는 상기 아크릴 수지 이외에, 아크릴 탄성체 입자를 함유하고 있어도 된다. 편광자 보호 필름 중에 아크릴 탄성체 입자가 분산되어 있음으로써, 편광자 보호 필름으로서 우수한 인성(靱性)을 얻을 수 있다.
- <180> 아크릴 탄성체 입자는 고무질 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 고무질 중합체는 원료 모노머로서, 아크릴산 에틸이나 아크릴산부틸 등의 아크릴 성분을 필수성분으로 하고, 그 밖에 바람직하게 포함되는 성분으로서, 디메

틸실록산이나 페닐메틸실록산 등의 실리콘 성분, 스티렌이나 α -메틸스티렌 등의 스티렌 성분, 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 니트릴 성분, 부타디엔이나 이소프렌 등의 공액 디엔(conjugated diene) 성분, 우레탄 성분, 에틸렌 성분, 프로필렌 성분, 이소부텐 성분 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아크릴 성분, 실리콘 성분, 스티렌 성분, 니트릴 성분, 공액 디엔 성분으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 고무질 중합체는 원료 모노머(바람직하게는 상기 각 성분)의 단독 중합체를 포함하고 있어도 되고, 2종 이상의 원료 모노머의 공중합체를 포함하고 있어도 되며, 그들 양쪽을 포함하고 있어도 된다. 보다 바람직하게는, 상기의 성분을 2종 이상 조합한 고무질 중합체로서, 예를 들면 아크릴 성분 및 실리콘 성분을 포함하는 고무질 중합체, 아크릴 성분 및 스티렌 성분을 포함하는 고무질 중합체, 아크릴 성분 및 공액 디엔 성분을 포함하는 고무질 중합체, 아크릴 성분, 실리콘 성분 및 스티렌 성분을 포함하는 고무질 중합체 등을 들 수 있다.

- <181> 고무질 중합체에는 상기 성분 외에, 디비닐벤젠, 알릴아크릴레이트, 부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 가교성 성분을 포함하는 것도 바람직하다.
- <182> 고무질 중합체로서, 아크릴산알킬에스테르 단위와 방향족 비닐계 단위의 조합을 갖는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 아크릴산알킬에스테르 단위, 그 중에서도 아크릴산부틸은 인성 향상에 매우 효과적으로, 여기에 방향족 비닐계 단위, 예를 들면 스티렌을 공중합시킴으로써, 아크릴 탄성체 입자의 굴절률을 조절할 수 있다.
- <183> 아크릴 탄성체 입자와 아크릴 수지의 굴절률 차는 0.01 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 편광자 보호 필름에 있어서 높은 투명성을 얻을 수 있기 때문이다. 이와 같이, 아크릴 탄성체 입자와 아크릴 수지의 굴절률 차를 0.01 이하로 하기 위한 방법으로서, 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 예를 들면, 아크릴 수지를 구성하는 각 단량체 단위의 조성비를 조정하는 방법, 아크릴 탄성체 입자에 포함되는 고무질 중합체나 각 단량체의 조성비를 조정하는 방법 등을 들 수 있다. 특히, 아크릴산 부틸 등의 아크릴산알킬에스테르에 스티렌 등의 방향족 비닐계 단위를 공중합하고, 그 공중합 비율을 조정함으로써, 아크릴 수지와 굴절률 차가 작은 아크릴 탄성체 입자를 얻을 수 있다.
- <184> 아크릴 탄성체 입자의 평균 입자경으로서, 바람직하게는 70~300 nm, 보다 바람직하게는 100~200 nm이다. 70 nm 미만인 경우는 인성의 개량효과가 충분해지지 않을 우려가 있고, 300 nm보다 큰 경우는 내열성이 저하되어 버릴 우려가 있다.
- <185> 본 발명의 편광자 보호 필름 중의 아크릴 탄성체 입자의 함유량으로서, 바람직하게는 7~40 중량%, 보다 바람직하게는 12 중량%~20 중량%이다. 7 중량% 미만인 경우는 인성의 개량효과가 충분해지지 않을 우려가 있고, 40 중량%를 초과하는 경우는 내열성이 저하될 우려가 있다.
- <186> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은 세로연신 및/또는 가로연신에 의해서 연신되어 있어도 된다.
- <187> 상기 연신은 세로연신만에 의한 연신(자유단(自由端) 일축연신)이어도 되고, 가로연신만에 의한 연신(고정단(固定端) 일축연신)이어도 되지만, 세로연신 배율이 1.1~3.0배, 가로연신 배율이 1.1~3.0배인 축차 연신 또는 동시 이축연신인 것이 바람직하다. 세로연신만에 의한 연신(자유단 일축연신)이나 가로연신만에 의한 연신(고정단 일축연신)으로는 연신방향으로만 필름 강도가 높아지고, 연신방향에 대해 직각방향으로는 강도가 높아지지 않아, 필름 전체로서 충분한 필름 강도가 얻어지지 않을 우려가 있다. 상기 세로연신 배율은 보다 바람직하게는 1.2~2.5배, 더욱 바람직하게는 1.3~2.0배이다. 상기 가로연신 배율은 보다 바람직하게는 1.2~2.5배, 더욱 바람직하게는 1.4~2.0배이다. 세로연신 배율, 가로연신 배율이 1.1배 미만인 경우, 연신배율이 지나치게 낮아 연신의 효과가 거의 없을 우려가 있다. 세로연신 배율, 가로연신 배율이 3.0배를 초과하면, 필름 단면(端面)의 평활성의 문제에 의해 연신 절단이 발생하기 쉽다.
- <188> 상기 연신온도는 연신시키는 필름의 Tg~(Tg+30℃)가 바람직하다. 상기 연신온도가 Tg보다 낮으면, 필름이 파단되어 버릴 우려가 있다. 상기 연신온도가 (Tg+30℃)를 초과하면, 필름이 용융하기 시작하여 통지(通紙)가 곤란해질 우려가 있다.
- <189> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은 세로연신 및/또는 가로연신에 의해서 연신되어 됨으로써, 우수한 광학적 특성을 갖는 동시에, 기계적 강도도 우수하고, 생산성이나 리워크성이 향상된다.
- <190> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은 면내 위상차 Δn_d 가 3.0 nm 이하, 두께방향 위상차 Rth가 10.0 nm 이하, 인열(引裂)강도가 2.0 N/mm 이상인 것이 바람직하다. 면내 위상차 Δn_d , 두께방향 위상차 Rth, 인열강도가 이들의 범위에 있음으로써, 우수한 광학적 특성과 우수한 기계적 강도를 양립할 수 있다.
- <191> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름에 있어서는 면내 위상차 Δn_d 는 작으면 작을수록 좋고, 바람직하게는 2.0 nm

이하, 보다 바람직하게는 1.5 nm 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 nm 이하이다. 상기 면내 위상차 $\Delta n d$ 가 3.0 nm를 초과하면, 본 발명의 효과, 특히 우수한 광학적 특성이 발휘되지 않을 우려가 있다. 두께방향 위상차 R_{th} 는 작으면 작을수록 좋고, 바람직하게는 7.0 nm 이하, 보다 바람직하게는 5.0 nm 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 nm 이하이다. 상기 두께방향 위상차 R_{th} 가 10.0 nm를 초과하면, 본 발명의 효과, 특히, 우수한 광학적 특성이 발휘되지 않을 우려가 있다.

<192> 본 발명의 편광자 보호 필름에 있어서는 파장 550 nm의 광에 대한 광탄성계수가 바람직하게는 $-2 \times 10^{-12} \sim 2 \times 10^{-12}$ Pa⁻¹이고, 보다 바람직하게는 $-1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-12}$ Pa⁻¹이다. 파장 550 nm의 광에 대한 광탄성계수가 상기 범위 내에 있음으로써, 본 발명의 효과, 특히, 우수한 광학적 특성을 발휘할 수 있다. 또한, 파장 550 nm의 광에 대한 광탄성계수는, 예를 들면 분광 엘립소미터(니폰분코(주)제 제품명 「M-220」)를 사용하여, 샘플(사이즈 2 cm × 10 cm)의 양 말단을 협지하고 응력(5~15 N)을 걸면서, 샘플 중앙의 위상차값(23℃/파장 550 nm)을 측정하고, 응력과 위상차값의 함수의 기울기로부터 산출할 수 있다.

<193> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은 바람직하게는 우수한 기계적 강도도 갖는다. 인장강도는 MD 방향에 있어서, 바람직하게는 65 N/mm² 이상, 보다 바람직하게는 70 N/mm² 이상, 더욱 바람직하게는 75 N/mm² 이상, 특히 바람직하게는 80 N/mm² 이상이고, TD 방향에 있어서, 바람직하게는 45 N/mm² 이상, 보다 바람직하게는 50 N/mm² 이상이며, 더욱 바람직하게는 55 N/mm² 이상, 특히 바람직하게는 60 N/mm² 이상이다. 인장신도는 MD 방향에 있어서, 바람직하게는 6.5% 이상, 보다 바람직하게는 7.0% 이상, 더욱 바람직하게는 7.5% 이상, 특히 바람직하게는 8.0% 이상이며, TD 방향에 있어서, 바람직하게는 5.0% 이상, 보다 바람직하게는 5.5% 이상, 더욱 바람직하게는 6.0% 이상, 특히 바람직하게는 6.5% 이상이다. 인장강도 또는 인장신도가 상기 범위를 벗어나는 경우는 우수한 기계적 강도가 발휘되지 않을 우려가 있다. 또한, 인장강도 또는 인장신도는 예를 들면 JIS K 7113에 따라서 측정할 수 있다.

<194> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름에 있어서는 투습도가, 바람직하게는 3~100 g/m² · 24hr, 보다 바람직하게는 5~60 g/m² · 24hr이다. 상기 투습도가 100 g/m² · 24hr를 초과하면, 내습성이 떨어질 우려가 있다. 상기 투습도가 3 g/m² · 24hr 미만인 경우, 접착성이 떨어질 우려가 있다.

<195> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은, 광학적 투명성을 나타내는 헤이즈가 낮으면 낮을수록 좋고, 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 헤이즈가 5% 이하이면, 필름에 양호한 클리어감(感)을 시각적으로 부여할 수 있고, 또한 1.5% 이하로 하면, 창 등의 채광부재로서 사용했을 때에도 시인성(視認性)과 채광성이 모두 얻어지기 때문에, 또한 표시장치의 전면판(前面板)으로서 사용했을 때에도 표시내용을 양호하게 눈으로 확인 가능하기 때문에, 공업적 이용가치가 높다. 이와 같이 헤이즈를 낮게 하기 위해서는, 예를 들면 아크릴 수지와 아크릴 탄성체 입자의 굴절률 차를 작게 하는 것이 유효하다. 또한, 표면 거칠기도 표면 헤이즈로서 헤이즈에 영향을 주기 때문에, 아크릴 탄성체 입자의 입자경이나 첨가량을 제어하거나, 제막시의 냉각 롤, 캘린더 롤, 드럼, 벨트, 용액제막에 있어서의 도포기재의 표면 거칠기를 작게 하는 것도 유효하다.

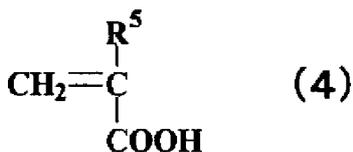
<196> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름의 두께는 바람직하게는 1~100 μm이고, 보다 바람직하게는 5~100 μm이며, 더욱 바람직하게는 10~40 μm이다. 편광자 보호 필름의 두께가 1 μm 이상이면, 적절한 강도, 강성(剛性)을 가지고, 라미네이트나 인쇄 등의 이차가공시에 취급성이 양호해진다. 또한 인수할 때의 응력에 의해 발생하는 위상차도 제어가 용이하여, 안정하고 또한 용이하게 필름 제조를 행하는 것이 가능하다. 편광자 보호 필름의 두께가 100 μm 이하이면, 필름 권취(卷取)가 용이해질 뿐 아니라, 라인속도, 생산성, 그리고 컨트롤성이 용이해진다.

<197> 본 발명의 편광자 보호 필름은 고장력하 1% 변형온도가 100℃ 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 110℃ 이상이다. 여기에서 말하는 고장력하 1% 변형온도는, 필름 길이방향으로 샘플링한 초기 길이 15 mm, 폭 4 mm의 샘플에 대해서, 장력 1.5 MPa하에서 25℃부터 20℃/분으로 승온했을 때, 1% 신장했을 때의 온도로서 측정된다. 당해 온도가 낮은 것은 내열성이 떨어지는 경향이 있는 것을 의미한다. 고장력하 1% 변형온도가 100℃ 미만인 경우는, 코팅 가공에 있어서의 건조공정이나 증착가공, 스퍼터 가공을 행했을 때 필름의 평면성이 악화되어 버린다고 하는 문제가 발생할 우려가 있다. 고장력하 1% 변형온도의 상한으로서는, 파단신도 15% 이상의 필름을 얻기 위해 140℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

<198> 본 발명의 편광자 보호 필름으로 상기의 바람직한 파단신도와 고장력하 1% 변형온도를 만족시키기 위해서는, 아크릴 수지의 분자량이나 글루타르산 무수물 단위의 함유량, 아크릴 탄성체 입자의 유리전이온도나 입자경, 첨가량, 필름 중의 분산상태라고 하는 필름 특성을 적절히 조정하면 된다.

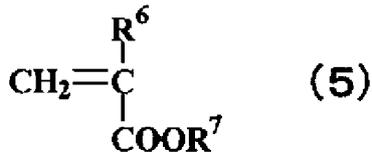
- <199> 본 발명의 편광자 보호 필름은 필름 길이방향의 샤르피 충격강도가 60 kJ/m² 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 kJ/m² 이상이다. 샤르피 충격강도를 60 kJ/m² 이상으로 함으로써, 고속에서의 슬릿에도 견디는 필름으로 할 수 있다. 샤르피 충격강도가 큰 편광자 보호 필름을 얻기 위해서는, 광학 특성을 악화시키지 않는 범위에서 아크릴 탄성체 입자의 평균 입자경을 크게 하는 것이 유효하다.
- <200> 본 발명의 편광자 보호 필름은 그 전광선 투과율이 91% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 93% 이상이다. 또한, 현실적인 상한으로서는 99%이다. 전광선 투과율로 표시되는 우수한 투명성을 달성하기 위해서는 가시광을 흡수하는 첨가제나 공중합 성분을 도입하지 않도록 하는 것이나, 아크릴 수지의 굴절률을 작게 하는 것이 유효하다.
- <201> 본 발명의 편광자 보호 필름은 적어도 한쪽 면에 하드코트층을 가지고 있어도 좋다. 하드코트층은 흠집 방지를 위해 설치된다. 하드코트층을 형성하는 하드코트제로서는, 예를 들면 유기 규소계 화합물, 에폭시 수지, 멜라민 수지 등을 주성분으로 하는 열경화성 가교 수지나, 1분자 중에 2개 이상의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 활성 에너지선 경화성의 가교성 수지 등을 들 수 있다.
- <202> 본 발명의 편광자 보호 필름은 적어도 한쪽 면에 반사 방지막을 가지고 있어도 좋다. 반사 방지막은 전광선 투과율을 향상시키기 위해 설치된다. 반사 방지막으로서는 다양한 것이 있지만, 적어도 광흡수층을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 예를 들면 저굴절률층, 고굴절률층, 광흡수층을 포함하는 구성을 채용하는 것이 바람직하다. 저굴절률층의 재료로서는 SiO₂, MgF₂ 등을 들 수 있다. 고굴절률층의 재료로서는 TiO₂, ZrO₂, ITO, SnO₂, Y₂O₃, ZnO 등을 들 수 있다. 광흡수층으로서는 복합막으로서 구성할 때의 구성요소로서 TiNx, Au, Ag, NiOx 등의 막을 개재 삽입시킨 것 등을 들 수 있다.
- <203> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은 어떠한 방법으로 제조해도 되지만, 상기 아크릴 수지를 형성하기 위한 원료 (예를 들면, 화학식 1로 표시되는 구조단위를 형성하는 단량체(메틸메타크릴레이트 등), 화학식 2로 표시되는 구조단위를 형성하는 단량체(메틸메타크릴레이트와 메타크릴산 등), 상기 구조단위(A)를 형성하는 불포화 카르복실산에스테르 단량체, 상기 구조단위(B)를 형성하는 그 밖의 비닐계 단량체 등), 상기 아크릴 탄성체 입자, 상기 첨가제(자외선 흡수제 등) 등을 혼합하고, 필요에 따라서 임의의 적절한 용제(예를 들면, 메틸에틸케톤 등)를 첨가하여, 가열하는 동시에 분자내 환화(環化)반응을 행하는 것이 바람직하다. 분자내 환화반응으로서는 탈알코올 반응 및/또는 탈수에 의한 분자내 환화반응을 바람직하게 들 수 있다. 가열하는 동시에 분자내 환화반응을 행하는 방법으로서는 특별히 제한은 없지만, 벤트를 갖는 가열한 압출기에 통과시켜 제조하는 방법이나 질소기류 중 또는 진공하에서 가열 탈휘(脫揮)할 수 있는 장치 내에서 제조하는 방법이 바람직하다. 또한, 상기의 방법에 의해 가열 탈휘하는 온도는 탈알코올 및/또는 탈수에 의한 분자내 환화반응이 발생하는 온도라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 180~300℃의 범위, 보다 바람직하게는 200~280℃의 범위이다. 또한, 이 때의 가열 탈휘하는 시간은 특별히 한정되지 않고, 목적하는 공중합 조성에 따라서 임의의 적절한 시간을 설정할 수 있지만, 통상 1~60분간의 범위가 바람직하다. 가열하는 동시에 분자내 환화반응을 행한 후에는, 압출성형(T 다이 법이나 인플레이션법 등의 용융 압출법), 캐스트 성형(용융 유연법(流延法) 등), 캘린더 성형에 의해서 필름화 하면 된다.
- <204> 상기 화학식 3으로 표시되는 글루타르산 무수물 단위를 함유하는 아크릴 수지는 기본적으로는 이하에 나타내는 방법으로 제조할 수 있다.
- <205> 화학식 4로 표시되는 불포화 카르복실산 단량체와 화학식 5로 표시되는 불포화 카르복실산알킬에스테르 단량체와, 그 밖의 비닐계 단량체 단위를 포함하는 경우에는 상기 단위를 부여하는 비닐계 단량체를 중합시켜 공중합체(a)로 한다.

화학식 4



- <206>
- <207> (화학식 4 중, R⁵는 수소 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다.)

화학식 5



- <208>
- <209> (화학식 5 중, R⁶는 수소 또는 탄소수 1-5의 지방족 또는 지환식 탄화수소기를, R⁷은 탄소수 1-5의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.)
- <210> 단량체의 배합비율로서는 배합한 단량체의 총합을 100 중량%로서, 불포화 카르복실산 단량체는 15~45 중량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 20~40 중량부이다. 또한, 불포화 카르복실산알킬에스테르 단량체는 55~85 중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60~80 중량%이다.
- <211> 불포화 카르복실산 단량체의 함유량을 15~45 중량%로 함으로써, 공중합체(a)를 가열했을 때 상기 화학식 3으로 표시되는 글루타르산 무수물 단위의 함유량이 20~40 중량%의 바람직한 범위가 되어, 내열성, 무색투명성, 체류안정성이 우수한 아크릴 수지를 얻는 것이 가능해진다.
- <212> 공중합체(a)를 생성하는 중합방법으로서는 기본적으로는 라디칼 중합에 의한 괴상(塊狀)중합, 용액중합, 현탁중합, 유화중합 등의 공지의 중합방법을 사용할 수 있다. 불순물이 보다 적은 측면에서 용액중합, 괴상중합, 현탁중합이 특히 바람직하다.
- <213> 공중합체(a)를 생성하는 중합온도로서는 수지로의 착색을 방지하여 양호한 색조의 것으로 한다고 하는 관점에서, 95℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 75℃ 이하이다. 또한, 중합온도의 하한으로서는 중합속도를 고려한 생산성의 면에서는 50℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이다. 중합수율 또는 중합속도를 향상시킬 목적으로 중합진행에 따라 중합온도를 승온해도 되지만, 이 경우도 당해 공정을 통해서 상한온도는 95℃ 이하로 제어하는 것이 바람직하고, 중합개시 온도도 75℃ 이하의 비교적 저온에서 행하는 것이 바람직하다.
- <214> 공중합체(a)를 생성하기 위한 중합시간으로서는 생산효율의 측면에서 60~360분간이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90~180분간이다.
- <215> 아크릴 수지의 분자량은 공중합체(a)의 분자량에 따라서 정해지므로, 전술한 바와 같이 아크릴 수지를 그의 바람직한 중합평균 분자량의 범위내(바람직하게는 1000~2000000, 특히 바람직하게는 80000~150000)로 하기 위해, 공중합체(a)의 분자량도 중량 평균 분자량으로, 바람직하게는 1000~2000000, 특히 바람직하게는 80000~150000이다.
- <216> 공중합체(a)의 분자량은, 예를 들면 아조화합물, 과산화물 등의 라디칼 중합개시제, 또는 알킬메르캡탄, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 트리에틸아민 등의 연쇄이동제의 첨가량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 특히, 중합의 안정성, 취급의 용이함 등으로부터 연쇄이동제인 알킬메르캡탄의 첨가량을 조절하는 방법을 바람직하게 채용할 수 있다.
- <217> 상기 알킬메르캡탄으로서, 예를 들면 n-옥틸메르캡탄, t-도데실메르캡탄, n-도데실메르캡탄, n-테트라데실메르캡탄, n-옥타데실메르캡탄 등을 들 수 있고, 그 중에서도 t-도데실메르캡탄, n-도데실메르캡탄이 바람직하게 사용된다.
- <218> 상기 알킬메르캡탄의 첨가량으로서는 공중합체(a)의 제조에 사용하는 전체 단량체 100 중량부에 대해, 0.2~5.0 중량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3~4.0 중량부, 더욱 바람직하게는 0.4~3.0 중량부이다.
- <219> 공중합체(a)를 적당한 촉매의 존재하 또는 비존재하에서 가열하면, 공중합체(a) 내에 있어서 인접하는 2 단위의 불포화 카르복실산 단위끼리의 카르복실기로부터 탈수되거나, 또는 인접하는 불포화 카르복실산 단위와 불포화 카르복실산알킬에스테르 단위로부터 알코올이 이탈되어 1 단위의 상기 글루타르산 무수물 단위가 생성된다.
- <220> 공중합체(a)를 가열하여 탈수 및/또는 탈알코올시키는, 즉 분자내 환화반응을 행하는 방법으로서는 예를 들면, 벤트를 갖는 가열한 압출기를 사용하는 방법이나, 불활성 가스 분위기하 또는 진공하에서 가열 탈휘할 수 있는 장치를 사용하는 방법이 생산성의 관점에서 바람직하다.

- <221> 상기 분자내 환화반응을 행하기 위한 구체적인 장치로서는 예를 들면, 「유니멜트」 타입의 스크류를 구비한 단축(單軸) 압출기, 이축 압출기, 삼축 압출기, 연속식 또는 배치식 니더 타입의 혼련기 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 이축 압출기를 사용하는 것이 연속 생산성, 반응시의 온도, 시간, 전단속도의 컨트롤이 용이하고, 또한 품질 안정성의 면에서 바람직하다.
- <222> 압출기의 스크류의 길이/직경비(L/D)로서는 40 이상인 것이 바람직하다. L/D를 40 이상으로 함으로써, 충분한 분자내 환화반응을 진행시키기 위한 가열시간을 확보할 수 있다. L/D가 40 이상인 압출기를 사용함으로써, 미반응의 불포화 카르복실산 단위의 잔존량을 감소시켜, 가열성형 가공시의 반응의 재진행에 의한 성형품 내의 기포 발생이 적은 폴리머를 얻을 수 있고, 성형 체류시의 색조의 악화를 억제할 수 있다.
- <223> 상기 분자내 환화반응을 행하기 위한 구체적인 장치로서는, 질소 등의 불활성 가스가 도입 가능한 구조를 가진 장치인 것이 보다 바람직하다. 산소 존재하에서 가열에 의한 분자내 환화반응을 행하면, 노란 빛이 증가하는 경향이 있어, 충분히 계내를 질소 등의 불활성 가스로 치환하는 것이 바람직하기 때문이다. 예를 들면 이축 압출기에 질소 등의 불활성 가스를 도입하는 방법으로서, 호퍼의 상부 및/또는 하부로부터 배관을 연결하여, 10~100 L/분 정도의 불활성 가스를 흘리는 방법 등을 들 수 있다.
- <224> 분자내 환화반응을 위해 가열하는 온도로서는 당해 반응을 원활히 진행시킨다고 하는 점에서 180~300℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 200~280℃이다.
- <225> 분자내 환화반응을 위해 가열하는 시간으로서는 목적하는 공중합 조성에 따라서 적절히 설정하면 되지만, 1~60분간이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~30분간, 더욱 바람직하게는 3~20분간이다.
- <226> 분자내 환화반응을 위해 가열할 때, 산성 촉매, 알칼리성 촉매, 염계 촉매 중 1종 이상을 첨가하는 것도 바람직하다. 산성 촉매로서는 염산, 황산, p-톨루엔설폰산, 인산, 아인산, 페닐포스폰산, 인산메틸 등을 들 수 있다. 염기성 촉매로서는 금속수산화물, 아민류, 이민류, 알칼리금속 유도체, 알콕시드류 등을 들 수 있다. 염계 촉매로서는 초산금속염, 스테아르산금속염, 탄산금속염, 수산화암모늄염 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알칼리금속을 함유하는 염기성 촉매 또는 염계 촉매가 비교적 소량의 첨가량으로 우수한 반응 촉진효과를 나타내기 때문에, 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물, 나트륨메톡시드, 나트륨에톡시드, 나트륨페녹시드, 칼륨메톡시드, 칼륨에톡시드, 칼륨페녹시드 등의 알콕시드 화합물, 초산리튬, 초산나트륨, 초산칼륨, 스테아르산나트륨 등의 유기 카르복실산염 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 수산화나트륨, 나트륨메톡시드, 초산리튬, 초산나트륨을 바람직하게 사용할 수 있다. 염계 촉매 중에는 수용액으로 함으로써 산성 또는 염기성을 나타내는 것도 있지만, 이들은 염계 촉매로서 취급하여, 산성 촉매, 알칼리성 촉매와는 구별한다. 이들 촉매는 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- <227> 상기 촉매의 첨가량으로서는 공중합체(a) 100 중량부에 대해, 0.01~1 중량부가 바람직하다. 0.01 중량부 이상으로 함으로써, 당해 촉매로서의 실효를 얻을 수 있고, 1 중량부 이하로 함으로써, 그 촉매가 보유한 색이 열가소성 중합체의 착색에 악영향을 미치거나 투명성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- <228> 아크릴 수지 또는 그의 전구체 중에 아크릴 탄성체 입자를 분산시킬 때에는, 아크릴 탄성체 입자는 그 표층이 60℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 아크릴계 수지로 적층된 상태거나, 또는 비닐계 단량체를 그래프트 공중합시킨 상태인 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 아크릴 탄성체 입자끼리의 접착·응집을 방지하여, 그 취급성이 향상되고, 아크릴 수지 중에서의 분산성도 향상된다.
- <229> 표층에 60℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 아크릴계 수지가 적층된 태양(이하, 「코어·셸형」이라고 칭하는 경우가 있다)의 아크릴 탄성체 입자에 있어서, 셸부분을 구성하는 「60℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 아크릴계 수지」로서는, 불포화 카르복실산알킬에스테르계 단위나 불포화 카르복실산계 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 이들을 셸부분에 함유하는 코어·셸형 아크릴 탄성체 입자는 상기 공중합체(a)에 첨가하여 가열할 때 매트릭스 수지와와의 친화성이 좋아, 분산성이 향상된다. 또한, 가열에 의해 셸부분에 있어서도 분자내 환화반응이 진행되어, 셸부분과 매트릭스 수지가 동화(同化)되기 때문에, 셸부분에 의해 본 발명의 편광자 보호 필름의 투명성이 저해되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 매트릭스 수지내에 있어서 아크릴 탄성체 입자가 강고하게 유지되기 때문에, 내충격성 등의 기계 특성도 향상된다.
- <230> 불포화 카르복실산알킬에스테르계 단위의 원료가 되는 단량체로서는 (메타)아크릴산알킬에스테르가 바람직하고, (메타)아크릴산메틸이 보다 바람직하게 사용된다.
- <231> 불포화 카르복실산계 단위의 원료가 되는 단량체로서는 (메타)아크릴산이 바람직하고, 메타크릴산이 보다 바람

직하게 사용된다.

- <232> 코어·셸형의 아크릴 탄성체 입자에 있어서의 코어와 셸의 중량비는 양쪽의 총합에 대해, 코어가 50~90 중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60~80 중량%이다.
- <233> 코어·셸형의 아크릴 탄성체 입자의 시판품으로서, 예를 들면 미쯔비시 레이온사제 「메타블렌」, 주식회사 가네카제 「가네에이스」, 구레하 화학공업사제 「파라로이드」, 롬 앤드 하스사제 「아크틸로이드」, 간츠 화성공업사제 「스타필로이드」, 구라레사제 「파라렛 SA」 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- <234> 비닐계 단량체를 그래프트 공중합시킨 태양(이하, 「그래프트 공중합형」이라고 칭하는 경우가 있다)의 아크릴 탄성체 입자에 있어서, 비닐계 단량체로서는 비닐기를 갖는 불포화 카르복실산에스테르계 단량체, 비닐기를 갖는 불포화 카르복실산계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 등을 채용할 수 있다. 또한, 아크릴 탄성체 입자에 포함되는 고무질 중합체나 매트릭스 수지와와의 상성(相性)에 맞추어, 다른 비닐계 단량체를 공중합시켜도 된다.
- <235> 아크릴 탄성체 입자에 부여하는 비닐계 단량체의 양으로서는 고무질 중합체:비닐계 단량체의 중량비로, (10~80):(20~90)이 바람직하고, 보다 바람직하게는 (20~70):(30~80), 더욱 바람직하게는 (30~60):(40~70)이다. 비닐계 단량체를 20 중량% 이상으로 함으로써, 본 태양의 실효를 얻을 수 있다. 한편, 비닐계 단량체를 90 중량% 이하로 함으로써 충격강도가 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- <236> 그래프트 공중합형 아크릴 탄성체 입자에 있어서의 그래프트 공중합되어 있지 않은 비닐계 단량체 유래의 성분을 포함하고 있어도 되지만, 충격강도의 관점에서는 그래프트율은 10~100%인 것이 바람직하다. 여기에서, 그래프트율이란, 고무질 중합체에 부여한 비닐계 단량체 중 그래프트 공중합한 것의 중량비율이다. 또한, 그래프트되어 있지 않은 공중합체의 메틸에틸케톤 용매, 30℃에서 측정된 극한 점도에는 특별히 제한은 없지만, 0.1~0.6 dl/g인 것이 충격강도와 성형가공성의 균형의 관점에서 바람직하게 사용된다.
- <237> 아크릴 탄성체 입자를 그래프트 공중합형으로 하는 방법으로서의 괴상중합, 용액중합, 현탁중합 및 유화중합 등의 중합법을 채용할 수 있다.
- <238> 코어·셸형 또는 그래프트 공중합형 아크릴 탄성체 입자의 입자경, 함유량 및 굴절률은 셸부분이나 그래프트 공중합체 부분을 제외한 고무질 중합체를 대상으로서 평가한다. 입자경에 대해서는, 예를 들면 투과형 전자현미경에 의한 단면관찰 등으로부터 셸부분이나 그래프트 공중합 부분을 제외하고 평가할 수 있다. 또한, 함유량은 아크릴 수지를 용해하는 아세톤 등의 용매에 용해시킨 후의 불용성분으로부터 평가할 수 있다.
- <239> 아크릴 수지 또는 그의 전구체에 아크릴 탄성체 입자나 그 밖의 첨가제를 배합하는 방법으로서, 예를 들면 아크릴 수지와 그 밖의 첨가성분을 미리 블렌드한 후, 통상 200~350℃에서, 일축 또는 이축 압출기에 의해 균일하게 용융 혼련하는 방법을 채용할 수 있다.
- <240> 또한, 아크릴 수지의 전구체인 공중합체(a)에 아크릴 탄성체 입자나 그 밖의 첨가제를 첨가하고, 이축 압출기 등에 의한 전술한 분자내 환화반응과 동시에, 아크릴 탄성체 입자(B)나 그 밖의 첨가제의 용융 혼련에 의한 배합을 행할 수 있다.
- <241> 용융 혼련에 있어서, 아크릴 탄성체 입자에 부여한 셸부분 등의 불포화 카르복실산 단량체 단위나 불포화 카르복실산알킬에스테르 단량체 단위의 환화반응도 동시에 행할 수 있다.
- <242> 후술하는 용액제막의 경우에는, 아크릴 수지와 아크릴 탄성체 입자성분을 용해 또는 분산하는 용매 중에서 혼합한 후 용매를 제거하는 방법을 사용할 수 있다.
- <243> 특히, 용액제막에 있어서, 본 발명의 편광자 보호 필름을 구성하는 수지는 이물질들을 제거할 목적으로 여과하는 것이 바람직하다. 이물질을 제거함으로써, 수지의 착색을 방지하여, 광학용도 필름으로서 유용하게 사용할 수 있다. 테트라히드로푸란, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈 등의 용제에 용해한 수지를 바람직하게는 25℃ 이상 100℃ 이하의 온도로, 소결금속, 다공성 세라믹, 샌드, 철망(金網) 등의 필터로 여과할 수 있다.
- <244> 본 발명의 편광자 보호 필름은 용융제막 또는 용액제막으로 제막할 수 있다. 용융제막으로서의 인플레이션법, T 다이법, 캘린더법, 절삭법 등이 있고, 특히 T 다이법을 바람직하게 채용할 있다. 용액제막으로서의 폴리머 필름상 캐스트법, 캐스팅드럼법, 금속벨트상 캐스트법 등이 있고, 특히 폴리머 필름상 캐스트법을 바람직하게 채용할 수 있다. 이하, 각각의 제조방법을 예로 설명한다.

- <245> 용융제막에는 단축 또는 이축의 압출 스크류가 부착된 익스트루더(extruder)형 용융 압출장치 등을 사용할 수 있다. 그 스크류의 L/D로서는 25~120으로 하는 것이 착색을 방지하기 위해 바람직하다. 본 발명의 편광자 보호 필름을 제조하기 위한 용융 압출온도로서는 바람직하게는 150~350℃, 보다 바람직하게는 200~300℃이다. 용융 전단속도로서는 1000s⁻¹ 이상 5000s⁻¹ 이하가 바람직하다. 또한, 용융 압출장치를 사용하여 용융 혼련하는 경우, 착색 억제에 관점에서 벤트를 사용하여 감압하에서 또는 질소기류하에서 용융 혼련을 행하는 것이 바람직하다.
- <246> T 다이법에 의하면, 용융한 수지를 기어펌프로 계량한 후 T 다이 구멍으로부터 토출(吐出)시키고, 정전 인가법, 에어 챔버법, 에어 나이프법, 프레스 롤법 등으로 드럼 등의 냉각매체 상에 밀착시켜서 냉각 고화하여 필름을 얻을 수 있다. 특히, 두께 편차가 적고, 헤이즈가 작은 필름을 얻기 위해서는 프레스 롤법이 바람직하다.
- <247> 용액제막은 바람직하게는 매트릭스 수지를 용제로 녹인다. 용제로서는 테트라히드로푸란, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있고, 특히, 아세톤이나 메틸에틸케톤을 바람직하게 채용할 수 있다.
- <248> 폴리머 필름상 캐스트법은 원료인 수지 조성물을 녹인 용액을 바 코터, 다이 코터 등을 사용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 내열 필름 상에 캐스트하고, 용제를 증발 제거하거나(건식법) 또는 용액을 응고액으로 고화하는(습식법) 방법이다.
- <249> 반사 방지막을 구성하는 저굴절률층, 고굴절률층, 광흡수층 등은 증착이나 스퍼터링 등의 진공 박막 막형성 기술을 사용하여 형성할 수 있다.
- <250> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은 다른 기재에 적층하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 유리, 폴리올레핀 수지, 하이배리어층이 되는 에틸렌비닐리덴 공중합체, 폴리에스테르 등의 기재에 대해, 접착성 수지층을 포함한 다층 압출성형이나 다층 인플레이션 성형에 의해서, 적층성형하는 것도 가능하다. 열융착성이 높은 경우에는 접착층을 생략하는 경우도 있다.
- <251> [편광자]
- <252> 상기 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광자는, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 이색성 물질(대표적으로는 요오드, 이색성 염료)로 염색해서 일축연신한 것이 사용된다. 폴리비닐알코올계 수지 필름을 구성하는 폴리비닐알코올계 수지의 중합도는, 바람직하게는 100~5000, 더욱 바람직하게는 1400~4000이다. 편광자를 구성하는 폴리비닐알코올계 수지 필름은, 임의의 적절한 방법(예를 들면, 수지를 물 또는 유기용매에 용해한 용액을 유연 성막하는 유연법, 캐스트법, 압출법)으로 성형될 수 있다. 편광자의 두께는 편광판이 사용되는 LCD의 목적이나 용도에 따라서 적절히 설정될 수 있지만, 대표적으로는 5~80 μm이다.
- <253> 편광자의 제조방법으로서의 목적, 사용재료 및 조건 등에 따라서 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 대표적으로는 상기 폴리비닐알코올계 수지 필름을 팽윤, 염색, 가교, 연신, 수세, 및 건조공정으로 되는 일련의 제조공정에 제공하는 방법이 채용된다. 건조공정을 제외한 각 처리공정에 있어서는, 각각의 공정에 사용되는 용액을 포함하는 베스(浴) 중에 폴리비닐알코올계 수지 필름을 침지함으로써 처리를 행한다. 팽윤, 염색, 가교, 연신, 수세, 및 건조의 각 처리의 순서, 횟수 및 실시의 유무는 목적, 사용재료 및 조건 등에 따라서 적절히 설정될 수 있다. 예를 들면, 몇개의 처리를 하나의 공정으로 동시에 행해도 되고, 특정의 처리를 생략해도 된다. 보다 상세하게는, 예를 들면 연신처리는 염색처리 후에 행해도 되고, 염색처리 전에 행해도 되며, 팽윤처리, 염색처리 및 가교처리와 동시에 행해도 된다. 또한 예를 들면, 가교처리를 연신처리 전후에 행하는 것이 적합하게 채용될 수 있다. 또한 예를 들면, 수세처리는 모든 처리 후에 행해도 되고, 특정 처리 후에만 행해도 된다.
- <254> 팽윤공정은 대표적으로는 상기 폴리비닐알코올계 수지 필름을 물로 채운 처리욕(處理浴)(팽윤욕) 중에 침지함으로써 행해진다. 이 처리에 의해, 폴리비닐알코올계 수지 필름 표면의 오염이나 블로킹 방지제를 세정하는 동시에, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 팽윤시킴으로써 염색 얼룩 등의 불균일성을 방지할 수 있다. 팽윤욕에는 글리세린이나 요오드화칼륨 등이 적절히 첨가될 수 있다. 팽윤욕의 온도는 대표적으로는 20~60℃ 정도이고, 팽윤욕으로의 침지시간은 대표적으로는 0.1~10분 정도이다.
- <255> 염색공정은 대표적으로는 상기 폴리비닐알코올계 수지 필름을 요오드 등의 이색성 물질을 포함하는 처리욕(염색욕) 중에 침지함으로써 행해진다. 염색욕의 용액에 사용되는 용매는 물이 일반적으로 사용되지만, 물과 상용성을 갖는 유기용매가 적량 첨가되어 있어도 된다. 이색성 물질은 용매 100 중량부에 대해, 대표적으로는 0.1~1.0 중량부의 비율로 사용된다. 이색성 물질로서 요오드를 사용하는 경우에는, 염색욕의 용액은 요오드화물 등의 보조제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 염색효율이 개선되기 때문이다. 보조제는 용매 100 중량부에 대해,

바람직하게는 0.02~20 중량부, 더욱 바람직하게는 2~10 중량부의 비율로 사용된다. 요오드화물의 구체예로서는 요오드화칼륨, 요오드화리튬, 요오드화나트륨, 요오드화아연, 요오드화알루미늄, 요오드화납, 요오드화구리, 요오드화바륨, 요오드화칼슘, 요오드화주석, 요오드화티탄을 들 수 있다. 염색욕의 온도는 대표적으로는 20~70℃ 정도이고, 염색욕으로의 침지시간은 대표적으로는 1~20분 정도이다.

<256> 가교공정은 대표적으로는 상기 염색처리된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 가교제를 포함하는 처리욕(가교욕) 중에 침지함으로써 행해진다. 가교제로서는 임의의 적절한 가교제가 채용될 수 있다. 가교제의 구체예로서는 붕산, 붕사 등의 붕소 화합물, 글리옥살, 글루타르알데히드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 조합하여 사용될 수 있다. 가교욕의 용액에 사용되는 용매는 물이 일반적으로 사용되지만, 물과 상용성을 갖는 유기용매가 적량 첨가되어 있어도 된다. 가교제는 용매 100 중량부에 대해, 대표적으로는 1~10 중량부의 비율로 사용된다. 가교제의 농도가 1 중량부 미만인 경우에는 충분한 광학 특성을 얻을 수 없는 경우가 많다. 가교제의 농도가 10 중량부를 초과하는 경우에는 연신시 필름에 발생하는 연신력이 커져, 얻어지는 편광판이 수축되어 버리는 경우가 있다. 가교욕의 용액은 요오드화물 등의 보조제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 면내에 균일한 특성이 얻어지기 쉽기 때문이다. 보조제의 농도는 바람직하게는 0.05~15 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~8 중량%이다. 요오드화물의 구체예는 염색공정의 경우와 동일하다. 가교욕의 온도는 대표적으로는 20~70℃ 정도, 바람직하게는 40~60℃이다. 가교욕으로의 침지시간은 대표적으로는 1초~15분 정도, 바람직하게는 5초~10분이다.

<257> 연신공정은 상기와 같이, 어느 단계에서 행해도 된다. 구체적으로는 염색처리 후에 행해도 되고, 염색처리 전에 행해도 되며, 팽윤처리, 염색처리 및 가교처리와 동시에 행해도 되고, 가교처리 후에 행해도 된다. 폴리비닐알코올계 수지 필름의 누적 연신배율은 5배 이상으로 하는 것이 필요하고, 바람직하게는 5~7배, 더욱 바람직하게는 5~6.5배이다. 누적 연신배율이 5배 미만인 경우에는 고편광도의 편광판을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 누적 연신배율이 7배를 초과하는 경우에는 폴리비닐알코올계 수지 필름(편광자)이 파단되기 쉬워지는 경우가 있다. 연신의 구체적인 방법으로서도 임의의 적절한 방법이 채용될 수 있다. 예를 들면, 습식 연신법을 채용한 경우에는 폴리비닐알코올계 수지 필름을 처리욕(연신욕) 중에서 소정의 배율로 연신한다. 연신욕의 용액으로서 물 또는 유기용매(예를 들면, 에탄올) 등의 용매 중에, 각종 금속염, 요오드, 붕소 또는 아연의 화합물을 첨가한 용액이 적합하게 사용된다.

<258> 수세공정은 대표적으로는 상기 각종 처리가 실시된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 처리욕(수세욕) 중에 침지함으로써 행해진다. 수세공정에 의해, 폴리비닐알코올계 수지 필름의 불필요 잔존물을 씻어 없앨 수 있다. 수세욕은 순수여도 되고, 요오드화물(예를 들면, 요오드화칼륨, 요오드화나트륨)의 수용액이어도 된다. 요오드화물 수용액의 농도는 바람직하게는 0.1~10 질량%이다. 요오드화물 수용액에는 황산아연, 염화아연 등의 보조제를 첨가해도 된다. 수세욕의 온도는 바람직하게는 10~60℃, 더욱 바람직하게는 30~40℃이다. 침지시간은 대표적으로는 1초~1분이다. 수세공정은 1회만 행해도 되고, 필요에 따라서 복수회 행해도 된다. 복수회 실시하는 경우, 각 처리에 사용되는 수세욕에 포함되는 첨가제의 종류나 농도는 적절히 조정될 수 있다. 예를 들면, 수세공정은 폴리머 필름을 요오드화칼륨 수용액(0.1~10 질량%, 10~60℃)에 1초~1분 침지하는 공정과, 순수로 행구는 공정을 포함한다.

<259> 건조공정으로서도 임의의 적절한 건조방법(예를 들면, 자연건조, 송풍건조, 가열건조)이 채용될 수 있다. 예를 들면, 가열건조의 경우에는 건조온도는 대표적으로는 20~80℃이고, 건조시간은 대표적으로는 1~10분이다. 이상과 같이 하여 편광자가 얻어진다.

<260> [그 밖의 층 등]

<261> 본 발명의 편광판에 있어서는 상기 편광자와 상기 편광자 보호 필름을 포함하지만, 편광자 보호 필름과 편광자 사이에 이접착층 및 접착제층을 갖는 것이 바람직하다.

<262> 상기 접착제층은 폴리비닐알코올계 접착제로 형성되는 층이 바람직하다. 폴리비닐알코올계 접착제는 폴리비닐알코올계 수지와 가교제를 함유한다.

<263> 상기 폴리비닐알코올계 수지는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리초산비닐을 비누화하여 얻어진 폴리비닐알코올; 그의 유도체; 추가로 초산비닐과 공중합성을 갖는 단량체의 공중합체의 비누화물; 폴리비닐알코올을 아세탈화, 우레탄화, 에테르화, 그래프트화, 인산에스테르화 등을 한 변성 폴리비닐알코올; 등을 들 수 있다. 상기 단량체로서는 (무수)말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, (메타)아크릴산 등의 불포화 카르복실산 및 그의 에스테르류; 에틸렌, 프로필렌 등의 α-올레핀, (메타)알릴설폰산(소다), 설폰산소다(모노알킬말레이트), 디설폰산소다 알킬말레이트, N-메틸올아크릴아미드, 아크릴아미드알킬설폰산알칼리염, N-비닐피롤리돈, N-비닐피

폴리돈 유도체 등을 들 수 있다. 이들 폴리비닐알코올계 수지는 1종만 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

- <264> 상기 폴리비닐알코올계 수지는 접착성의 측면에서는, 평균 중합도가 바람직하게는 100~3000, 보다 바람직하게는 500~3000이고, 평균 비누화도가 바람직하게는 85~100 몰%, 보다 바람직하게는 90~100 몰%이다.
- <265> 상기 폴리비닐알코올계 수지로서는 아세트아세틸기를 갖는 폴리비닐알코올계 수지를 사용할 수 있다. 아세트아세틸기를 갖는 폴리비닐알코올계 수지는 반응성이 높은 관능기를 갖는 폴리비닐알코올계 접착제로서, 편광판의 내구성이 향상되는 점에서 바람직하다.
- <266> 아세트아세틸기를 함유하는 폴리비닐알코올계 수지는 폴리비닐알코올계 수지와 디케텐을 공지의 방법으로 반응하여 얻어진다. 예를 들면, 폴리비닐알코올계 수지를 초산 등의 용매 중에 분산시켜 두고, 여기에 디케텐을 첨가하는 방법, 폴리비닐알코올계 수지를 디메틸포름아미드 또는 디옥산 등의 용매에 미리 용해해 두고, 여기에 디케텐을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올에 디케텐가스 또는 액상 디케텐을 직접 접촉시키는 방법을 들 수 있다.
- <267> 아세트아세틸기를 갖는 폴리비닐알코올계 수지의 아세트아세틸기 변성도는 0.1 몰% 이상이면 특별히 제한은 없다. 0.1 몰% 미만에서는 접착제층의 내수성이 불충분하여 부적당하다. 아세트아세틸기 변성도는 바람직하게는 0.1~40 몰%, 더욱 바람직하게는 1~20 몰%이다. 아세트아세틸기 변성도가 40 몰%를 초과하면 가교제와의 반응점이 적어져, 내수성의 향상효과가 작다. 아세트아세틸기 변성도는 NMR에 의해 측정할 수 있다.
- <268> 상기 가교제로서는 폴리비닐알코올계 접착제에 사용되고 있는 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
- <269> 가교제는 폴리비닐알코올계 수지와 반응성을 갖는 관능기를 2개 이상 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 에틸렌디아민, 트리에틸렌아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알킬렌기와 아미노기를 2개 갖는 알킬렌디아민류(그 중에서도 헥사메틸렌디아민이 바람직하다); 톨릴렌디아소시아네이트, 수소화 톨릴렌디아소시아네이트, 트리메틸렌프로판톨릴렌디아소시아네이트 어덕트, 트리페닐메탄트리소시아네이트, 메틸렌비스(4-페닐메탄트리소시아네이트, 이소포론디아소시아네이트 및 이들의 케토옥심 블록물 또는 페놀 블록물 등의 이소시아네이트류; 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디 또는 트리글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, 디글리시딜아민 등의 에폭시류; 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드 등의 모노알데히드류; 글리옥살, 말론디알데히드, 숙신디알데히드, 글루타르디알데히드, 말레인디알데히드, 프탈디알데히드 등의 디알데히드류; 메틸올요소, 메틸올멜라민, 알킬화메틸올요소, 알킬화메틸올화멜라민, 아세트구아나민, 벤조구아나민과 포름알데히드의 축합물 등의 아미노-포름알데히드 수지; 추가로 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 철, 니켈 등의 이가금속, 또는 삼가금속의 염 및 그의 산화물; 등을 들 수 있다. 가교제로서는 멜라민계 가교제가 바람직하고, 특히 메틸올멜라민이 적합하다.
- <270> 상기 가교제의 배합량은 폴리비닐알코올계 수지 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.1~35 중량부, 보다 바람직하게는 10~25 중량부이다. 한편, 내구성을 보다 향상시키기 위해서는 폴리비닐알코올계 수지 100 중량부에 대해, 가교제를 30 중량부를 초과하고 46 중량부 이하인 범위로 배합할 수 있다. 특히, 아세트아세틸기를 함유하는 폴리비닐알코올계 수지를 사용하는 경우에는 가교제의 사용량을 30 중량부를 초과하여 사용하는 것이 바람직하다. 가교제를 30 중량부를 초과하고 46 중량부 이하인 범위로 배합함으로써, 내수성이 향상된다.
- <271> 또한, 상기 폴리비닐알코올계 접착제에는 추가로 실란커플링제, 티탄커플링제 등의 커플링제, 각종 점착부여제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 내열안정제, 내가수분해 안정제 등의 안정제 등을 배합하는 것도 가능하다.
- <272> 본 발명의 상기 편광자 보호 필름은 편광자와 접하는 면에 접착성 향상을 위해 이접착처리를 실시할 수 있다. 이접착처리로서는 코로나처리, 플라즈마처리, 저압 UV처리, 비누화 처리 등의 표면처리를 들 수 있고, 이접착처리를 행한 후 이접착층(앵커층)을 형성하는 것이 바람직하다.
- <273> 상기 이접착층으로서, 예를 들면 반응성 관능기를 갖는 실리콘층을 들 수 있다. 반응성 관능기를 갖는 실리콘층의 재료는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 이소시아네이트기 함유 알콕시실라놀류, 아미노기 함유 알콕시실라놀류, 메르캅토기 함유 알콕시실라놀류, 카르복시 함유 알콕시실라놀류, 에폭시기 함유 알콕시실라놀류, 비닐형 불포화기 함유 알콕시실라놀류, 할로젠기 함유 알콕시실라놀류, 이소시아네이트기 함유 알콕시실라놀류를 들 수 있고, 아미노계 실라놀이 바람직하다. 또한 상기 실라놀을 효율적으로 반응시키기 위한 티탄계 촉매나 주석계 촉매를 첨가함으로써, 접착력을 강고하게 할 수 있다. 또한 상기 반응성 관능기를 갖는 실리콘에 다른 첨가제를 첨가해도 된다. 구체적으로는 더 나아가서는 테르펜 수지, 페놀 수지, 테르펜-페놀 수지, 로진 수지, 크

실렌 수지 등의 점착 부여제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 내열 안정제 등의 안정제 등을 사용해도 된다.

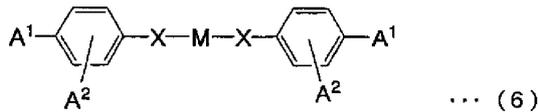
- <274> 상기 반응성 관능기를 갖는 실리콘층은 공지의 기술에 의해 도공, 건조하여 형성된다. 실리콘층의 두께는 건조 후에 바람직하게는 1~300 nm, 보다 바람직하게는 1~100 nm, 더욱 바람직하게는 1~80 nm, 특히 바람직하게는 5~70 nm이다. 도공시, 반응성 관능기를 갖는 실리콘을 용제로 희석해도 된다. 희석용제는 특별히 제한은 되지 않지만, 알코올류를 들 수 있다. 희석농도는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 1~5 중량%, 보다 바람직하게는 1~3 중량%이다.
- <275> 상기 접착제층의 형성은 상기 접착제를 편광자 보호 필름의 어느 한쪽 또는 양쪽, 편광자의 어느 한쪽 또는 양쪽에 도포함으로써 행한다. 편광자 보호 필름과 편광자를 접합(貼合)한 후에는 건조공정을 실시하고, 도포건조층으로 되는 접착제층을 형성한다. 접착제층을 형성한 후 이것을 접합하는 것도 가능하다. 편광자와 편광자 보호 필름의 접합은 롤 라미네이터 등에 의해 행할 수 있다. 가열건조온도, 건조시간은 접착제의 종류에 따라서 적절히 결정된다.
- <276> 접착제층의 두께는 건조 후의 두께로 지나치게 두꺼워지면, 편광자 보호 필름의 접착성의 측면에서 바람직하지 않기 때문에, 바람직하게는 0.1~50 nm, 보다 바람직하게는 1~50 nm, 더욱 바람직하게는 5~40 nm이다.
- <277> 편광자로의 편광자 보호 필름의 접합은 편광자의 양면에 상기 편광자 보호 필름의 한쪽에서 접착할 수 있다.
- <278> 또한, 편광자의 편광자 보호 필름의 접합은 편광자의 한쪽 면에 상기 편광자 보호 필름의 한쪽에서 접착하고, 다른 한쪽 면에 셀룰로오스계 수지 필름을 접합할 수 있다.
- <279> 상기 셀룰로오스계 수지 필름은 특별히 한정되지 않지만, 트리아세틸셀룰로오스가 투명성, 접착성의 측면에서 바람직하다. 셀룰로오스계 수지 필름의 두께는 바람직하게는 30~100 μm , 보다 바람직하게는 40~80 μm 이다. 두께가 30 μm 보다 얇으면 필름 강도가 저하되어 작업성이 떨어지고, 100 μm 보다 두꺼우면 내구성에 있어서 광투과율의 저하가 현저해진다.
- <280> A-3. 제1 광학 보상층
- <281> 상기와 같이, 제1 광학 보상층(12)은 이른바 $\lambda/2$ 판으로서 기능할 수 있다. 제1 광학 보상층이 $\lambda/2$ 판으로서 기능함으로써, $\lambda/4$ 판으로서 기능하는 제2 광학 보상층의 파장분산 특성(특히, 위상차가 $\lambda/4$ 를 벗어나는 파장범위)에 대해서, 위상차가 적절히 조절될 수 있다. 이와 같은 제1 광학 보상층의 면내 위상차($\Delta n d$)는 파장 590 nm에 있어서, 바람직하게는 180~300 nm이고, 더욱 바람직하게는 210~280 nm이며, 가장 바람직하게는 230~240 nm이다. 또한, 면내 위상차($\Delta n d$)는 식 $\Delta n d = (n_x - n_y) \times d$ 로 구해진다. 여기에서, n_x 는 지상축 방향의 굴절률이고, n_y 는 진상축 방향(면내에서 지상축에 직교하는 방향)의 굴절률이며, d 는 제1 광학 보상층의 두께이다. 또한, 상기 제1 광학 보상층(12)은 $n_x > n_y = n_z$ 의 굴절률 분포를 갖는 것이 바람직하다. n_z 는 두께방향의 굴절률이다. 본 명세서에 있어서 「 $n_y = n_z$ 」는 n_y 와 n_z 가 엄밀하게 동일한 경우 뿐 아니라, n_y 와 n_z 가 실질적으로 동일한 경우도 포함한다.
- <282> 상기 제1 광학 보상층의 두께는 $\lambda/2$ 판으로서 가장 적절하게 기능 할 수 있도록 설정할 수 있다. 바꾸어 말하면, 두께는 목적하는 면내 위상차가 얻어지도록 설정할 수 있다. 구체적으로는, 두께는 바람직하게는 0.5~5 μm 이고, 더욱 바람직하게는 1~4 μm 이며, 가장 바람직하게는 1.5~3 μm 이다.
- <283> 상기 제1 광학 보상층을 형성하는 재료로서는 상기와 같은 특성을 얻을 수 있는 한, 임의의 적절한 재료를 채용할 수 있다. 액정재료가 바람직하고, 액정상이 네마틱(nematic)상인 액정재료(네마틱 액정)가 더욱 바람직하다. 액정재료를 사용함으로써, 얻어지는 광학 보상층의 n_x 와 n_y 의 차를 비액정 재료에 비해 현격히 크게 할 수 있다. 그 결과, 목적하는 면내 위상차를 얻기 위한 광학 보상층의 두께를 현격히 작게 할 수 있다. 이와 같은 액정재료로서는, 예를 들면 액정 폴리머나 액정 모노머가 사용 가능하다. 액정재료의 액정성의 발현 메커니즘은 리오토로픽이어도 서모트로픽이어도 어느 쪽이어도 된다. 또한, 액정의 배향상태는 호모지니어스 배향인 것이 바람직하다. 액정 폴리머 및 액정 모노머는 각각 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용해도 된다.
- <284> 상기 액정재료가 액정성 모노머인 경우, 예를 들면 중합성 모노머 및/또는 가교성 모노머인 것이 바람직하다. 이는 후술하는 바와 같이, 액정성 모노머를 중합 또는 가교시킴으로써, 액정성 모노머의 배향상태를 고정할 수 있기 때문이다. 액정성 모노머를 배향시킨 후, 예를 들면 액정성 모노머끼리를 중합 또는 가교시키면, 그것에 의해서 상기 배향상태를 고정할 수 있다. 여기서, 중합에 의해 폴리머가 형성되고, 가교에 의해 3차원 망목 구조가 형성되게 되지만, 이들은 비액정성이다. 따라서, 형성된 제1 광학 보상층은, 예를 들면 액정성 화합물에 특유의 온도변화에 의한 액정상, 유리상, 결정상으로의 전이가 일어나지 않는다. 그 결과, 제1 광학 보상층은

온도 변화에 영향을 받지 않는, 매우 안정성이 우수한 복굴절층이 된다.

<285> 상기 액정 모노머로서는 임의의 적절한 액정 모노머를 채용할 수 있다. 예를 들면, 일본국 특허공표 제2002-533742(W000/37585), EP358208(US5211877), EP66137(US4388453), W093/22397, EP0261712, DE19504224, DE4408171, 및 GB2280445 등에 기재된 중합성 메소겐 화합물 등을 사용할 수 있다. 이와 같은 중합성 메소겐 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 BASF사의 상품명 LC242, Merck사의 상품명 E7, Wacker-Chem사의 상품명 LC-Silicon-CC3767을 들 수 있다.

<286> 상기 액정 모노머로서는, 예를 들면 네마틱성 액정 모노머가 바람직하고, 구체적으로는 하기 화학식 6으로 표시되는 모노머를 들 수 있다. 이들의 액정 모노머는 단독으로 또는 2개 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

화학식 6



<287> 상기 화학식 6에 있어서, A¹ 및 A²는 각각 중합성기를 나타내고, 동일해도 상이해도 된다. 또한, A¹ 및 A²는 어느 한쪽이 수소여도 된다. X는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, -S-, -C=N-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -NR-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -CH₂-O- 또는 -NR-CO-NR을 나타내고, R은 H 또는 C₁~C₄ 알킬을 나타내며, M은 메소겐기를 나타낸다.

<289> 상기 화학식 6에 있어서, X는 동일해도 상이해도 되지만, 동일한 것이 바람직하다.

<290> 상기 화학식 6의 모노머 중에서도 A²는 각각 A¹에 대해 오르토 위치에 배치되어 있는 것이 바람직하다.

<291> 또한, 상기 A¹ 및 A²는 각각 독립적으로 하기 화학식 7

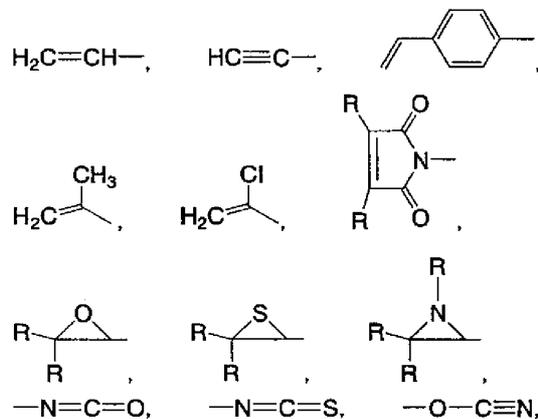
화학식 7



<292> 로 표시되는 것이 바람직하고, A¹ 및 A²는 동일한 기인 것이 바람직하다.

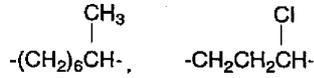
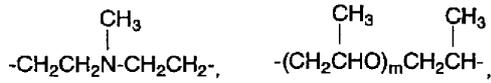
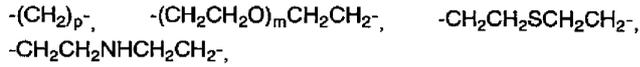
<294> 상기 화학식 7에 있어서, Z는 가교성기를 나타내고, X는 화학식 6에서 정의한 바와 같으며, Sp는 1~30개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 비치환 알킬기로 되는 스페이서를 나타내며, n은 0 또는 1을 나타낸다. 상기 Sp에 있어서의 탄소사슬은, 예를 들면 에테르 관능기 중의 산소, 티오에테르 관능기 중의 황, 비인접 이미노기 또는 C₁~C₄ 알킬이미노기 등에 의해 끼어 들어가 있어도 된다.

<295> 상기 화학식 7에 있어서, Z는 하기 식으로 표시되는 원자단의 어느 하나인 것이 바람직하다. 하기 식에 있어서, R로서는 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 등의 기를 들 수 있다.



<297> 또한, 상기 화학식 7에 있어서 Sp는 하기 식으로 표시되는 원자단의 어느 하나인 것이 바람직하고, 하기 식에

있어서 m은 1~3, p는 1~12인 것이 바람직하다.

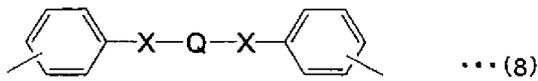


<298>

<299>

상기 화학식 6에 있어서, M은 하기 화학식 8로 표시되는 것이 바람직하다. 하기 화학식 8에 있어서, X는 상기 화학식 6에 있어서 정의한 것과 동일하다. Q는 예를 들면 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 또는 방향족 탄화수소 원자단을 나타낸다. Q는 예를 들면 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄 C₁~C₁₂ 알킬렌 등일 수 있다.

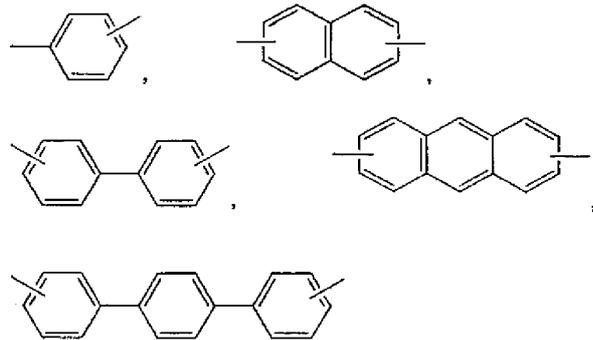
화학식 8



<300>

<301>

상기 Q가 방향족 탄화수소 원자단인 경우, 예를 들면 하기 식으로 표시되는 바와 같은 원자단이나 그들의 치환 유사체가 바람직하다.



<302>

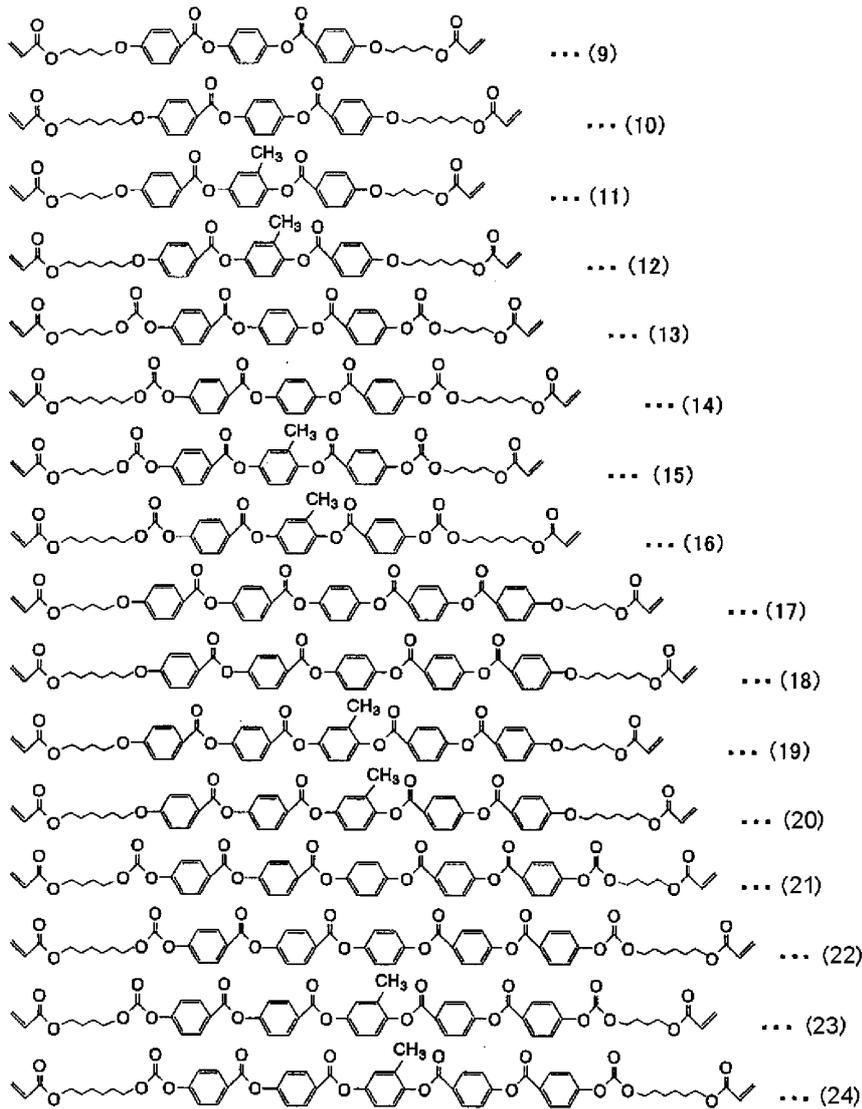
<303>

상기 식으로 표시되는 방향족 탄화수소 원자단의 치환 유사체로서는, 예를 들면 방향족 고리 1개당 1~4개의 치환기를 가져도 되고, 또한 방향족 고리 또는 기 1개당 1 또는 2개의 치환기를 가져도 된다. 상기 치환기는 각각 동일해도 상이해도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들면 C₁~C₄ 알킬, 니트로, F, Cl, Br, I 등의 할로겐, 페닐, C₁~C₄ 알콕시 등을 들 수 있다.

<304>

상기 액정 모노머의 구체예로서는, 예를 들면 하기 화학식 9~24로 표시되는 모노머를 들 수 있다.

<305> [화학식 9~24]



<306>
 <307> 상기 액정 모노머가 액정성을 나타내는 온도범위는 그 종류에 따라서 상이하다. 구체적으로는 당해 온도범위는 바람직하게는 40~120℃이고, 더욱 바람직하게는 50~100℃이며, 가장 바람직하게는 60~90℃이다.

<308> A-4. 제2 광학 보상층

<309> 상기와 같이, 제2 광학 보상층(13)은 이른바 λ/4판으로서 기능할 수 있다. 본 발명에 의하면, λ/4판으로서 기능하는 제2 광학 보상층의 파장분산 특성을 상기 λ/2판으로서 기능하는 제1 광학 보상층의 광학특성에 의해서 보정함으로써, 넓은 파장범위에서의 원편광 기능을 발휘할 수 있다. 이와 같은 제2 광학 보상층의 면내 위상차(Δnd)는 파장 550 nm에 있어서, 바람직하게는 90~180 nm이고, 더욱 바람직하게는 90~150 nm이며, 가장 바람직하게는 105~135 nm이다. 제2 광학 보상층의 Nz계수(=(nx-nz)/(nx-ny))는 바람직하게는 1.0~2.2이고, 더욱 바람직하게는 1.2~2.0이며, 가장 바람직하게는 1.4~1.8이다. 또한, 상기 제2 광학 보상층(13)은 nx>ny>nz의 굴절률 분포를 갖는 것이 바람직하다.

<310> 상기 제2 광학 보상층의 두께는 λ/2판으로서 가장 적절하게 기능 할 수 있도록 설정할 수 있다. 바꾸어 말하면, 두께는 목적하는 면내 위상차가 얻어지도록 설정할 수 있다. 구체적으로는, 두께는 바람직하게는 10~100 μm이고, 더욱 바람직하게는 20~80 μm이며, 가장 바람직하게는 40~70 μm이다.

<311> 제2 광학 보상층은 대표적으로는 고분자 필름을 연신처리함으로써 형성할 수 있다. 예를 들면 폴리머의 종류, 연신조건(예를 들면, 연신온도, 연신배율, 연신방향), 연신방법 등을 적절하게 선택함으로써, 목적하는 광학특성(예를 들면, 굴절률 분포, 면내 위상차, 두께방향 위상차, Nz계수)을 갖는 제2 복굴절층을 얻을 수 있다. 보다 구체적으로는, 연신온도는 바람직하게는 120~180℃, 더욱 바람직하게는 140~170℃이다. 연신배율은 바람직하

게는 1.05~2.0배, 더욱 바람직하게는 1.3~1.6배이다. 연신방법으로서, 예를 들면 가로 일축연신을 들 수 있다. 연신방향은, 바람직하게는 편광자의 흡수축에 대해 실질적으로 직교하는 방향(고분자 필름의 폭방향, 즉 길이방향에 대해 직교하는 방향)이다.

- <312> 상기 고분자 필름을 구성하는 폴리머로서는 임의의 적절한 폴리머를 채용할 수 있다. 구체예로서는, 폴리카보네이트, 노르보넨계 폴리머, 셀룰로오스계 폴리머, 폴리비닐알코올계 폴리머, 폴리설폰계 폴리머 등을 들 수 있다. 폴리카보네이트, 노르보넨계 폴리머가 바람직하다.
- <313> 또는, 제2 광학 보상층은 중합성 액정과 카이랄제를 포함하는 수지 조성물로 형성된 필름으로 구성된다. 중합성 액정 및 카이랄제는 일본국 특허공개 제2003-287623호 공보에 기재되어 있고, 그 개시는 본 명세서에 참고로서 인용된다. 예를 들면, 임의의 적절한 기재(基材)에 당해 수지 조성물을 도공하고, 중합성 액정이 액정상태를 나타내는 온도로 가열하면, 중합성 액정이 카이랄제에 의해서 비틀린 상태로(보다 구체적으로는 콜레스테릭(cholesteric) 구조를 형성하여) 배향된다. 이 상태로 중합성 액정을 중합하면, 당해 콜레스테릭 구조가 고정되어 배향된 필름을 얻을 수 있다. 조성물 중의 카이랄제의 함유량을 조정함으로써, 콜레스테릭 구조의 비틀 정도를 변화시키는 것이 가능해져, 그 결과 형성되는 제2 광학 보상층의 지상축의 방향을 제어할 수 있다. 이와 같은 필름에 의하면, 지상축의 방향을 편광자의 흡수축에 대해 평행 또는 직교 이외의 각도로 설정할 수 있기 때문에 매우 바람직하다.
- <314> A-5. 광학 보상층 부착 편광판
- <315> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은, 편광판과 제1 광학 보상층과 제2 광학 보상층을 이 순서로 갖지만, 편광판과 제1 광학 보상층, 제1 광학 보상층과 제2 광학 보상층은 각각 목적에 따라서 임의의 적절한 방법으로 적층된다. 대표적으로는 편광판과 제1 광학 보상층 사이, 제1 광학 보상층과 제2 광학 보상층 사이를 점착제층이나 점착제층으로 점착시킨다.
- <316> 각 층(편광판도 포함)의 간극을 이와 같이 점착제층이나 점착제층으로 채움으로써, 화상표시장치에 삽입했을 때, 각 층의 광학축의 관계가 어긋나는 것을 방지하거나, 각 층끼리가 닿아서 흠집이 나는 것을 방지할 수 있다. 또한, 층간 계면반사를 적게 하여, 화상표시장치에 사용했을 때 콘트라스트를 높게 하는 것도 가능하다.
- <317> 상기 점착제층의 두께는 사용목적이나 점착력 등에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 구체적으로는, 점착제층의 두께는 바람직하게는 1 μm ~100 μm , 더욱 바람직하게는 5 μm ~50 μm , 가장 바람직하게는 10 μm ~30 μm 이다.
- <318> 상기 점착제층을 형성하는 점착제로서는 임의의 적절한 점착제를 채용할 수 있다. 구체적으로는, 용제형 점착제, 비수계 에멀전형 점착제, 수계 점착제, 핫멜트 점착제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아크릴계 폴리머를 베이스 폴리머로 하는 용제형 점착제가 바람직하게 사용된다. 편광자, 제1 광학 보상층, 및 제2 광학 보상층에 대해 적절한 점착 특성(습윤성, 응집성 및 점착성)을 나타내고, 또한 광학투명성, 내후성 및 내열성이 우수하기 때문이다.
- <319> 상기 점착제층을 형성하는 점착제로서는 대표적으로는 경화형 점착제를 들 수 있다. 경화형 점착제의 대표예로서는 자외선 경화형 등의 광경화형 점착제, 습기 경화형 점착제, 열경화형 점착제를 들 수 있다.
- <320> 열경화형 점착제의 구체예로서는, 예를 들면 에폭시 수지, 이소시아네이트 수지, 및 폴리이미드 수지 등의 열경화성 수지계 점착제를 들 수 있다. 습기 경화형 점착제의 구체예로서는, 예를 들면 이소시아네이트 수지계의 습기 경화형 점착제를 들 수 있다. 습기 경화형 점착제(특히, 이소시아네이트 수지계의 습기 경화형 점착제)가 바람직하다. 습기 경화형 점착제는 공기 중의 수분이나 피착체 표면의 흡착수, 수산기나 카르복실기 등의 활성 수소기 등과 반응하여 경화되기 때문에, 점착제를 도공한 후, 방치함으로써 자연스럽게 경화시킬 수 있어, 조작성이 우수하다. 또한, 경화를 위해 가열할 필요가 없기 때문에, 층간 점착시에 가열되지 않는다. 그 때문에, 가열에 의해 각 층이 열화(劣化)되는 것을 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 이소시아네이트 수지계 점착제란, 폴리이소시아네이트계 점착제, 폴리우레탄 수지 점착제 등의 총칭이다.
- <321> 상기 경화형 점착제는, 예를 들면 시판의 점착제를 사용해도 되고, 상기의 각종 경화형 수지를 용매에 용해 또는 분산하여, 경화형 수지 점착제 용액(또는 분산액)으로서 조제해도 된다. 경화형 수지 점착제 용액(또는 분산액)을 조제하는 경우, 용액(또는 분산액) 중에 있어서의 경화형 수지의 함유비율은 고형분 중량이, 바람직하게는 10~80 중량%, 보다 바람직하게는 20~65 중량%, 더욱 바람직하게는 30~50 중량%이다. 사용되는 용매로서는 경화형 수지의 종류에 따라서 임의의 적절한 용매를 채용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 초산에틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다. 이들은 1종만으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병

용해도 된다.

- <322> 각 층(편광판도 포함)간으로의 접착제의 도공량은 목적에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 예를 들면, 도공량은 각 층의 주면(主面)에 대해 면적(cm²)당 바람직하게는 0.3~3 ml, 보다 바람직하게는 0.5~2 ml, 더욱 바람직하게는 1~2 ml이다.
- <323> 도공 후, 필요에 따라서 접착제에 포함되는 용매는 자연건조나 가열건조에 의해서 휘발된다. 이와 같이 하여 얻어지는 접착제층의 두께는 바람직하게는 0.1~20 μm, 보다 바람직하게는 0.5~15 μm, 더욱 바람직하게는 1~10 μm이다.
- <324> 접착제층의 압입 경도(Microhardness)는 바람직하게는 0.1~0.5 GPa, 보다 바람직하게는 0.2~0.5 GPa, 더욱 바람직하게는 0.3~0.4 GPa이다. 또한, 압입 경도(Microhardness)란, 비커스 경도와와의 상관성이 공지이기 때문에, 비커스 경도로도 환산할 수 있다. 압입 경도(Microhardness)는, 예를 들면 니폰덴키 주식회사(NEC)제의 박막 경도계(예를 들면, 상품명: MH4000이나 상품명: MHA-400 등)를 사용하여, 압입 깊이와 압입 하중으로부터 계산할 수 있다.
- <325> A-6. 광학 보상층 부착 편광판의 그 밖의 구성요소
- <326> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은 추가로 다른 광학층을 구비하고 있어도 된다. 이와 같은 다른 광학층으로서 목적이나 화상표시장치의 종류에 따라서 임의의 적절한 광학층을 채용할 수 있다. 구체적으로는 액정 필름, 광산란 필름, 회절 필름, 추가로 다른 광학 보상층(위상차 필름) 등을 들 수 있다.
- <327> 본 발명의 편광판은 최외층의 적어도 한쪽으로서 접착제층을 가지고 있어도 된다(이와 같은 편광판을 점착형 편광판이라고 칭하는 경우가 있다). 특히 바람직한 형태로서, 상기 편광자 보호 필름의 편광자가 점착되어 있지 않은 쪽에, 다른 광학 필름이나 액정 셀 등의 타부재와 점착하기 위한 점착제층을 설치할 수 있다. 이와 같이 최외층으로서 점착제층을 가짐으로써, 예를 들면 다른 부재(예를 들면, 액정 셀)와의 적층이 용이해져, 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판이 다른 부재로부터 박리되는 것을 방지할 수 있다. 상기 점착제층의 재료로서는 임의의 적절한 재료를 채용할 수 있다. 바람직하게는 흡습성이나 내열성이 우수한 재료가 사용된다. 흡습에 의한 발포나 박리, 열팽창차 등에 의한 광학 특성의 저하, 액정 셀의 휨 등을 방지할 수 있기 때문이다. 실용적으로는 상기 점착제층의 표면은 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판이 실제로 사용되기까지의 사이에, 임의의 적절한 세퍼레이터에 의해서 커버되어 오염이 방지될 수 있다. 세퍼레이터는, 예를 들면 임의의 적절한 필름에, 필요에 따라서 실리콘계, 장쇄 알킬계, 플루오르계, 황화몰리브덴 등의 박리제에 의한 박리 코트를 설치하는 방법에 의해서 형성될 수 있다.
- <328> 상기 점착제층을 형성하는 점착제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 아크릴계 중합체, 실리콘계 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에테르, 플루오르계나 고무계 등의 폴리머를 베이스 폴리머로 하는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 특히, 아크릴계 점착제와 같이 광학적 투명성이 우수하고, 적당한 습윤성과 응집성과 점착성의 점착 특성을 나타내며, 내후성이나 내열성 등이 우수한 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 탄소수가 4~12인 아크릴계 폴리머로 되는 아크릴계 점착제가 바람직하다.
- <329> 또한, 상기에 추가로, 흡습에 의한 발포현상이나 박리현상의 방지, 열팽창차 등에 의한 광학 특성의 저하나 액정 셀의 휨 방지, 더 나아가서는 고품질로 내구성이 우수한 액정표시장치의 형성성 등의 측면으로부터, 흡습율이 낮고 내열성이 우수한 점착제층이 바람직하다.
- <330> 상기 점착제층은 예를 들면 천연물이나 합성물의 수지류, 특히 점착성 부여 수지나 유리섬유, 유리비즈, 금속분, 그 밖의 무기분말 등으로 되는 충전제나 안료, 착색제, 산화방지제 등의 점착제층에 첨가되는 첨가제를 함유하고 있어도 된다.
- <331> 또한 미립자를 함유하여 광확산성을 나타내는 점착제층 등이어도 된다.
- <332> 상기 점착제층의 부설(付設)은 적절한 방식으로 행할 수 있다. 그 예로서는, 예를 들면 톨루엔이나 초산에틸 등의 적절한 용제의 단독물 또는 혼합물로 되는 용매에 베이스 폴리머 또는 그의 조성물을 용해 또는 분산시킨 10~40 중량% 정도의 점착제 용액을 조제하고, 그것을 유연방식이나 도공방식 등의 적절한 전개방식으로 부설면에 직접 부설하는 방식, 또는 상기에 준하여 세퍼레이터 상에 점착제층을 형성하고 그것을 부설면에 이착(移着)하는 방식 등을 들 수 있다.
- <333> 점착제층은 상이한 조성 또는 종류 등의 것의 중첩층(重疊層)으로서 광학 보상층 부착 편광판의 한쪽 면 또는 양면에 설치하는 것도 가능하다. 또한 양면에 설치하는 경우, 광학 보상층 부착 편광판의 표리에 있어서 상이한

조성이나 종류나 두께 등의 접촉제층으로 하는 것도 가능하다.

- <334> 접촉제층의 두께는 사용 목적이나 접촉력 등에 따라서 적절히 결정할 수 있고, 바람직하게는 1~40 μm 이고, 보다 바람직하게는 5~30 μm 이며, 특히 바람직하게는 10~25 μm 이다. 1 μm 보다 얇으면 내구성이 나빠지고, 또한 40 μm 보다 두꺼워지면 발포 등에 의한 들뜸이나 박리가 발생하기 쉬워 외관불량이 된다.
- <335> 상기 광학 보상층 부착 편광판과 상기 접촉제층 사이의 밀착성을 향상시키기 위해, 그 층간에 앵커층을 설치하는 것도 가능하다.
- <336> 상기 앵커층으로서는 바람직하게는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 분자 중에 아미노기를 포함하는 폴리머류로부터 선택되는 앵커층이 사용되고, 특히 바람직하게는 분자 중에 아미노기를 포함한 폴리머류가 사용된다. 분자 중에 아미노기를 포함한 폴리머는 분자 중의 아미노기가, 접촉제 중의 카르복실기나 도전성 폴리머 중의 극성기와 반응 또는 이온성 상호작용 등의 상호작용을 나타내기 때문에, 양호한 밀착성이 확보된다.
- <337> 분자 중에 아미노기를 포함하는 폴리머류로서는, 예를 들면 폴리에틸렌이민, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐피롤리딘, 전술한 아크릴계 접촉제의 공중합 모노머로 나타낸 디메틸아미노에틸아크릴레이트 등의 아미노기 함유 모노머의 중합체 등을 들 수 있다.
- <338> 상기 앵커층에 대전방지성을 부여하기 위해, 대전방지제를 첨가하는 것도 가능하다. 대전방지성 부여를 위한 대전방지제로서는 이온성 계면활성제계, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리퀴논살린 등의 도전 폴리머계, 산화주석, 산화안티몬, 산화인듐 등의 금속산화물계 등을 들 수 있는데, 특히 광학 특성, 외관, 대전방지효과, 및 대전방지효과의 열시, 가습시에서의 안정성이라고 하는 관점에서 도전성 폴리머계가 바람직하게 사용된다. 이 중에서도 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 수용성 도전성 폴리머, 또는 수분산성 도전성 폴리머가 특히 바람직하게 사용된다. 이는 대전방지층의 형성재료로서 수용성 도전성 폴리머나 수분산성 도전성 폴리머를 사용한 경우, 도포공정시 유기용제에 의한 광학 필름 기재의 변질을 억제할 수 있기 때문이다.
- <339> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은 최외층의 한쪽에 휘도향상 필름을 추가로 가지고 있어도 된다. 상기 휘도향상 필름으로서는 자연광 또는 편광으로부터 직선편광을 분리하는 임의의 적절한 필름을 채용할 수 있다. 이와 같은 휘도향상 필름의 대표예로서는 그리드형 편광자, 굴절률 차를 갖는 2종류 이상의 재료에 따른 2층 이상의 다층 박막 적층체, 빔 스플리터 등에 사용되는 굴절률이 상이한 증착 다층 박막, 굴절률을 갖는 2종 이상의 재료에 따른 2층 이상의 복굴절층 다층 박막 적층체, 굴절률을 갖는 2종 이상의 수지를 사용한 2층 이상의 수지 적층체를 연신한 것, 직선편광을 직교하는 축방향에서 반사/투과함으로써 분리하는 것 등을 들 수 있다. 예를 들면, 연신에 의해 위상차를 발현하는 재료(예를 들면, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트) 또는 아크릴계 수지(예를 들면, 폴리메틸메타크릴레이트)와, 위상차 발현량이 적은 수지(예를 들면, JSR사제의 아톤과 같은 노르보넨계 수지)를 번갈아 적층한 다층 적층체를 일축연신하여 얻어지는 것을 사용할 수 있다. 휘도향상 필름은, 예를 들면 3M사제의 상품명 DBEF로서 시판되고 있다. 본 발명에 있어서의 휘도향상 필름의 두께는 대표적으로는 50~200 μm 정도이다.
- <340> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은 최외층의 한쪽에 하드코트층을 추가로 가지고 있어도 된다. 하드코트층으로서는, 예를 들면 일본국 특허공개 평8-338912호 공보에 기재된 하드코트층이나, 일본국 특허공개 평9-113728호 공보에 기재된 하드코트층을 채용할 수 있다.
- <341> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판에 있어서의 각 층은, 예를 들면 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈착염계 화합물 등의 자외선 흡수제에 의한 처리 등에 의해서, 자외선 흡수능을 부여한 것이어도 된다.
- <342> B. 광학 보상층 부착 편광판의 제조방법
- <343> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은 각 층을 상기한 접촉제층이나 접촉제층을 매개로 적층함으로써 제작할 수 있다. 적층수단으로서는 임의의 적절한 수단을 채용할 수 있다. 예를 들면, 편광자, 제1 광학 보상층, 및 제2 광학 보상층을 소정의 크기로 뚫어서, 각 층의 광축이 이루는 각도가 목적하는 범위가 되도록 방향을 맞추어 접촉제나 접착제를 매개로 그들을 적층할 수 있지만, 바람직하게는 하기에 나타내는 바와 같은 방법을 들 수 있다.
- <344> 하기의 각 공정의 순서 및/또는 배향처리가 실시되는 필름은 목적으로 하는 광학 필름의 적층구조에 따라서 적절히 변경할 수 있다. 예를 들면, 편광자의 적층공정은 어떤 광학 보상층의 형성공정 또는 적층공정 후에 행해도 된다. 이하, 각 공정의 상세에 대해서 설명한다.

- <345> B-1. 제1 광학 보상층의 형성공정
- <346> 제1 광학 보상층의 형성공정의 상세한 순서는 이하와 같다.
- <347> 먼저, 표면을 배향처리한 기재에 액정 조성물(액정재료 함유 도공액)을 도공한다.
- <348> 기재로서는 본 발명에 있어서의 적절한 제1 광학 보상층이 얻어지는 한, 임의의 적절한 기재를 사용할 수 있다. 상기 기재로서는 임의의 적절한 기재를 채용할 수 있다. 구체예로서는 유리기판, 금속박, 플라스틱 시트 또는 플라스틱 필름을 들 수 있다. 또한, 기재 상에는 배향막이 설치되어 있어도 되지만, 설치되어 있지 않아도 된다. 상기 플라스틱 필름으로서는 임의의 적절한 필름을 채용할 수 있다. 구체예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 폴리머, 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴리머, 폴리카보네이트계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 폴리머 등의 투명 폴리머로 되는 필름을 들 수 있다. 또한, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체 등의 스티렌계 폴리머, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 환상 또는 노르보넨 구조를 갖는 폴리올레핀, 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 올레핀계 폴리머, 염화비닐계 폴리머, 나일론이나 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 폴리머 등의 투명 폴리머로 되는 필름도 들 수 있다. 또한, 이미드계 폴리머, 실론계 폴리머, 폴리에테르실론계 폴리머, 폴리에테르에테르케톤계 폴리머, 폴리페닐렌설피드계 폴리머, 비닐알코올계 폴리머, 염화비닐리덴계 폴리머, 비닐부티랄계 폴리머, 아릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머, 에폭시계 폴리머나 그들의 블렌드물 등의 투명 폴리머로 되는 필름 등도 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름이다.
- <349> 기재의 두께는 바람직하게는 20~100 μm 이고, 더욱 바람직하게는 30~90 μm 이며, 가장 바람직하게는 30~80 μm 이다. 이와 같은 범위의 두께를 가짐으로써 매우 얇은 제1 광학 보상층을 적층공정에 있어서 양호하게 지지하는 강도가 부여되고, 또한 활성(粘性)이나 롤 주행성과 같은 조작성도 적절하게 유지된다.
- <350> 기재 표면의 배향처리로서는 본 발명에 있어서의 적절한 제1 광학 보상층이 얻어지는 한, 임의의 적절한 배향처리가 사용된다. 예를 들면 러빙처리, 사방(斜方)증착법, 연신처리, 광 배향처리, 자장 배향처리, 전장 배향처리를 들 수 있지만, 바람직하게는 러빙처리이다.
- <351> 상기 배향처리의 배향방향은 편광자를 적층한 경우에 편광자의 흡수축과 소정의 각도를 이루는 방향이다. 이 배향방향은 형성되는 제1 광학 보상층(12)의 지상축의 방향과 실질적으로 동일하다. 따라서, 상기 소정의 각도는 바람직하게는 $+8^\circ \sim +38^\circ$ 또는 $-8^\circ \sim -38^\circ$ 이고, 더욱 바람직하게는 $+13^\circ \sim +33^\circ$ 또는 $-13^\circ \sim -33^\circ$ 이며, 특히 바람직하게는 $+19^\circ \sim +29^\circ$ 또는 $-19^\circ \sim -29^\circ$ 이고, 특히 바람직하게는 $+21^\circ \sim +27^\circ$ 또는 $-21^\circ \sim -27^\circ$ 이며, 가장 바람직하게는 $+23^\circ \sim +24^\circ$ 또는 $-23^\circ \sim -24^\circ$ 이다.
- <352> 제1 광학 보상층을 형성하는 액정 조성물을 상기 기재의 상기 배향처리가 실시된 표면에 도공하고, 당해 액정재료를 기재 상에서 배향시킨다. 당해 액정재료의 배향은 사용한 액정재료의 종류에 따라서, 액정상을 나타내는 온도로 처리함으로써 행해진다. 이와 같은 온도처리를 행함으로써, 액정재료가 액정상태를 취하고, 상기 기재표면의 배향방향에 따라서 당해 액정재료가 배향된다. 이것에 의해, 도공에 의해 형성된 층에 복굴절이 발생하고, 제1 광학 보상층이 형성된다.
- <353> 액정 조성물은 액정재료를 적절한 용매에 용해 또는 분산하여 조제한다.
- <354> 상기 용매로서는, 상기 액정재료를 용해 또는 분산할 수 있는 임의의 적절한 용매를 채용할 수 있다. 사용되는 용매의 종류는 액정재료의 종류 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 용매의 구체예로서는 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 염화메틸렌, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 오르토디클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류, 페놀, p-클로로페놀, o-클로로페놀, m-크레졸, o-크레졸, p-크레졸 등의 페놀류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 메톡시벤젠, 1,2-디메톡시벤젠 등의 방향족 탄화수소류, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈 등의 케톤계 용매, 초산에틸, 초산부틸, 초산프로필 등의 에스테르계 용매, t-부틸알코올, 글리세린, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 2-메틸-2,4-펜탄디올과 같은 알코올계 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드와 같은 아미드계 용매, 아세토니트릴, 부티로니트릴과 같은 니트릴계 용매, 디에틸에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산과 같은 에테르계 용매, 또는 이황화탄소, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 초산에틸셀로솔브 등을 들 수 있다. 바람직하게는 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, MEK, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 초산에틸, 초산부틸, 초산프로필, 초산에틸셀로솔브이다. 이들의 용매는 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- <355> 상기 도공액에 있어서의 액정재료의 함유량은 액정재료의 종류나 목적으로 하는 층의 두께 등에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 구체적으로는, 액정재료의 함유량은 바람직하게는 5~50 중량%이고, 더욱 바람직하게는 10~40 중량%이며, 가장 바람직하게는 15~30 중량%이다.
- <356> 상기 도공액은 필요에 따라서 임의의 적절한 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 첨가제의 구체예로서는 중합개시제나 가교제를 들 수 있다. 이들은 액정재료로서 액정 모노머를 사용하는 경우에 특히 적합하게 사용된다. 상기 중합제의 구체예로서는, 벤조일퍼옥사이드(BPO), 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 등을 들 수 있다. 상기 가교제의 구체예로서는, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 금속킬레이트 가교제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 다른 첨가제의 구체예로서는 노화방지제, 변성제, 계면활성제, 염료, 안료, 변색방지제, 자외선흡수제 등을 들 수 있다. 이들도 또한 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 노화방지제로서는, 예를 들면 페놀계 화합물, 아민계 화합물, 유기황계 화합물, 포스핀계 화합물을 들 수 있다. 상기 변성제로서는, 예를 들면 글리콜류, 실리콘류나 알코올류를 들 수 있다. 상기 계면활성제는, 예를 들면 광학필름의 표면을 평활하게 하기 위해 사용되고, 구체예로서는, 실리콘계, 아크릴계, 플루오르계 등의 계면활성제를 들 수 있다.
- <357> 상기 도공액의 도공량은 도공액의 농도나 목적으로 하는 층의 두께 등에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 예를 들면, 도공액의 액정재료 농도가 20 중량%인 경우, 도공량은 기재의 면적(100 cm²)당 바람직하게는 0.03~0.17 ml이고, 더욱 바람직하게는 0.05~0.15 ml이며, 가장 바람직하게는 0.08~0.12 ml이다.
- <358> 도공방법으로서, 임의의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 구체예로서는, 롤 코트법, 스펀 코트법, 와이어 바 코트법, 딥 코트법, 익스트루전법, 커튼 코트법, 스프레이 코트법 등을 들 수 있다.
- <359> 이어서, 상기 기재표면의 배향방향에 따라서, 제1 광학 보상층을 형성하는 액정재료를 배향시킨다. 당해 액정재료의 배향은 사용한 액정재료의 종류에 따라서 액정상을 나타내는 온도로 처리함으로써 행해진다. 이와 같은 온도처리를 행함으로써, 액정재료가 액정상태를 취하고, 상기 기재표면의 배향방향에 따라서 당해 액정재료가 배향된다. 이것에 의해서, 도공에 의해 형성된 층에 복굴절이 발생하고, 제1 광학 보상층이 형성된다.
- <360> 처리온도는 액정재료의 종류에 따라서 적절히 결정할 수 있다. 구체적으로는, 처리온도는 바람직하게는 40~120℃이고, 더욱 바람직하게는 50~100℃이며, 가장 바람직하게는 60~90℃이다. 또한, 처리시간은 바람직하게는 30초 이상이고, 더욱 바람직하게는 1분 이상이며, 특히 바람직하게는 2분 이상, 가장 바람직하게는 4분 이상이다. 처리시간이 30초 미만인 경우에는 액정재료가 충분히 액정상태를 취하지 않는 경우가 있다. 한편, 처리시간은 바람직하게는 10분 이하이고, 더욱 바람직하게는 8분 이하이며, 가장 바람직하게는 7분 이하이다. 처리시간이 10분을 초과하면, 첨가제가 승화될 우려가 있다.
- <361> 또한, 액정재료로서 상기 액정 모노머를 사용하는 경우에는 상기 도공에 의해 형성된 층에, 추가로 중합처리 또는 가교처리를 실시하는 것이 바람직하다. 중합처리를 행함으로써, 상기 액정 모노머가 중합하여, 액정 모노머가 폴리머 분자의 반복단위로서 고정된다. 또한, 가교처리를 행함으로써 상기 액정 모노머가 3차원 망목구조를 형성하고, 액정 모노머가 가교구조의 일부로서 고정된다. 결과적으로, 액정재료의 배향상태가 고정된다. 또한, 액정 모노머가 중합 또는 가교되어 형성되는 폴리머 또는 3차원 망목구조는 「비액정성」으로, 따라서 형성된 제1 광학 보상층은, 예를 들면 액정분자에 특유의 온도 변화에 의한 액정상, 유리상, 결정상으로의 전이가 일어나지 않는다.
- <362> 상기 중합처리 또는 가교처리의 구체적 순서는 사용하는 중합개시제나 가교제의 종류에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 광중합 개시제 또는 광 가교제를 사용하는 경우에는 광조사를 행하면 되고, 자외선 중합개시제 또는 자외선 가교제를 사용하는 경우에는 자외선 조사를 행하면 된다. 광 또는 자외선의 조사시간, 조사강도, 합계의 조사량 등은 액정재료의 종류, 기재의 종류 및 배향처리의 종류, 제1 광학 보상층에 목적하는 특성 등에 따라서 적절히 설정할 수 있다.
- <363> 이어서, 상기 기재 상에 형성된 상기 제1 광학 보상층을, 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름의 표면에 전사한다. 전사방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 기재에 지지된 제1 광학 보상층을 접착제를 매개로 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름과 접합함으로써 행해진다. 전사라고 하는 방법을 채용함으로써, 매우 우수한 제조효율로 필름(층)끼리의 밀착성이 매우 우수한 광학 필름이 얻어진다.
- <364> 상기 접착제로서는, 대표적으로는 경화형 접착제를 들 수 있다. 경화형 접착제의 대표예로서는 자외선 경화형 등의 광경화형 접착제, 습기 경화형 접착제, 열경화형 접착제를 들 수 있다. 열경화형 접착제의 구체예로서는,

에폭시 수지, 이소시아네이트 수지 및 폴리이미드 수지 등의 열경화성 수지계 접착제를 들 수 있다. 습기 경화형 접착제의 구체예로서는, 이소시아네이트 수지계의 습기 경화형 접착제를 들 수 있다. 습기 경화형 접착제(특히, 이소시아네이트 수지계의 습기 경화형 접착제)가 바람직하다. 습기 경화형 접착제는 공기 중의 수분이나 피착체 표면의 흡착수, 수산기나 카르복실기 등의 활성 수소가 등과 반응하여 경화되기 때문에, 접착제를 도공한 후, 방치함으로써 자연스럽게 경화시킬 수 있어, 조작성이 우수하다. 또한, 경화를 위해 가열할 필요가 없기 때문에, 제1 광학 보상층 및 편광자 보호 필름이 첩합(접착)시에 가열되지 않는다. 그 결과, 가열 수축의 염려가 없기 때문에, 본 발명과 같이 제1 광학 보상층 및 편광자 보호 필름이 매우 얇은 경우에도 적층시의 깨짐 등이 현저하게 방지될 수 있다. 또한, 상기 이소시아네이트 수지계 접착제란, 폴리이소시아네이트계 접착제, 폴리우레탄 수지 접착제의 총칭이다.

<365> 상기 경화형 접착제는, 예를 들면 시판의 접착제를 사용해도 되고, 상기의 각종 경화형 수지를 용매에 용해 또는 분산하여, 경화형 수지 접착제 용액(또는 분산액)으로서 조제해도 된다. 용액(또는 분산액)을 조제하는 경우, 당해 용액에 있어서의 경화형 수지의 함유비율은 고휘분 중량이 바람직하게는 10~80 중량%이고, 더욱 바람직하게는 20~65 중량%이며, 특히 바람직하게는 25~65 중량%이고, 가장 바람직하게는 30~50 중량%이다. 사용되는 용매로서는 경화형 수지의 종류에 따라서 임의의 적절한 용매를 채용할 수 있다. 구체예로는, 초산에틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<366> 상기 접착제의 도공량은 목적에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 예를 들면, 도공량은 제1 광학 보상층 또는 편광자 보호 필름의 면적(cm^2)당 바람직하게는 0.3~3 ml이고, 더욱 바람직하게는 0.5~2 ml이며, 가장 바람직하게는 1~2 ml이다. 도공 후, 필요에 따라서 접착제에 포함되는 용매는 자연건조나 가열건조에 의해서 휘발된다. 이와 같이 하여 얻어지는 접착제층의 두께는 바람직하게는 0.1 μm ~20 μm , 더욱 바람직하게는 0.5 μm ~15 μm , 가장 바람직하게는 1 μm ~10 μm 이다. 또한, 접착제층의 압입 경도(Microhardness)는 바람직하게는 0.1~0.5 GPa이고, 더욱 바람직하게는 0.2~0.5 GPa이며, 가장 바람직하게는 0.3~0.4 GPa이다. 또한, 압입 경도는, 비커스 경도와 상관이 공지기 때문에, 비커스 경도로도 환산할 수 있다. 압입 경도는, 예를 들면 니폰텐키 주식회사(NEC) 제의 박막 경도계(예를 들면, 상품명 MH4000, 상품명 MHA-400)를 사용하여, 압입 깊이와 압입 하중으로부터 계산할 수 있다.

<367> 마지막으로, 상기 기재를 상기 제1 광학 보상층으로부터 박리하면, 상기 제1 광학 보상층과 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름과의 적층이 완료된다.

<368> B-2. 편광자의 적층공정

<369> 또한, 편광자를, 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름의 상기 제1 광학 보상층과 반대측 표면에 적층한다. 편광자의 적층은 본 발명에 있어서의 제조방법에 있어서의 임의의 적절한 시점에서 행할 수 있다. 예를 들면, 편광자를 미리 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름에 적층해 두어도 되고, 제1 광학 보상층을 형성한 후 적층해도 되며, 제2 광학 보상층을 형성한 후 적층해도 된다.

<370> 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름과 편광자의 적층방법으로서 임의의 적절한 적층방법(예를 들면, 접착)을 채용할 수 있다. 접착은 임의의 적절한 접착제 또는 점착제를 사용하여 행할 수 있다. 접착제 또는 점착제의 종류는 피착체(즉, 투명 보호 필름 및 편광자)의 종류에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 접착제의 구체예로서는, 아크릴계, 비닐알코올계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 폴리우레탄계, 폴리에테르계 등의 폴리머계 접착제, 이소시아네이트계 접착제, 고무계 접착제 등을 들 수 있다. 점착제의 구체예로서는, 아크릴계, 비닐알코올계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 폴리우레탄계, 폴리에테르계, 이소시아네이트계, 고무계 등의 점착제를 들 수 있다.

<371> 상기 접착제 또는 점착제의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 10~200 nm이고, 더욱 바람직하게는 30~180 nm이며, 가장 바람직하게는 50~150 nm이다.

<372> 본 발명에 있어서의 제조방법에 의하면, 상기 기재의 배향처리에 있어서, 제1 광학 보상층의 지상축을 설정할 수 있기 때문에, 길이방향으로 연신된(즉, 길이방향에 흡수축을 갖는) 장척(長尺)의 편광 필름(편광자)을 사용할 수 있다. 즉, 길이방향에 대해 소정의 각도를 이루도록 배향처리가 행해진 장척의, 제1 광학 보상층이 전사된 편광자 보호 필름과, 장척의 편광 필름(편광자)을, 각각의 길이방향을 맞추어 연속적으로 첩합할 수 있다. 따라서, 매우 우수한 제조효율로 광학 필름이 얻어진다. 또한, 이 방법에 의하면, 필름을 길이방향(연신방향)에 대해 비스듬하게 잘라내어 적층할 필요가 없다. 그 결과, 잘라낸 각 필름에 있어서 광축의 각도에 편차가 발생

하지 않고, 결과적으로 제품간에 품질의 편차가 없는 광학 필름이 얻어진다. 또한, 오려냄에 의한 폐기물도 발생하지 않기 때문에, 저비용으로 광학 필름이 얻어진다. 또한, 대형 편광판의 제조도 용이해진다. 또한, 편광자의 흡수축의 방향은 장척 필름의 길이방향과 실질적으로 평행하다.

<373> B-3. 제2 광학 보상층의 형성공정

<374> 또한, 제2 광학 보상층을 상기 제1 광학 보상층의 표면 상에 형성한다. 대표적으로는, 제2 광학 보상층은 상기 A-4항에 기재된 고분자 필름을 제1 광학 보상층의 표면에 적층함으로써 형성된다. 바람직하게는, 고분자 필름은 연신 필름이다. 보다 구체적으로는, 당해 고분자 필름은 상기 A-4항에 기재한 바와 같이 폭방향으로 연신된 필름이다. 이와 같은 연신 필름은 폭방향에 지상축을 갖기 때문에, 당해 지상축은 편광자의 흡수축(길이방향)에 실질적으로 직교하고 있다. 적층방법은 특별히 한정되지 않고, 임의의 적절한 접착제 또는 점착제(예를 들면, 상기 B-2항에 기재된 접착제 또는 점착제)를 사용하여 행해진다.

<375> 또는, 상기 A-4항에 기재된 바와 같이, 중합성 액정과 카이랄제를 포함하는 수지 조성물을 임의의 적절한 기재에 도공하고, 중합성 액정이 액정상태를 나타내는 온도로 가열하여, 중합성 액정을 카이랄제에 의해서 비틀린 상태로(보다 구체적으로는, 콜레스테릭 구조를 형성하여) 배향시킨다. 이 상태로 중합성 액정을 중합함으로써, 당해 콜레스테릭 구조가 고정되어 배향된 필름이 얻어진다. 이 필름을 기재로부터 제1 광학 보상층의 표면에 전사함으로써, 제2 광학 보상층(13)이 형성된다.

<376> B-4. 구체적인 제조순서

<377> 도 3~도 7을 참조하여 본 발명의 제조방법의 구체적 순서의 일례에 대해서 설명한다. 또한, 도 3~도 7에 있어서 부호 111, 111', 112, 113, 114, 115 및 116은 각 층을 형성하는 필름 및/또는 적층체를 권회(捲回)하는 롤이다.

<378> 먼저, 편광자의 원료가 되는 장척의 폴리머 필름을 준비하고, 상기 A-2항에 기재된 바와 같이 하여 염색, 연신 등을 행한다. 연신은 장척의 폴리머 필름에 대해서 그 길이방향으로 연속적으로 행한다. 이것에 의해서, 도 3의 사시도에 나타내는 바와 같이, 길이방향(연신방향: 화살표 A 방향)에 흡수축을 갖는 장척의 편광자(11)가 얻어진다.

<379> 한편, 도 4(a)의 사시도에 나타내는 바와 같이, 장척의 기재(16)를 준비하고, 그 한쪽 표면에 러빙 롤(120)로 러빙처리를 행한다. 이 때 러빙의 방향은 기재(16)의 길이방향에 대해 소정의 각도를 갖는 방향, 예를 들면 +22° ~ +26° 또는 -22° ~ -26° 의 방향으로 한다. 이어서, 도 4(b)의 사시도에 나타내는 바와 같이, 상기 러빙처리된 기재(16) 상에 상기 B-1항에 기재한 바와 같이 하여 제1 광학 보상층(12)을 형성한다. 이 제1 광학 보상층(12)은 러빙방향을 따라서 액정재료가 배향되기 때문에, 그 지상축 방향은 기재(16)의 러빙방향과 실질적으로 동일방향(화살표 B 방향)이 된다.

<380> 이어서, 편광자 보호 필름(바람직하게는, 셀룰로오스계 수지 필름)(15)과, 편광자(11)와, 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름(14)과, 제1 광학 보상층(12) 및 기재(16)의 적층체(121)를 화살표 방향으로 보내고, 각각의 길이방향을 맞춘 상태로 접착제 등(도시하지 않음)에 의해서 첩합하여, 적층체(123')를 형성한다. 또는, 도 5(a)의 모식도에 나타내는 바와 같이, 편광자 보호 필름(바람직하게는 셀룰로오스계 수지 필름)(15)과 편광자(11)와 상기 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름(14)의 적층체와, 제1 광학 보상층(12) 및 기재(16)의 적층체(121)를 화살표 방향으로 보내고, 각각의 길이방향을 맞춘 상태로 접착제 등(도시하지 않음)에 의해서 첩합하여, 적층체(123')를 형성한다. 또한, 도 5(b)에 나타내는 바와 같이, 적층체(123')로부터 기재(16)를 박리하고, 적층체(123)(보호층(15), 편광자(11), 보호층(14) 및 제1 광학 보상층(12))를 형성한다. 또한, 도 5(a)에 있어서, 부호 122는 필름끼리를 첩합하기 위한 가이드 롤을 나타낸다(도 6에 있어서도 동일).

<381> 또한, 도 6의 모식도에 나타내는 바와 같이, 장척의 제2 광학 보상층(13)을 준비하여, 이것과 적층체(123)(보호층(15), 편광자(11), 보호층(14) 및 제1 광학 보상층(12))를 화살표 방향으로 보내고, 각각의 길이방향을 맞춘 상태로 접착제 등(도시하지 않음)에 의해서 첩합한다. 이와 같이 하여 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판(30)이 얻어진다.

<382> 제2 광학 보상층(13)으로서 중합성 액정과 카이랄제를 포함하는 수지 조성물을 사용하는 경우에는 도 7과 같은 순서로 채용할 수 있다. 즉, 도 7(a)의 모식도에 나타내는 바와 같이, 장척의 적층체(125)(기재시트(26)에 제2 광학 보상층(13)이 지지된 것)를 준비하여, 이것과 적층체(123)(보호층(15), 편광자(11), 보호층(14) 및 제1 광학 보상층(12))를 화살표 방향으로 보내고, 각각의 길이방향을 맞춘 상태로 접착제 등(도시하지 않음)에 의해서

접합한다. 마지막으로 도 7(b)에 나타내는 바와 같이 기재시트(26)를 박리하여 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판(300)이 얻어진다.

<383> 상기와 같은 제조방법에 의하면, 매우 얇은 제1 및 제2 광학 보상층을 이른바 롤투롤 방식으로 접합하는 것이 가능해져, 제조효율을 현격히 향상시킬 수 있다.

<384> C. 광학 보상층 부착 편광판의 용도

<385> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은 각종 화상표시장치(예를 들면, 액정표시장치, 자발광형(自發光型) 표시장치)에 적합하게 사용할 수 있다. 적용 가능한 화상표시장치의 구체예로서는, 액정표시장치, EL 디스플레이, 플라즈마디스플레이(PD), 전계방출 디스플레이(FED: Field Emission Display)를 들 수 있다. 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판을 액정표시장치에 사용하는 경우에는, 예를 들면 흑표시에 있어서의 누광 방지 및 시야각 보상에 유용하다. 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판은 VA 모드의 액정표시장치에 적합하게 사용되고, 반사형 및 반투과형 VA 모드의 액정표시장치에 특히 적합하게 사용된다. 또한, 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판을 EL 디스플레이에 사용하는 경우에는, 예를 들면 전극반사 방지에 유용하다.

<386> D. 액정 패널

<387> 본 발명의 액정 패널은 액정 셀의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판을 갖는다. 바람직한 실시형태의 하나는 상기 액정 셀의 양면에 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판 갖는다. 액정 셀로의, 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판의 접착은, 상기 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판의 최외층에 설치된 점착제층을 매개로 접착하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 상기 액정 셀이 반사형 또는 반투과형의 VA 모드인 것이 바람직하다.

<388> 도 8은 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 액정 패널의 개략 단면도이다. 여기에서는, 반사형 액정표시장치용 액정 패널을 설명한다. 액정 패널(100)은 액정 셀(20)과, 액정 셀(20)의 아래쪽에 배치된 광학 보상층 부착 편광판(300)과, 액정 셀(20)의 위쪽에 배치된 광학 보상층 부착 편광판(300')을 구비한다.

<389> 광학 보상층 부착 편광판(300)은 액정 셀(20)측으로부터 순서대로 점착제층(38), 이점착층(39), 제2 광학 보상층(13), 제1 광학 보상층(12), 점착제층(37), 특정의 구조단위를 포함해서 되는 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름(34), 이점착층(33), 점착제층(32), 편광자(31), 점착제층(35), 셀룰로오스계 수지 필름(36), 휘도향상 필름(400)을 구비한다. 광학 보상층 부착 편광판(300')은 액정 셀(20)측으로부터 순서대로, 점착제층(38'), 이점착층(39'), 제2 광학 보상층(13'), 제1 광학 보상층(12'), 점착제층(37'), 특정의 구조단위를 포함해서 되는 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름(34'), 이점착층(33'), 점착제층(32'), 편광자(31'), 점착제층(35'), 셀룰로오스계 수지 필름(36'), 하드코트층(500)을 구비한다. 액정 셀(20)은 한쌍의 유리기관(21, 21')과, 상기 기관 사이에 배치된 표시매체로서의 액정층(22)을 갖는다. 하기관(21')의 액정층(22)측에는 반사전극(23)이 설치되어 있다. 상기관(21)에는 컬러 필터(도시하지 않음)가 설치되어 있다. 기관(21, 21')의 간격(셀 갭)은 스페이서(24)에 의해서 제어되고 있다.

<390> E. 화상표시장치

<391> 다음으로, 본 발명의 화상표시장치에 대해서 설명한다. 본 발명의 화상표시장치는 본 발명의 액정 패널을 포함한다. 여기에서는 일례로서 액정표시장치에 대해서 설명하지만, 본 발명이 편광판이나 액정 패널을 필요로 하는 모든 표시장치에 적용될 수 있는 것은 물론이다. 본 발명의 편광판이 적용 가능한 화상표시장치의 구체예로서는, 일렉트로 루미네선스(EL) 디스플레이, 플라즈마 디스플레이(PD), 전계방출 디스플레이(FED: Field Emission Display)와 같은 자발광형 표시장치를 들 수 있다. 도 9는 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 액정표시장치의 개략 단면도이다. 도시에에서는 투과형 액정표시장치에 대해서 설명하는데, 본 발명이 반사형 액정표시장치 등에도 적용되는 것은 물론이다.

<392> 액정표시장치(200)는 액정 셀(20)과, 액정 셀(20)을 사이에 두고 배치된 광학 보상층 부착 편광판(300), 광학 보상층 부착 편광판(300')과, 도광판(40)과, 광원(50)과, 리플렉터(60)를 구비한다. 광학 보상층 부착 편광판(300), 광학 보상층 부착 편광판(300')은 그 편광축이 서로 직교하도록 하여 배치되어 있다. 액정 셀(20)은 한쌍의 유리기관(21, 21')과, 상기 기관 사이에 배치된 표시매체로서의 액정층(22)을 갖는다. 한쪽의 기관(21)에는 액정의 전기광학 특성을 제어하는 스위칭 소자(대표적으로는 TFT)와, 이 스위칭 소자에 게이트 신호를 주는 주사선 및 소스 신호를 주는 신호선이 설치되어 있다(모두 도시하지 않음). 다른 쪽의 유리기관(21')에는 컬러 필터를 구성하는 컬러층과 차광층(블랙 매트릭스층)이 설치되어 있다(모두 도시하지 않음). 기관(21, 21')의 간

격(셀 갭)은 스페이서(24)에 의해서 제어되고 있다.

실시예

- <393> 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에는 한정되지 않는다. 또한, 특별히 나타내지 않는 한, 실시예 중의 부 및 퍼센트는 중량기준이다. 평가는 이하와 같이 하여 행하였다.
- <394> <편광자 보호 필름과 편광자의 접촉성>
- <395> 편광판(100 mm×100 mm)을 손으로 비틀어 끊었을 때의 상태를 이하의 기준으로 평가하였다.
- <396> ○: 편광자와 편광자 보호 필름이 일체화되어 박리가 발생하지 않는다.
- <397> △: 편광자와 편광자 보호 필름의 단부에 박리가 인정된다.
- <398> ×: 편광자와 편광자 보호 필름 사이에 박리가 인정된다.
- <399> <편광판 외관>
- <400> 얻어진 편광판의 외관을 평가하였다. 평가는 50 mm×50 mm의 편광판에 대해 하기 기준으로 육안으로 행하였다.
- <401> ○: 들뜸이나 선 등이 1개소도 없다.
- <402> ×: 들뜸이나 선이 보이지 않는다.
- <403> 들뜸이란 편광자-편광자 보호 필름 사이가 밀착되어 있지 않은 상태이며, 선이란 편광자 보호 필름, 또는 편광자가 극소량의 면적이지만, 자체가 접촉되어 있는 것을 의미한다.
- <404> <편광판의 주변 얼룩>
- <405> 얻어진 편광판의 주변 얼룩을 평가하였다. 평가는 얻어진 편광판에 대해서 가열 시험(80℃, 240시간)을 행한 후, 편광판을 상판 0°, 하판 90°가 되도록 유리에 첩부(貼付)하고, 하판측으로부터 백라이트로 비추어, 하기 기준으로 주변 얼룩을 평가하였다. 주변 얼룩의 평가는 편광판의 백라이트의 반대측(상판으로부터 50 센치 떨어진 위치)에 설치한 측정기(2차원 색분포 측정장치, 코니카미놀타사제, 상품명: CA-1500w)를 사용하여 행하였다.
- <406> <광학 보상층 부착 편광판의 주변 얼룩>
- <407> 얻어진 광학 보상층 부착 편광판의 주변 얼룩을 평가하였다. 평가는 얻어진 광학 보상층 부착 편광판에 대해 광학 보상층 부착 편광판을 상판 0°, 하판 90°가 되도록 유리에 첩부(貼付)하고, 하판측으로부터 백라이트로 비추어 주변 얼룩을 평가하였다. 주변 얼룩의 평가는 편광판의 백라이트의 반대측(상판으로부터 50 센치 떨어진 위치)에 설치한 측정기(2차원 색분포 측정장치, 코니카미놀타사제, 상품명: CA-1500w)를 사용하여 행하였다. 추가로 상기 주변 얼룩 평가용 샘플에 대해서, 가열시험(80℃, 240시간)을 행한 후, 동일하게 주변 얼룩을 평가하였다.
- <408> <위상차의 측정>
- <409> 시료 필름의 굴절률 n_x , n_y 및 n_z 를 자동 복굴절 측정장치(오우지 계측기기 주식회사제, 자동 복굴절계 KOBRA-WPR)로 계측하여, 면내 위상차 Δn_d (또는 Re) 및 두께방향 위상차 R_{th} 를 산출하였다. 측정온도는 23℃, 측정파장은 590 nm였다.
- <410> <편광도 변화율, 투과율 변화율>
- <411> 점착형 편광판을 긴변에 대해 편광판 흡수축이 45°가 되도록 25 mm×50 mm로 뚫고, 상기 점착형 편광판의 점착제층을 유리판에 첩부하여 측정 샘플로 하였다. 60℃/95% RH의 항온항습기에 측정 샘플을 투입하고, 소정 시간으로 취출(取出)하여, 취출하고나서 30분 경과한 후, DOT-3(무라카미 색채기술연구소제)로 편광도 변화율, 투과율 변화율을 측정하였다.
- <412> <두께의 측정>
- <413> 두께가 10 μm 미만인 경우, 박막용 분광광도계(오오즈카 전자(주)제, 상품명 「순간 멀티측광 시스템 MCPD-2000」)를 사용하여 측정하였다. 두께가 10 μm 이상인 경우, 안리츠제 디지털 마이크로미터 「KC-351C형」을 사용하여 측정하였다.

- <414> <가열하 Rth 변화율>
- <415> 점착형 편광판을 유리판을 사이에 두고, 긴변에 대해 편광판 흡수축이 상판 45°, 하판 135° 가 되도록 첨부하여 측정 샘플로 하였다. 80℃의 항온기에 측정 샘플을 투입하고, 소정 시간으로 취출하여 Rth를 측정하였다.
- <416> <가열·가습하 Rth 변화율>
- <417> 점착형 편광판을 유리판을 사이에 두고, 긴변에 대해 편광판 흡수축이 상판 45°, 하판 135° 가 되도록 첨부하여 측정 샘플로 하였다. 60℃/90% RH의 항온항습기에 측정 샘플을 투입하고, 소정 시간으로 취출하여 Rth를 측정하였다.
- <418> <액정 패널의 평가>
- <419> 얻어진 액정 패널의 흑표시 상태에서의 콘트라스트 및 컬러 시프트를 측정하였다. 측정에는 ELDIM사제 「EZ-Contrast 160D」를 사용하여, 전방위/극각 0~80°까지의 휘도와 색을 측정하였다.
- <420> [제조예 1: 편광자의 제조]
- <421> 두께 80 μm의 폴리비닐알코올 필름을 5 중량%(중량비: 요오드/요오드화칼륨=1/10)의 요오드 수용액 중에서 염색하였다. 이어서, 3 중량%의 붕산 및 2 중량%의 요오드화칼륨을 포함하는 수용액에 침지하고, 추가로 4 중량%의 붕산 및 3 중량%의 요오드화칼륨을 포함하는 수용액 중에서 5.5배까지 연신한 후, 5 중량%의 요오드화칼륨 수용액에 침지하였다. 그 후, 40℃의 오븐에서 3분간 건조를 행하여, 두께 30 μm의 편광자를 얻었다.
- <422> [제조예 2: 고리 구조를 갖는 아크릴계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름의 제조]
- <423> 메타크릴산메틸 20 중량부, 아크릴아미드 80 중량부, 과황산칼륨 0.3 중량부, 및 이온교환수 1500 중량부를 반응기 중에 넣고, 반응기 중을 질소가스로 치환하면서 70℃로 유지하였다. 단량체가 완전히 중합체로 전화되기까지 반응을 계속하여, 메타크릴산메틸/아크릴아미드 공중합체의 수용액을 얻었다. 얻어진 수용액을 현탁체로서 사용하였다. 용량이 5 리터이고, 배플 및 파우들러형 교반 날개를 구비한 스테인리스제 오토클레이브에, 상기의 메타크릴산메틸/아크릴아미드 공중합체 현탁제 0.05 중량부를 이온교환수 165 중량부에 용해한 용액을 공급하고, 400 rpm으로 교반하여, 계내를 질소가스로 치환하였다. 이어서, 하기 혼합물질(A)을 반응계를 교반하면서 첨가하고, 70℃로 승온하였다.
- <424> 혼합물질(A):
- <425> 메타크릴산 27 중량부
- <426> 메타크릴산메틸 73 중량부
- <427> n-도데실메르캅탄 0.4 중량부
- <428> 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.2 중량부
- <429> 내온이 70℃에 도달한 시점을 중합개시 시점으로서 180분간 유지하고, 중합을 종료하였다. 이후, 통상의 방법에 따라 반응계의 냉각, 폴리머의 분리, 세정, 건조를 행하여, 비즈상의 공중합체(a-1)를 얻었다. 이 공중합체(a-1)의 중합율은 98%이고, 중량 평균 분자량은 13만이었다.
- <430> 얻어진 공중합체(a-1)를 38 mm ø 이축·단축 복합형 연속혼련 압출기(CTE사제, HTM38, L/D=47.5)에 공급하였다. 호퍼부로부터 질소를 10 L/분의 양으로 퍼지하면서, 스크류 회전수 75 rpm, 원료 공급량 10 kg/hr, 실린더 온도 290℃에서 분자내 환화반응을 행하여, 펠릿상의 열가소성 중합체(A-1)를 얻었다. 열가소성 중합체(A-1)는 글루타르산 무수물 구조단위가 28 중량%, 메타크릴산메틸 구조단위가 68 중량%, 메타크릴산메틸 구조단위가 4 중량%였다.
- <431> 열가소성 중합체(A-1)와는 별도로, 아크릴 탄성체 입자를 합성하였다. 냉각기가 부착된 유리용기(용량 5리터) 내에 초기 조정용액으로서 하기 조성물(B)을 첨가하였다.
- <432> 조성물(B):
- <433> 탈이온수 120 중량부
- <434> 탄산칼륨 0.5 중량부
- <435> 설포숙신산디옥틸 0.5 중량부

- <436> 과황산칼륨 0.005 중량부
- <437> 상기 초기 조정용액(조성물(B))을 질소분위기에서 교반하면서, 하기 조성물(C)을 첨가하고, 70℃에서 30분간 반응시켜서, 고무질 중합체를 얻었다.
- <438> 조성물(C):
- <439> 아크릴산부틸 53 중량부
- <440> 스티렌 17 중량부
- <441> 메타크릴산알릴(가교제) 1 중량부
- <442> 계속해서 교반하면서, 하기 조성물(D)을 70℃, 90분간 연속적으로 첨가하고, 첨가 종료 후, 추가로 90분간 유지하여 젤층을 형성하였다.
- <443> 조성물(D):
- <444> 메타크릴산메틸 21 중량부
- <445> 메타크릴산 9 중량부
- <446> 과황산칼륨 0.005 중량부
- <447> 얻어진 중합체 라텍스를 황산으로 응고하고, 가성 소다로 중화한 후, 세정, 여과, 건조하여, 코어셀형 고무질 함유 중합체인 아크릴 탄성체 입자(B-1)를 얻었다. 전자현미경으로 측정된 아크릴 탄성체 입자(B-1)의 고무질 중합체 부분의 평균 입자경은 170 nm였다. 또한, 얻어진 아크릴 탄성체 입자(B-1)와 열가소성 중합체(A-1)의 굴절률 차는 0.002였다.
- <448> 열가소성 중합체(A-1) 80 중량부에 대해, 아크릴 탄성체 입자(B-1) 20 중량부를 배합하고, 일본제강사제 2축 압출기 TEX30(L/D=44.5)을 사용하여, 호퍼부로부터 질소가스를 10 L/분의 양으로 퍼지하면서, 스크류 회전수 100 rpm, 원료 공급량 10 kg/시간, 실린더 온도 280℃에서 혼련하여, 펠릿상의 아크릴계 수지(C-1)를 얻었다.
- <449> 교반기를 구비한 300 ml 세퍼러블 플라스크에 얻어진 아크릴계 수지(C-1) 50 g, 2-부타논 150 g을 넣고, 더블 헬리컬 리본 교반 날개로 24시간 교반하였다. 얻어진 용액을 1 μm 컷의 유리필터로 여과하여, 아크릴계 수지용액을 얻었다.
- <450> 얻어진 아크릴계 수지용액의 일부를 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께 100 μm)을 고정된 유리판 상에 취하고, 바 코터를 사용하여 균일한 막을 형성시켰다. 이것을 50℃에서 10분간 가열하여, 자기 지지성 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로부터 박리하여 메탈프레임에 고정하고, 추가로 100℃에서 10분간, 120℃에서 20분간, 140℃에서 20분간, 170℃에서 40분간 가열하여, 고리 구조를 갖는 아크릴계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름(D-1)을 얻었다.
- <451> [실시예 1]
- <452> (이접착층의 형성)
- <453> 실란커플링제 APZ-6601(도오레·다운코닝·실리콘 주식회사제) 100부에 대해 이소프로필알코올을 66.7부 첨가함으로써 조제한 용액을, 상기에서 얻어진 폴리메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 편광자 보호 필름의 한쪽 면(편광자와 접촉하는 면)에 와이어 바 #5로 도포하여 휘발분을 증발시켰다. 증발 후의 이접착층의 두께는 50 nm였다.
- <454> (접착제 수용액의 조제)
- <455> 아세토아세틸기 변성한 폴리비닐알코올 수지 100 중량부(아세틸화도 13%)에 대해 메틸올멜라민 20 중량부를 포함하는 수용액을, 농도 0.5 중량%가 되도록 조제한 폴리비닐알코올계 접착제 수용액을 조제하였다.
- <456> (편광판의 제작)
- <457> 편광자의 한쪽 면에 상기 편광자 보호 필름(D-1)의 이접착층면이, 다른 한쪽 면에는 비누화 처리된 두께 40 μm의 트리아세틸셀룰로오스 필름(코니카미놀타옴토 주식회사제, 상품명: KC4UYW)의 비누화 처리면이 접하도록, 상기에서 조제한 폴리비닐알코올계 접착제 수용액을 사용하여 접합하였다. 폴리비닐알코올계 접착제 수용액은 각각 편광자 보호 필름(D-1)의 이접착층면측과 편광자의 사이 및 트리아세틸셀룰로오스측과 편광자의 사이에 흘러

넣으면서 압착시키고, 70℃에서 10분간 건조시켜서 편광판을 얻었다.

<458> (점착제층의 형성)

<459> 베이스 폴리머로서, 부틸아크릴레이트:아크릴산:2-히드록시에틸아크릴레이트=100:5:0.1(중량비)의 공중합체로 되는 중량 평균 분자량 200만의 아크릴계 폴리머를 함유하는 용액(고형분 30%)을 사용하였다. 상기 아크릴계 폴리머 용액에 이소시아네이트계 다관능성 화합물인 니폰 폴리우레탄사제 콜로네이트 L을 폴리머 고형분 100부에 대해 4부, 및 첨가제(KBM 403, 신에쓰 실리콘제)를 0.5부, 점도조정을 위한 용제(초산에틸)를 첨가하여, 점착제 용액(고형분 12%)을 조제하였다. 당해 점착제 용액을 건조 후 두께가 25 μm가 되도록, 이형 필름(폴리에틸렌테레프탈레이트 기재: 다이아호일 MRF38, 미쯔비시화학 폴리에스테르제) 상에 도포한 후, 열풍순환식 오븐으로 건조하여 점착제층을 형성하였다.

<460> (점착형 편광판의 제작)

<461> 상기 편광판의 상기 편광자 보호 필름(D-1) 면에 방전량 133 w·min/m²로 코로나처리를 실시한 후, 상기 점착제층을 형성한 이형 필름을 접합하여, 점착제형 편광판을 제작하였다.

<462> (편광판의 평가)

<463> 얻어진 편광판에 있어서의 편광자 보호 필름과 편광자의 접착성, 외관, 및 주변 얼룩을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 편광판에 있어서의 편광도 변화율, 투과율 변화율, 가열하 Rth 변화율, 가열·가습하 Rth 변화율을 표 2에 나타낸다.

<464> (제1 광학 보상층의 제작)

<465> a. 기재의 배향처리(배향기재의 제작)

<466> 기재에 배향처리를 실시한 배향기재를 제작하였다. 즉, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(두께 50 μm)의 표면에 있어서, 러빙천을 사용하여 러빙 각도 23° 에서 당해 PET 필름 표면을 러빙하고, 배향기재를 제작하였다.

<467> b. 제1 광학 보상층의 제작

<468> 네마틱 액정상을 나타내는 중합성 액정(BASF사제: 상품명 PalicolorLC242, 액정 전이온도=60℃) 10 g과, 당해 중합성 액정 화합물에 대한 광중합 개시제(씨바스페셀티 케미컬즈사제: 상품명 이루가큐어 907) 0.5 g을 톨루엔 40 g에 용해하고, 액정 조성물(액정 도공액)을 조제하였다. 상기과 같이 제작한 배향기재 상에 당해 액정 도공액을 바 코터로 도공한 후, 90℃에서 2분간 가열 건조함으로써 액정을 배향시켰다. 이 액정층에 고압수은 램프를 사용하여 300 mJ/cm²의 빛을 조사하고, 당해 액정층을 경화시킴으로써, 기재 상에 제1 광학 보상층을 형성하였다. 제1 광학 보상층의 두께 및 위상차는 액정 도공액의 도공량을 변화시킴으로써 조정하였다. 형성한 제1 광학 보상층의 두께는 3 μm, 면내 위상차값 Δnd는 250 nm였다.

<469> (제2 광학 보상층의 제작)

<470> 광탄성계수의 절대값이 3.1×10^{-12} m²/N인 변성 폴리카보네이트 수지로 되는 두께 45 μm 정도의 대상(帶狀) 필름을 140℃에서 가로 방향으로 1.5배로 일축 연신함으로써 제2 광학 보상층용 필름을 제작하였다. 얻어진 제2 광학 보상층용 필름의 각도 β(필름의 길이방향에 대한 지상축의 각도)는 90°, 두께는 40 μm, 면내 위상차값 Δnd는 120 nm였다.

<471> (광학 보상층 부착 편광판의 제작)

<472> 상기에서 제작한 기재와 제1 광학 보상층의 적층체의 제1 광학 보상층측을 상기에서 얻어진 편광판의 편광자 보호 필름(D-1)측에 접합하였다. 이 후, 도 5(b)에 나타내는 바와 같이, 기재를 박리하였다. 다음으로, 도 6에 나타내는 바와 같이, 얻어진 적층체(트리아세틸셀룰로오스 필름/편광자/편광자 보호 필름(D-1)/제1 광학 보상층)의 제1 광학 보상층측에 제2 광학 보상층을 접합하여, 광학 보상층 부착 편광판(1)을 얻었다.

<473> 얻어진 광학 보상층 부착 편광판(1)의 편광자의 트리아세틸셀룰로오스 필름측의 최외층에 하드코트층을 설치하고, 반대측의 최외층에 점착제층을 설치하여, 광학 보상층 부착 편광판(1a)을 얻었다.

<474> 얻어진 광학 보상층 부착 편광판(1)의 편광자의 트리아세틸셀룰로오스 필름측의 최외층에 휘도향상 필름을 설치하고, 반대측의 최외층에 점착제층을 설치하여, 광학 보상층 부착 편광판(1b)을 얻었다.

<475> 광학 보상층 부착 편광판(1a)을 상판, 광학 보상층 부착 편광판(1b)을 하판이 되도록 유리에 첩부하고, 주변 얼

특을 평가하였다. 가열시험 전, 가열시험 후, 모두 주변 얼룩은 확인되지 않았다.

<476> (액정 패널의 제작)

<477> 상기에서 얻어진 광학 보상층 부착 편광판(1a)의 점착제층측을 VA 방식의 액정 셀의 상판으로 하고, 상기에서 얻어진 광학 보상층 부착 편광판(1b)의 점착제층측을 VA 방식의 액정 셀의 하판으로 하여, 각각을 상기 VA 셀에 접부하여 액정 패널로 하였다.

<478> (액정 패널의 평가)

<479> 얻어진 액정 패널은 콘트라스트가 우수하고, 컬러 시프트도 효과적으로 억제할 수 있었다.

<480> [비교예 1]

<481> 실시예 1에 있어서, 광학 보상층 부착 편광판에 있어서의 편광자의 양면에 비누화 처리된 두께 40 μm의 트리아세틸셀룰로오스 필름(코니카미놀타옴토 주식회사제, 상품명: KC4UYW)의 비누화 처리면이 접하도록, 상기에서 조제한 폴리비닐알코올계 점착제 수용액을 사용하여 접합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 행하여, 광학 보상층 부착 편광판, 액정 패널을 제작하였다. 실시예 1과 동일하게 주변 얼룩을 평가한 결과, 가열시험 전에는 주변 얼룩은 확인되지 않았지만, 가열시험 후에는 주변부에 얼룩이 확인되었다.

<482> (편광판의 평가)

<483> 얻어진 편광판에 있어서의 편광자 보호 필름과 편광자의 접착성, 외관, 및 주변 얼룩을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 편광판에 있어서의 편광도 변화율, 투과율 변화율, 가열하 Rth 변화율, 가열·가습하 Rth 변화율을 표 2에 나타낸다.

<484> (액정 패널의 평가)

<485> 얻어진 액정 패널은 콘트라스트, 컬러 시프트 모두 실시예 1의 액정 패널에 비해 떨어지는 것이었다.

표 1

	접착성	편광판 외관	주변 얼룩		
			시험 전	가열시험 후	가습시험 후
실시예 1	○	○	○	○	○
비교예 1	○	○	○	△	○

<486> 표 1을 보면, 실시예 1은 비교예 1에 비해 가열시험 후의 주변 얼룩이 우수하다(누광이 없다).

표 2

	편광도 변화율 (%)	투과율 변화율 (%)	가열하 Rth 변화율 (%)	가열·가습하 Rth 변화율 (%)
실시예 1	-0.298*	1.956*	-0.7	-2.0
비교예 1	-1.130*	3.229*	-2.2	-2.9

<488> * 3회 측정의 평균값

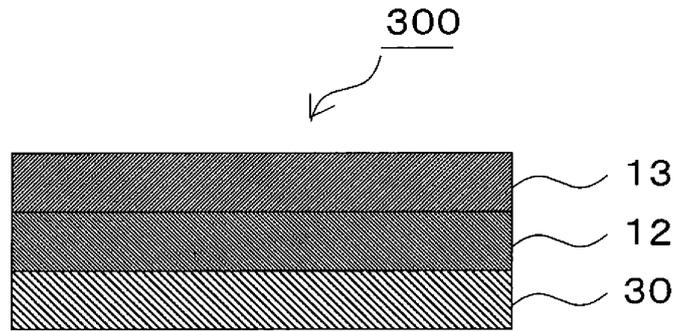
<489> 표 2를 보면, 실시예 1은 비교예 1에 비해 편광도 변화율, 투과율 변화율, 가열하 Rth 변화율, 가열·가습하 Rth 변화율 어느 것에 있어서도 우수한 결과가 얻어져 있다.

산업상 이용 가능성

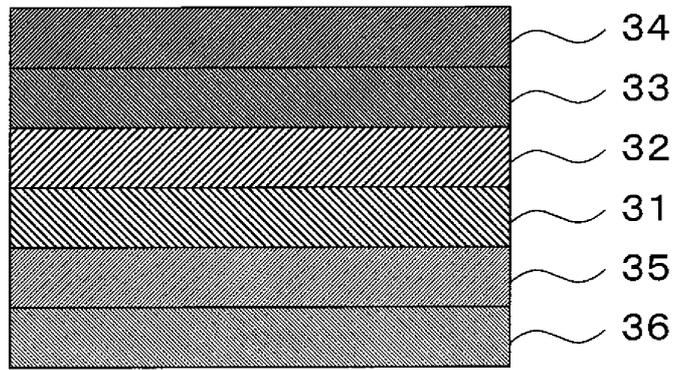
<490> 본 발명의 광학 보상층 부착 편광판 및 액정 패널은 각종 화상표시장치(액정표시장치, 유기 EL 표시장치, PDP 등)에 적합하게 사용할 수 있다.

도면

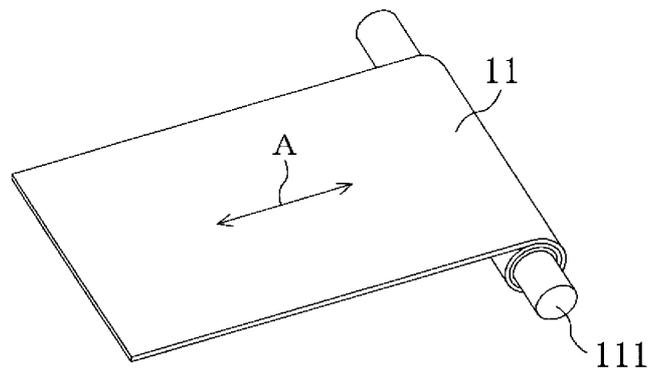
도면1



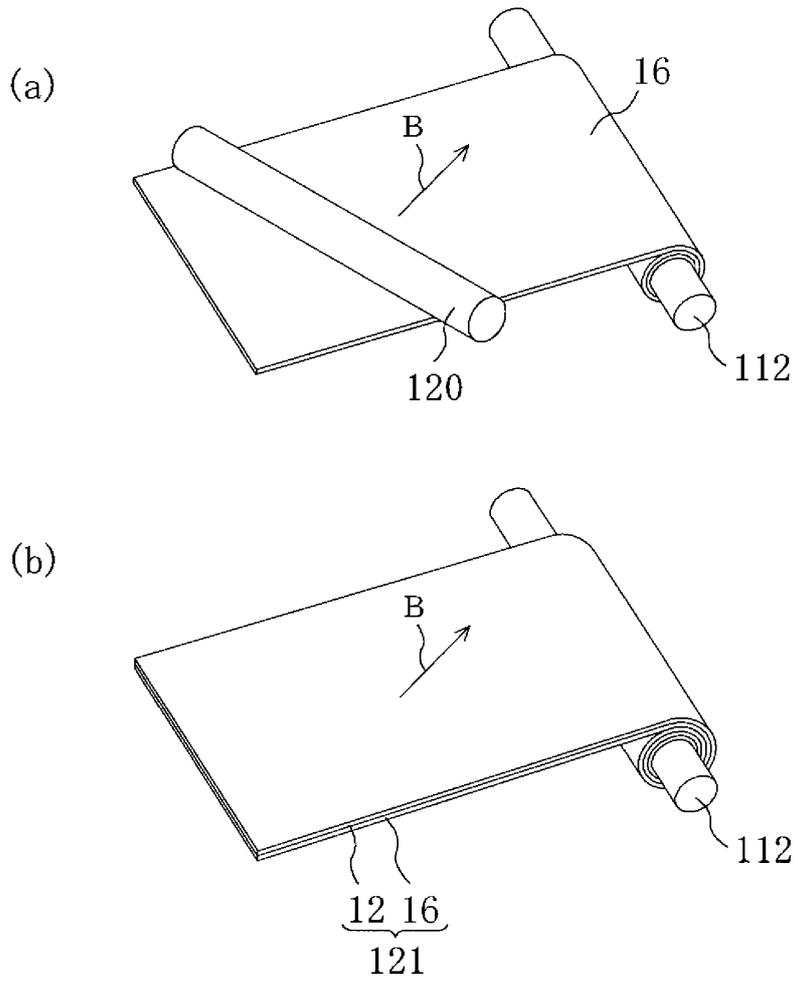
도면2



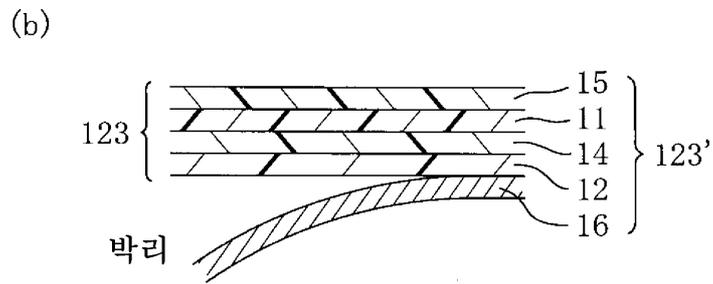
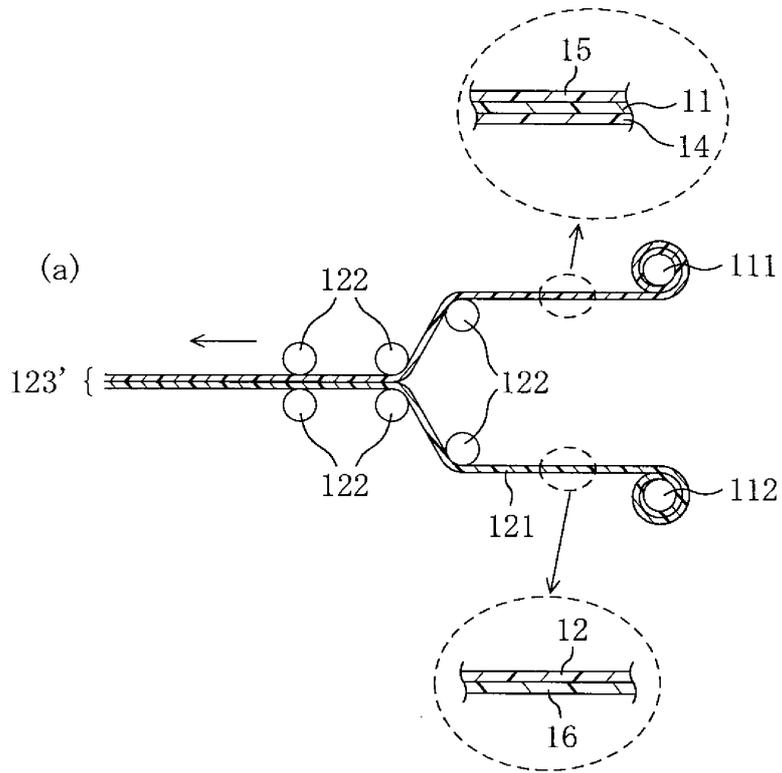
도면3



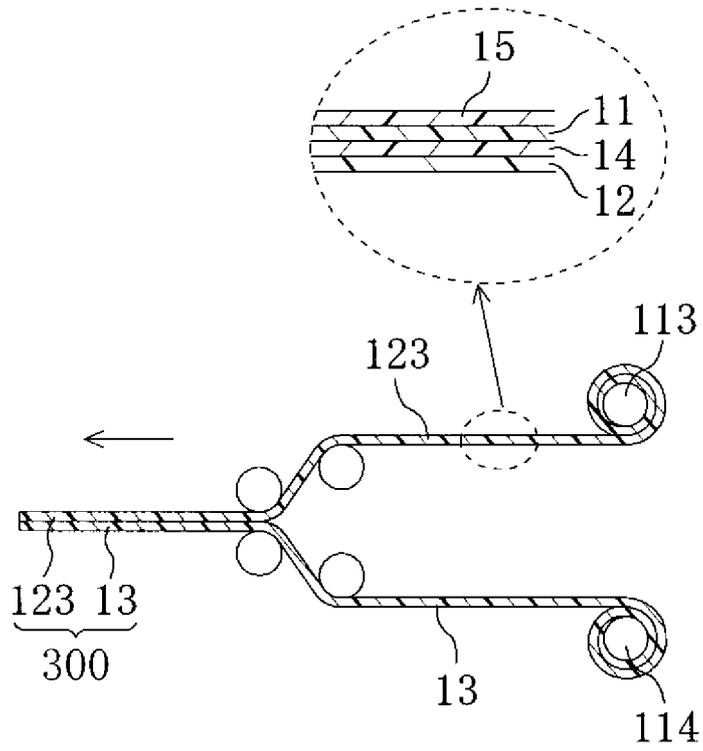
도면4



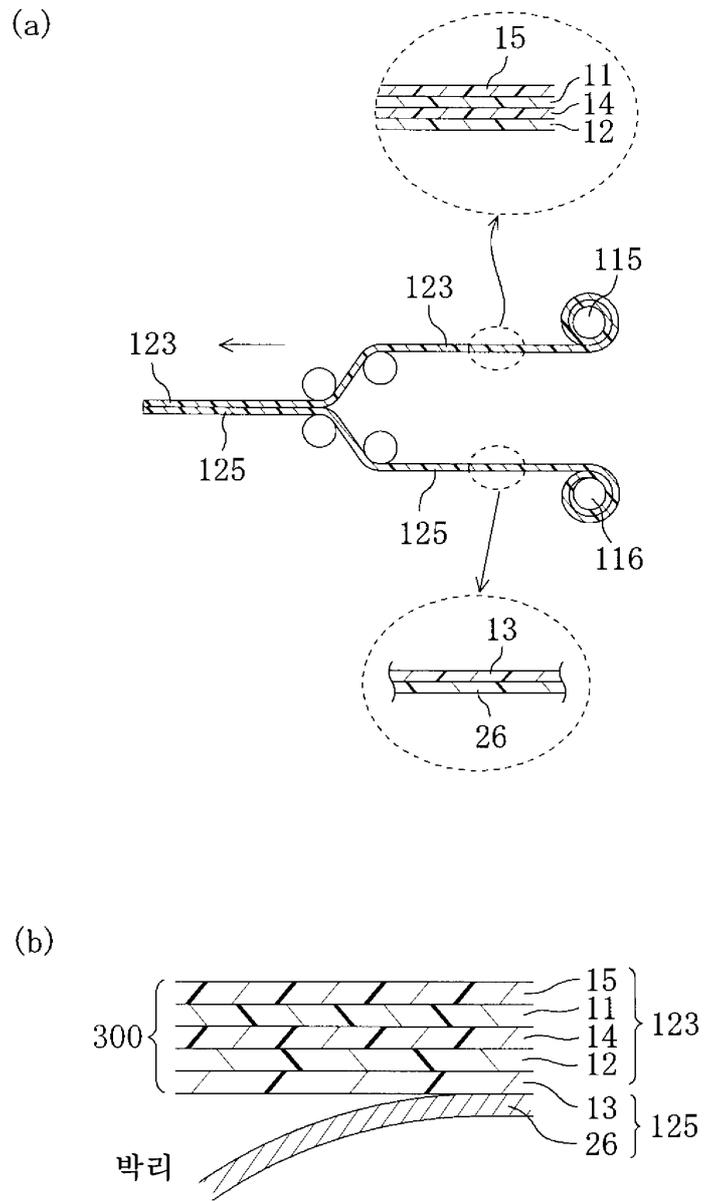
도면5



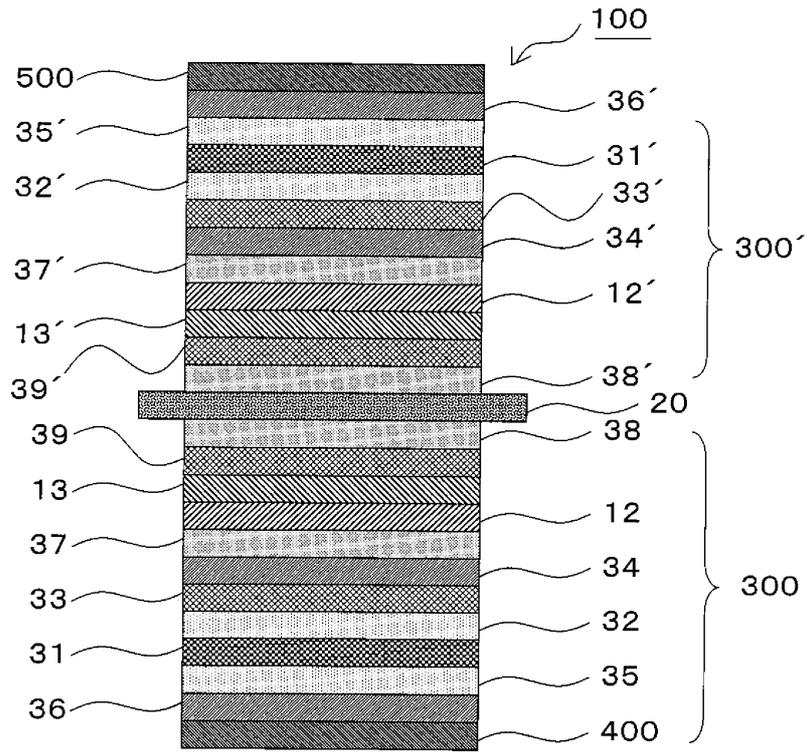
도면6



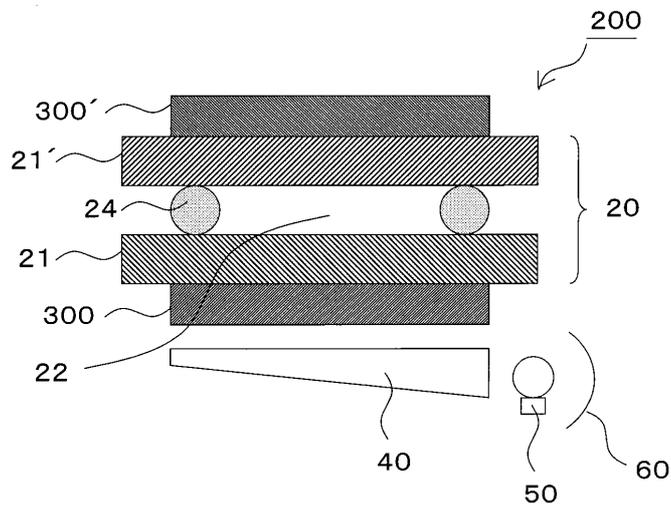
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	一种液晶面板，其使用具有光学补偿层的偏振片，以及图像显示装置		
公开(公告)号	KR1020080064803A	公开(公告)日	2008-07-09
申请号	KR1020087005917	申请日	2006-09-11
[标]申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社 东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	日东电工(株)制 东丽有限公司卡布隆		
当前申请(专利权)人(译)	日东电工(株)制 东丽有限公司卡布隆		
[标]发明人	TOMOGUCHI NAOKI 도모구치나오키 SUGINO YOUICHIROU 수기노요우이치로우 NAKANO YUUKI 나카노유우키 NAKATA MIE 나카타미에 KAWAMOTO IKUO 가와모토이쿠오 TSUKUDA AKIMITSU 쯔쿠다아킴쯔 MORIYAMA HIDEKI 모리야마히데키		
发明人	도모구치나오키 수기노요우이치로우 나카노유우키 나카타미에 가와모토이쿠오 쯔쿠다아킴쯔 모리야마히데키		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 C08J5/18 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/133528 G02B5/3033 G02F1/13363 G02F2001/133531 G02F2001/133638		
代理人(译)	SUH, JONG WAN		
优先权	2005266581 2005-09-14 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明具有高的贡献，并在厚度耐久性，不得不色移较小，颜色偏差小，光泄漏(漏光)令人满意地防止粘附于提高在黑色显示时的对比度偏振片光学补偿层，以及液晶面板和使用这种带有光学补偿层的偏振片的图像显示装置。本发明中，偏振器和第一光学补偿层和第二光学补偿层的光学补偿层的偏振板以该顺序有，偏振片至少在一侧上，偏振器的具体结构的聚乙烯醇类树脂形成单元，其中第一光学补偿层用作 $\lambda/2$ 板，偏振器的吸收轴和第一光学补偿层的慢轴)正在形成的角度 α 为 $8^\circ \sim +38^\circ$ 或 $+8^\circ \sim -38^\circ$ ，面内相位差 $\Delta ND1$ 是 $180 \sim 300 \text{nm}$ ，和第二光学补偿层作为 $\lambda/4$ 板，其中并且角度 β 是吸收轴和偏振器的第二光学补偿层的形成 $+61^\circ \sim +121^\circ$ 或 $-31^\circ \sim +29^\circ$ 的慢轴，面内的相位差 $\Delta ND2$ 是 $90 \sim 180 \text{nm}$ 。

300

