



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0109315
 (43) 공개일자 2014년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0025047
 (22) 출원일자 2014년03월03일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-042201 2013년03월04일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
 (72) 발명자
후쿠다 겐이치
 일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210
 후지필름 가부시킴가이샤 나이
아사히 미호
 일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210
 후지필름 가부시킴가이샤 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **광학 필름 및 그 제조 방법, 편광판 그리고 액정 표시 장치**

(57) 요약

[과제] 수분의 투과를 저감시킬 수 있는 광학 필름 및 그 제조 방법을 제공하는 것.

[해결 수단] 기재 필름 상에, 하기 (A) 및 하기 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층을 갖는 광학 필름.

(A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것

(B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자

특허청구의 범위

청구항 1

기재 필름 상에, 하기 (A) 및 하기 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층을 갖는, 광학 필름.

(A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것

(B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자

청구항 2

제 1 항에 있어서,

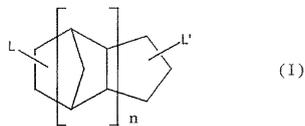
상기 경화성 조성물이, 상기 (B) 의 무기 미립자를 경화성 조성물의 전체 고형분에 대하여 10 ~ 80 질량% 함유하는, 광학 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물의 고리형 지방족 탄화수소기가 하기 일반식 (I) 로 나타내는 기인, 광학 필름.

[화학식 1]



(일반식 (I) 중, L 및 L' 는 각각 독립적으로 2 가 이상의 연결기를 나타내고, n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화성 조성물이, 상기 (A) 의 화합물을 경화성 조성물의 전체 고형분에 대하여 20 ~ 80 질량% 함유하는, 광학 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (B) 의 무기 미립자가 실리카 미립자인, 광학 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (B) 의 무기 미립자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 것인, 광학 필름.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물이 활성 에너지선 경화성 조성물인, 광학 필름.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물이 추가로 (C) 로진 화합물을 함유하는, 광학 필름.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 (C) 로진 화합물이 산 변성 로진인, 광학 필름.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학 필름의 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인, 광학 필름.

(여기서, 투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다.)

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인, 광학 필름.

(여기서, 투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다. 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 투습도는 이하의 식 (1) 에 의해 산출된다.

$$1/J_f = 1/J_s + 1/J_b \cdots \cdots \text{식 (1)}$$

상기 식 (1) 중, J_b 는 광학 필름을, 기재 필름과, 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층으로 분리했을 때의 상기 층의 투습도를 나타내고, 광학 필름의 투습도를 J_f, 기재 필름의 투습도를 J_s 라고 한다.)

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 막두께가 10 μm 일 때의 상기 층의 환산 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인, 광학 필름.

(여기서, 투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다. 막두께 10 μm 의 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 투습도는 이하의 식 (2) 에 의해 산출된다.

$$J_b \times d_b/10 \cdots \cdots \text{식 (2)}$$

상기 식 (2) 중, J_b 는 광학 필름을, 기재 필름과, 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층으로 분리했을 때의 상기 층의 투습도를 나타내고, d_b [μm] 는 상기 층의 막두께를 나타낸다.)

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재 필름이 셀룰로오스아실레이트 필름인, 광학 필름.

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재 필름이 주사슬에 락톤 고리 구조, 무수 글루타르산 고리 구조, 및 글루타르이미드 고리 구조 중 어느 적어도 1 종을 갖는 (메트)아크릴계 중합체인, 광학 필름.

청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학 필름이 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층 상에 하드 코트층을 추가로 갖는, 광학 필름.

청구항 16

기재 필름 상에 하기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 층을 형성하는 공정을 갖는, 광학 필름의 제조 방법.

(A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것

(B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자

청구항 17

편광자와, 상기 편광자의 보호 필름으로서 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름을 적어도 1 장 포함하는, 편광판.

청구항 18

액정 셀과, 상기 액정 셀의 적어도 일방에 배치된 제 17 항에 기재된 편광판을 포함하고, 상기 광학 필름이 최표층이 되도록 배치된, 액정 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광학 필름 및 그 제조 방법, 편광판 그리고 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 액정 표시 장치는, 액정 텔레비전이나, PC, 휴대 전화, 디지털 카메라 등의 액정 패널 등의 용도로 널리 사용되고 있다. 통상적으로, 액정 표시 장치는, 액정 셀의 양측에 편광판을 형성한 액정 패널 부재를 가지며, 백라이트 부재로부터의 광을 액정 패널 부재로 제어함으로써 표시가 실시되고 있다. 여기서, 편광판은 편광자와 그 양측의 보호 필름으로 이루어지고, 일반적인 편광자는 연신된 폴리비닐알코올 (PVA) 계 필름을 요오드 또는 이색성 색소로 염색함으로써 얻어지고, 보호 필름으로는 셀룰로오스에스테르 필름 등이 이용되고 있다.

[0003] 최근의 액정 표시 장치는, 고품질화와 함께, 용도도 다양화하여, 내구성에 대한 요구가 엄격해지고 있다. 예를 들어, 옥외 용도에서의 사용에 있어서는 환경 변화에 대한 안정성이 요구되고, 액정 표시 장치에 사용되는 상기의 편광판용 보호 필름이나 광학 보상 필름 등의 광학 필름에 대해서도 온도나 습도 변화에 대한 치수나 광학 특성의 변화를 억제하는 것이 요구된다.

[0004] 고온 고습의 환경하에 노출되는 액정 표시 장치의 문제로는, 액정 표시 장치의 액정 셀의 휨이나 광 누출의 발생이 있는데, 이것은 편광판 및 그것을 구성하는 광학 필름, 특히 편광자에 수분이 흡습 및 탈착함으로써, 액정 표시 장치의 액정 셀의 전면 및 배면의 편광판에 수축차가 발생하여 밸런스가 무너져 액정 셀이 휘고, 액정 셀의 네 모서리나 네 변이 케이싱이나 배면층의 부재와 접촉하여 광 누출이 발생하는 것이 원인인 것으로 생각되고 있다. 이 때문에, 편광판의 보호 필름에 대해서는, 습도 의존성이나 습열 내구성의 개선이 요구되어 왔지만, 발본적인 개량을 위해서는, 환경 변화에서 수분의 흡습 및 탈착을 억제할 필요가 있고, 특히 편광판의 최표면의 광학 필름에는, 수분을 잘 통과시키지 않는 성능, 즉 투습도의 저감이 요구된다.

[0005] 특허문헌 1 에는, 투명성이 높고, 저흡습성, 고내열성, 역학적 강도가 높은 광학 필름의 제공을 목적으로 하여, 셀룰로오스에스테르에 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 등의 아크릴 수지를 다량 첨가한 광학 필름이 개시되어 있다.

[0006] 한편, 기재 필름 상에, 도포층을 형성한 필름도 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 2 에는, 막두께 80 μm 의 셀룰로오스아실레이트인 기재 필름 상에, 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소기와 2 개 이상의 불포화 이중

결합기를 갖는 화합물을 갖는 조성물로부터 형성되어 이루어지는 도포층을 형성한 필름이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2009/047924호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-83225호

발명의 내용

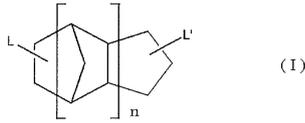
해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 특허문헌 2 의 저투습 필름은 투습도 저감 효과가 충분하지 않아, 보다 낮은 투습도를 얻고자 하면 저투습층(경화층)의 막두께를 두껍게 할 필요가 있어, 필름의 결의 문제 등이 일어난다. 따라서, 막두께가 얇아도 투습도를 충분히 저하시킬 수 있는 저투습층을 구비한 광학 필름이 요구되고 있었다.
- [0009] 상기와 같은 상황을 감안하여, 본 발명의 목적, 즉 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 수분의 투과를 저감시킬 수 있는 광학 필름 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은, 상기 광학 필름을 사용한 편광판을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 고온 고습 환경 경시 후의 광 누출이 개선된 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 기재 필름 상에, 트리시클로데칸디아크릴레이트 등의 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것을 경화시켜 형성된 층을 적층한 필름을 출발로, 상기 층의 막두께를 일정하게 하여 투습도를 저하시키는 것, 즉, 상기 층의 수증기 배리어성을 높이는 검토를 실시하였다. 그 결과, 실리카 미립자 등의 무기 미립자는 기본적으로 친수성 소재이며, 수증기 배리어성을 저하시키는, 즉 투습도를 상승시키는 것을 알 수 있었던 한편, 놀랍게도, 실리카 미립자 등의 무기 미립자가 특정 사이즈역에 한해서 투습도를 저감시키는 효과가 있는 것을 우연히 알아내고, 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 하기의 수단에 의해 해결할 수 있다.
- [0013] [1]
- [0014] 기재 필름 상에, 하기 (A) 및 하기 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층을 갖는 광학 필름.
- [0015] (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것
- [0016] (B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자
- [0017] [2]
- [0018] 상기 경화성 조성물이, 상기 (B) 의 무기 미립자를 경화성 조성물의 전체 고형분에 대하여 10 ~ 80 질량% 함유하는, [1] 에 기재된 광학 필름.
- [0019] [3]
- [0020] 상기 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물의 고리형 지방족 탄화수소기가 하기 일반식 (I) 로 나타내는 기인 [1] 또는 [2] 에 기재된 광학 필름.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 일반식 (1) 중, L 및 L' 는 각각 독립적으로 2 가 이상의 연결기를 나타내고, n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0024] [4]

[0025] 상기 경화성 조성물이, 상기 (A) 의 화합물을 경화성 조성물의 전체 고형분에 대하여 20 ~ 80 질량% 함유하는, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0026] [5]

[0027] 상기 (B) 의 무기 미립자가 실리카 미립자인, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0028] [6]

[0029] 상기 (B) 의 무기 미립자가, 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 것인, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0030] [7]

[0031] 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물이 활성 에너지선 경화성 조성물인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0032] [8]

[0033] 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물이 추가로 (C) 로진 화합물을 함유하는, [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0034] [9]

[0035] 상기 (C) 로진 화합물이 산 변성 로진인, [8] 에 기재된 광학 필름.

[0036] [10]

[0037] 상기 광학 필름의 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인, [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0038] (여기서, 투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다.)

[0039] [11]

[0040] 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0041] (여기서, 투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다. 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 투습도는 이하의 식 (1) 에 의해 산출된다.

[0042] $1/J_f = 1/J_s + 1/J_b \cdots \cdots$ 식 (1)

[0043] 상기 식 (1) 중, J_b 는 광학 필름을, 기재 필름과, 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층으로 분리했을 때의 상기 층의 투습도를 나타내고, 광학 필름의 투습도를 J_f, 기재 필름의 투습도를 J_s 라고 한다.)

[0044] [12]

[0045] 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 막두께가 10 μm 일 때의 상기 층의 환산 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인, [1] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.

[0046] (여기서, 투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다. 막두께 10 μm 의 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층의 투습도는 이하의 식 (2) 에

의해 산출된다.

- [0047] $J_b \times d_b/10 \dots \dots \dots$ 식 (2)
- [0048] 상기 식 (2) 중, J_b 는 광학 필름을, 기재 필름과, 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층으로 분리했을 때의 상기 층의 투습도를 나타내고, d_b [μm] 는 상기 층의 막두께를 나타낸다.)
- [0049] [13]
- [0050] 상기 기재 필름이 셀룰로오스아실레이트 필름인 [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.
- [0051] [14]
- [0052] 상기 기재 필름이 주사슬에 락톤 고리 구조, 무수 글루타르산 고리 구조, 및 글루타르이미드 고리 구조의 어느 적어도 1 종을 갖는 (메트)아크릴계 중합체인, [1] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.
- [0053] [15]
- [0054] 상기 광학 필름이 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층 상에 하드 코트층을 추가로 갖는, [1] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름.
- [0055] [16]
- [0056] 기재 필름 상에 하기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 층을 형성하는 공정을 갖는 광학 필름의 제조 방법.
- [0057] (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것
- [0058] (B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자
- [0059] [17]
- [0060] 편광자와, 상기 편광자의 보호 필름으로서 [1] ~ [15] 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름을 적어도 1 장 포함하는 편광판.
- [0061] [18]
- [0062] 액정 셀과, 상기 액정 셀의 적어도 일방에 배치된 [17] 에 기재된 편광판을 포함하고, 상기 광학 필름이 최표층이 되도록 배치된 액정 표시 장치.

발명의 효과

[0063] 본 발명에 의해, 수분의 투과를 저감시킬 수 있는 광학 필름 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 광학 필름을 사용함으로써, 고온 고습 환경 경시 후의 광 누출 발생이 억제된 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 이하에 있어서, 본 발명의 편광판이나 그 제조 방법, 거기에 사용하는 첨가제 등에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0065] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시양태에 기초하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그러한 실시양태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」 를 이용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」 의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0066] 「아크릴 수지」 란 메타크릴산 또는 아크릴산의 유도체를 중합하여 얻어지는 수지, 및 그 유도체를 함유하는 수지를 의미하는 것으로 한다. 또한, 특별히 한정하지 않는 경우에는, 「(메트)아크릴레이트」 는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타내고, 「(메트)아크릴」 은 아크릴 및 메타크릴을 나타낸다.
- [0067] 또한, 필름의 「지상축 방향」 이란 필름면 내에서 굴절률이 최대가 되는 방향이고, 「진상축 방향」 이란 필름면 내에서 지상축과 직교하는 방향을 의미하는 것으로 한다.
- [0068] [광학 필름 및 광학 필름의 제조 방법]

- [0069] 본 발명의 광학 필름은, 기재 필름 상에, 하기 (A) 및 하기 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층 (이하, 「저투습층」 이라고도 한다) 을 갖는다.
- [0070] (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것
- [0071] (B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자
- [0072] 본 발명에 있어서, 저투습층이란, 전술한 바와 같이, 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층을 말하며, 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인 것이 바람직하다.
- [0073] 본 발명은, 상기 광학 필름의 제조 방법에 관한 것이기도 하다.
- [0074] 본 발명의 광학 필름의 제조 방법은, 기재 필름 상에 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 저투습층을 형성하는 공정을 갖는다.
- [0075] (광학 필름의 투습도)
- [0076] 본 발명의 광학 필름은, 상기 (A) 와 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성됨으로써, 상기 (A) 와 (B) 의 상승 (相乘) 효과에 의해 현저하게 투습도 저감을 달성할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 광학 필름은, 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인 것이 바람직하다. 여기서, 투습도는 JIS Z-0208의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다.
- [0078] 본 발명의 광학 필름의 투습도는, JIS Z-0208 을 기초로, 40 °C, 상대 습도 90 % 의 조건에 있어서 측정된다.
- [0079] 본 발명의 광학 필름의 투습도는, 90 g/m²/day 이하인 것이 바람직하고, 80 g/m²/day 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 g/m²/day 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60 g/m²/day 이하인 것이 특히 바람직하다. 투습도가 100 g/m²/day 이하이면, 액정 표시 장치의 상온, 고습 및 고온 고습 환경 경시 후의 액정 셀의 휨에 수반하는 광 누출을 억제할 수 있다.
- [0080] {저투습층}
- [0081] 본 발명의 광학 필름의 저투습층은, 하기 (A) 및 하기 (B) 를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 형성되는 층이다.
- [0082] (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물, 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것
- [0083] (B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자
- [0084] 필요에 따라 추가로, 중합 개시제, 투광성 입자, 함불소 또는 실리콘계 화합물, 용제를 함유한 경화성 조성물을, 기재 필름 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 도포·건조·경화시킴으로써 형성할 수 있다. 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물은, 활성 에너지선 경화성 조성물인 것이 바람직하다. 이하 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0085] [고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물]
- [0086] 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물은, 바인더로서 기능할 수 있다.
- [0087] 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물을 사용함으로써, 저투습성을 실현할 수 있고, 기재 필름과 저투습층의 밀착성이 우수하고, 또한 편광판의 광 누출을 방지할 수 있다. 상세한 것은 분명하지 않지만, 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물을 사용함으로써, 저투습층에 소수적인 고리형 지방족 탄화수소기를 도입하고, 소수화함으로써, 외부로부터 분자의 취입을 방지하여, 투습도를 저하시킬 수 있다. 또한, 분자 내에 불포화 이중 결합기를 가짐으로써, 가교점 밀도를 높여, 저투습층 중의 수분자의 확산 경로를 제한한다. 가교점 밀도를 높이는 것은, 고리형 지방족 탄화수소기의 밀도를 상대적으로 상승시키는 효과도 있어, 저투습층 내를 보다 소수적으로 하고, 수분자의 흡착을 방지하여, 투습도를 저하시키는 것으로 생각된다.
- [0088] 가교점 밀도를 높이기 위해서 분자 내에 갖는 불포화 이중 결합기의 수는 2 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0089] 고리형 지방족 탄화수소기로는, 바람직하게는 탄소수 7 이상의 지환식 화합물로부터 유도되는 기이고, 보다 바

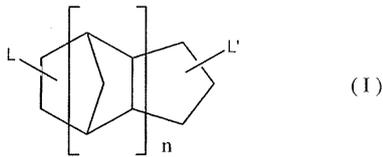
람직하게는 탄소수 10 이상의 지환식 화합물로부터 유도되는 기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 12 이상의 지환식 화합물로부터 유도되는 기이다.

[0090] 고리형 지방족 탄화수소기로는, 특히 바람직하게는 2 고리형, 3 고리형 등의, 다고리형 화합물로부터 유도되는 기이다.

[0091] 보다 바람직하게는, 일본 공개특허공보 2006-215096호의 특허 청구의 범위에 기재된 화합물의 중심 골격, 일본 공개특허공보 2001-10999호에 기재된 화합물의 중심 골격, 혹은 아다만탄 유도체의 골격 등을 들 수 있다.

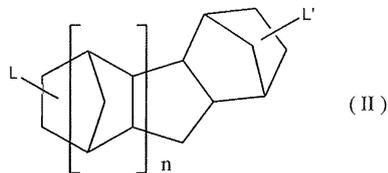
[0092] 고리형 지방족 탄화수소기 (연결기 포함한다) 로는, 하기 일반식 (I) ~ (V) 의 어느 것으로 나타내는 기가 바람직하고, 하기 일반식 (I), (II), 또는 (IV) 로 나타내는 기가 보다 바람직하고, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 기가 더욱 바람직하다.

[0093] [화학식 2]



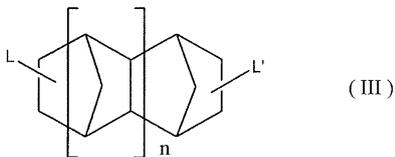
[0094] 일반식 (I) 중, L 및 L' 는 각각 독립적으로 2 가 이상의 연결기를 나타낸다. n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0096] [화학식 3]



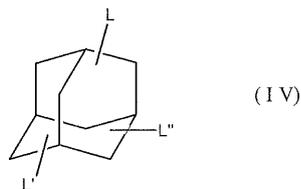
[0097] 일반식 (II) 중, L 및 L' 는 각각 독립적으로 2 가 이상의 연결기를 나타낸다. n 은 1 ~ 2 의 정수를 나타낸다.

[0099] [화학식 4]



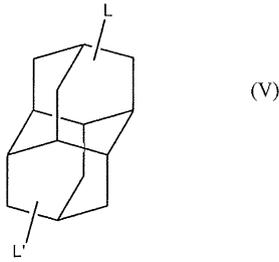
[0100] 일반식 (III) 중, L 및 L' 는 각각 독립적으로 2 가 이상의 연결기를 나타낸다. n 은 1 ~ 2 의 정수를 나타낸다.

[0102] [화학식 5]



[0103] 일반식 (IV) 중, L 및 L' 는 각각 독립적으로 2 가 이상의 연결기를 나타내고, L'' 는 수소 원자 또는 2 가 이상의 연결기를 나타낸다.

[0105] [화학식 6]



[0106] [0107] 일반식 (V) 중, L 및 L' 는 각각 독립적으로 2 가 이상의 연결기를 나타낸다.

[0108] 고리형 지방족 탄화수소기로는 구체적으로는, 노르보르닐, 트리시클로데카닐, 테트라시클로도데카닐, 펜타시클로펜타데카닐, 아다만틸, 디아만타닐 등을 들 수 있다.

[0109] 불포화 이중 결합기로는, (메트)아크릴로일기, 비닐기, 스티릴기, 알릴기 등의 중합성 관능기를 들 수 있고, 그 중에서도, (메트)아크릴로일기 및 $-C(O)OCH=CH_2$ 가 바람직하다. 특히 바람직하게는 하기의 1 분자 내에 2 개 이상의 (메트)아크릴로일기를 함유하는 화합물을 사용할 수 있다.

[0110] 고리형 지방족 탄화수소기를 갖고, 또한 분자 내에 2 개 이상의 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물은, 상기의 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합을 갖는 기가 연결기를 개재하여 결합함으로써 구성된다.

[0111] 연결기로는, 단결합, 탄소수 1 ~ 6 의 치환되어 있어도 되는 알킬렌기, N 위치가 치환되어 있어도 되는 아미드기, N 위치가 치환되어 있어도 되는 카르바모일기, 에스테르기, 옥시카르보닐기, 에테르기 등, 및 이들을 조합하여 얻어지는 기를 들 수 있다.

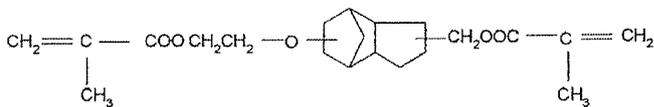
[0112] 이들 화합물은, 예를 들어, 상기 고리형 지방족 탄화수소기를 갖는 디올, 트리올 등의 폴리올과, (메트)아크릴로일기, 비닐기, 스티릴기, 알릴기 등을 갖는 화합물의 카르복실산, 카르복실산 유도체, 에폭시 유도체, 이소시아네이트 유도체 등의 1 단 혹은 2 단계의 반응에 의해 용이하게 합성할 수 있다.

[0113] 바람직하게는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴로일클로라이드, (메트)아크릴산 무수물, (메트)아크릴산글리시딜 등의 화합물이나, WO 2012/00316A호에 기재된 화합물 (예, 1,1-비스(아크릴옥시메틸)에틸이소시아네이트) 를 이용하여, 상기 고리형 지방족 탄화수소기를 갖는 폴리올과 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

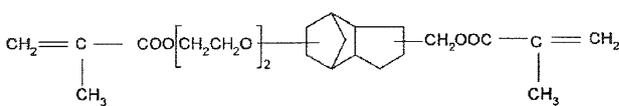
[0114] 이하, 고리형 지방족 탄화수소기를 갖고 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물의 바람직한 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0115] [화학식 7]

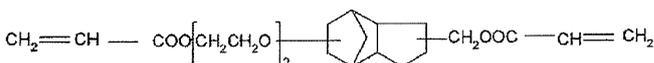
M-1



M-2



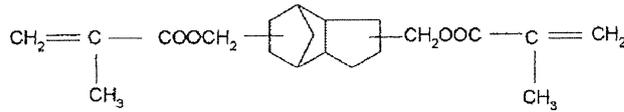
M-3



[0116]

[0117] [화학식 8]

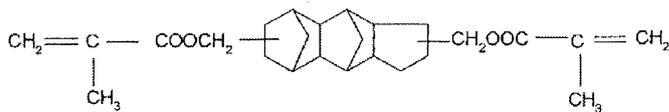
M-4



M-5



M-6



[0118]

[0119] [플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물]

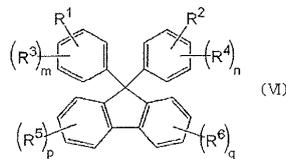
[0120] 저투습층에 함유할 수 있는, 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물은 바인더로서 기능할 수 있다.

또한, 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물은, 경화제로서 기능할 수 있어, 도막의 강도나 내찰상성을 향상시키는 것이 가능해지는 동시에 저투습성을 부여할 수 있다.

[0121] 가교점 밀도를 높이기 위해서 분자 내에 갖는 불포화 이중 결합기의 수는 2 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0122] 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물은 하기 일반식 (VI) 으로 나타내는 것이 바람직하다.

[0123] [화학식 9]

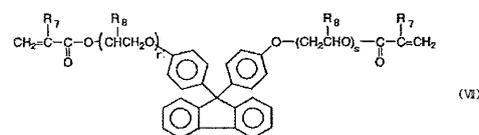


[0124]

[0125] (식 (VI) 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 은 각각 독립적으로, 1 개의 치환기를 나타내고, m, n, p 및 q 는 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, R¹ 및 R² 의 적어도 일방은, 에틸렌성 불포화기를 갖는 1 개의 유기기를 나타낸다.)

[0126] 분자 내에 플루오렌 골격과 불포화 이중 결합을 갖는 화합물은 하기 일반식 (VII) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0127] [화학식 10]



[0128]

[0129] (식 중, R₇, R₈ 은 수소 또는 메틸기를, r, s 는 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다)

[0130] (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물의 합계의 함유량은, 투습도를 저하시키는 관점에서, 상기 저투습층 형성용의 경화성 조성물의 전체

고형분에 대하여 20 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하다.

- [0131] 또한, (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물의 합계의 함유량은 투습도를 저하시키는 관점에서 무기 성분을 제외한 전체 고형분에 대하여 30 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하고, 50 ~ 98 질량% 가 보다 바람직하고, 60 ~ 95 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0132] [평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자]
- [0133] 본 발명의 저투습층 형성용의 경화성 조성물은, 투습도 저감 효과를 나타내기 위해서, 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자를 함유한다. 또한, 경화 후의 저투습층은 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자를 함유한다.
- [0134] 상기 무기 미립자로는, 무기 산화물 미립자나 불화마그네슘이 사용된다. 이 중에서도 특히, 굴절률, 분산 안정성, 비용의 점에서 실리카 미립자가 바람직하다.
- [0135] 무기 미립자의 평균 입경 (1 차 입경) 은 30 ~ 100 nm 일 필요가 있고, 35 ~ 90 nm 인 것이 보다 바람직하고, 40 ~ 85 nm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0136] 무기 미립자의 평균 입경이 30 ~ 100 nm 임으로써, 투습도 저감 효과가 바람직하게 발휘된다.
- [0137] 또한, 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자가 투습도 저감 효과를 발현하는 기구에 관해서는, 발명자는 이하와 같이 생각하고 있다.
- [0138] 저투습층을 갖는 필름의 일방의 면과 타방의 면 사이에 수증기 분압차를 부여하면, 그것을 드라이빙 포스로 저투습층 내를 수분자가 통과해 간다. 저투습층 내에 무기 미립자가 있는 경우, 수분자는 무기 미립자 내를 통과할 수 없고, 층 내에서 통과 가능한 영역이 제한됨으로써 투습도 저감 효과가 발생하는 것으로 생각된다.
- [0139] 한편으로, 무기 미립자 표면은 수산기로 덮여 있어, 수분자가 흡착하기 쉽고, 저투습층 내에 수분자가 존재하기 쉽다. 정상 상태에 있어서는, 저투습층 내에서 수분자가 무기 미립자 표면에서 흡탈착을 반복하고 있는 것으로 생각된다. 동일한 첨가량의 무기 미립자를 저투습층 내에 함유시킨 경우, 무기 미립자의 평균 입경이 30 nm 미만이면, 무기 미립자의 총표면적이 커지고, 또한 무기 미립자간의 평균 거리가 짧아짐으로써, 수분자가 무기 미립자 내를 통과할 수 없다는, 상기의 투습도 저감 효과를 충분히 발휘할 수 없는 것으로 생각된다.
- [0140] 또한, 무기 미립자의 평균 입경이 100 nm 보다 크면, 무기 미립자와 바인더 사이 등 층 내에 간극이 발생하기 쉬워져, 수분자가 간극을 통과함으로써, 투습도가 상승하는 것으로 생각된다.
- [0141] 무기 미립자는, 결정질이어도 되고, 아모르프스의 어느 것이어도 되고, 또한 단분산 입자여도 되고, 소정의 입경을 만족하면 응집 입자여도 상관없지만 단분산인 것이 바람직하다. 형상은 부정형이어도 되고, 다공질 입자나 중공 입자여도 되지만, 수분자의 흡착이 적은 것이 바람직하기 때문에 구경이고 내부에 공동이 없는 입자가 가장 바람직하다.
- [0142] 무기 미립자는, 평균 입경이 상이한 것을 2 종 이상 병용하여 사용할 수도 있다.
- [0143] 여기서, 무기 미립자의 평균 입경은 전자 현미경 사진이나 BET 법 등 공지된 방법으로부터 구할 수 있지만, 본 발명에서는 BET 법에 의해 평균 입경을 구하는 것으로 한다.
- [0144] [무기 미립자의 표면 처리]
- [0145] 본 발명에 있어서 무기 미립자는 통상적인 방법에 의해 표면 처리되어 있는 것이 바람직하고, 실란 커플링제에 의해 표면 처리 (표면 수식) 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0146] 특히, 저투습층 형성용 바인더에 대한 분산성을 개량하기 위해서, 무기 미립자의 표면은 오르가노실란 화합물의 가수 분해물 및/또는 그 부분 축합물에 의해 처리가 되어 있는 것이 바람직하고, 처리시에, 산 촉매 및 금속 킬레이트 화합물의 어느 것, 혹은 양자가 사용되는 것이 더욱 바람직하다. 무기 미립자의 표면의 처리 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 2008-242314호의 단락 번호 [0046] ~ [0076] 에 기재되어 있으며, 그 문헌에 기재된 오르가노실란 화합물, 실록산 화합물, 표면 처리의 용매, 표면 처리의 촉매, 금속 킬레이트 화합물 등은 본 발명에 있어서도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0147] (B) 평균 입경 30 nm 이상 100 nm 이하의 무기 미립자의 함유량은, 투습도의 저하 효과를 얻기 위해서, 상기 저투습층 형성용의 경화성 조성물의 전체 고형분에 대하여 10 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하고, 15 ~ 75 질량%

가 보다 바람직하고, 20 ~ 70 질량% 가 더욱 바람직하다. 상기 범위의 하한 이상이면, 투습도 저감 효과가 얻어지고, 상한 이하이면, 보이드의 발생에 의한 투습도 상승의 문제가 잘 일어나지 않는다.

- [0148] [고리형 지방족 탄화수소기 및 플루오렌 고리를 갖지 않는 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물]
- [0149] 본 발명에 사용하는 저투습층 형성용 조성물 중, 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소기 및 플루오렌 고리를 갖지 않는 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서 병용할 수 있다.
- [0150] 고리형 지방족 탄화수소기 및 플루오렌 고리를 갖지 않는 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물로는, 고리형 지방족 탄화수소기 및 플루오렌 고리를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물인 것이 바람직하고, 알킬렌글리콜의 (메트)아크릴산디에스테르류, 폴리옥시알킬렌글리콜의 (메트)아크릴산디에스테르류, 다가 알코올의 (메트)아크릴산디에스테르류, 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴산디에스테르류, 에폭시(메트)아크릴레이트류, 우레탄(메트)아크릴레이트류, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.
- [0151] 그 중에서도, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 에스테르류가 바람직하다. 예를 들어, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 인산트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄폴리아크릴레이트, 폴리에스테르폴리아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0152] (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물류는 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있으며, 신나카무라 화학공업 (주) 사 제조 NK 에스테르 A-TMMT, 닛폰 화약 (주) 제조 KAYARAD DPHA 등을 들 수 있다. 다관능 모노머에 대해서는, 일본 공개특허공보 2009-98658호의 단락 [0114] ~ [0122] 에 기재되어 있으며, 본 발명에 있어서도 동일하다.
- [0153] 고리형 지방족 탄화수소기를 갖지 않는 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물로는, 수소 결합성의 치환기를 갖는 화합물인 것이, 지지체와의 밀착성, 낮은 겔, 후술하는 함불소 또는 실리콘계 화합물의 고정성의 점에서 바람직하다. 수소 결합성의 치환기란, 질소, 산소, 황, 할로젠 등의 전기 음성도가 큰 원자와 수소 결합이 공유 결합으로 결합된 치환기를 가리키며, 구체적으로는 OH-, SH-, -NH-, CHO-, CHN- 등을 들 수 있고, 우레탄(메트)아크릴레이트류나 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류가 바람직하다. 시판되고 있는 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 아크릴레이트를 사용할 수도 있으며, 신나카무라 화학공업 (주) 사 제조 NK 올리고 U4HA, 동 NK 에스테르 A-TMM-3, 닛폰 화약 (주) 제조 KAYARAD PET-30 등을 들 수 있다.
- [0154] 고리형 지방족 탄화수소기 및 플루오렌 고리를 갖지 않는 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물을 함유하는 경우의 함유량은, 상기 저투습층 형성용의 경화성 조성물의 전체 고형분에 대하여 1 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하고, 2 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하고, 3 ~ 15 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0155] [투습도 저감 유기 화합물]
- [0156] 본 발명에 사용하는 저투습층 형성용 조성물 중에 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서 함유시킴으로써, 투습도를 저하시킬 수 있는 투습도 저감 유기 화합물을 병용할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 상기 (A) 및 (B) 를 함유하는 경화성 조성물은 (C) 로진 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 투습도 저감 화합물로서 (C) 로진 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0158] [(C) 로진 화합물]
- [0159] 저투습층 형성용 경화성 조성물에 포함해도 되는 (C) 로진 화합물로는, 로진, 수소 첨가 로진, 산 변성 로진 및 에스테르화 로진에서 선택되는 1 종류 이상인 것이 바람직하다.
- [0160] 로진으로는, 아비에트산, 레보피마르산, 팔루스트린산, 네오아비에트산, 테하이드로아비에트산, 혹은 디하이드로아비에트산 등 수지산을 주성분으로 하는 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진 등의 미변성 로진을 들 수 있다.
- [0161] 수소 첨가 로진으로는, 상기 로진을 수소화한 것을 들 수 있다. 산 변성 로진으로는, 딜스·알더 부가 반응에 의해 말레산, 푸마르산이나 아크릴산 등의 불포화산을 부가한 불포화산 변성 로진을 들 수 있고, 보다 구체

적으로는 로진에 말레산을 부가한 말레오피마르산, 푸마르산을 부가한 푸마로피마르산, 아크릴산을 부가한 아크릴로피마르산 등을 들 수 있다. 에스테르화 로진으로는, 로진과 글리세린을 에스테르화 반응시켜 얻어지는 글리세린에스테르나, 펜타에리트리톨과 에스테르화하여 얻어지는 펜타에리트리톨에스테르를 들 수 있다.

[0162] 상기 로진 에스테르로는, 슈퍼 에스테르 E-720, 슈퍼 에스테르 E-730-55, 슈퍼 에스테르 E-650, 슈퍼 에스테르 E-786-60, 타마놀 E-100, 에밀션 AM-1002, 에밀션 SE-50 (이상 모두 상품명, 특수 로진 에스테르 에밀션, 아라카와 화학공업 (주) 제조), 슈퍼 에스테르 L, 슈퍼 에스테르 A-18, 슈퍼 에스테르 A-75, 슈퍼 에스테르 A-100, 슈퍼 에스테르 A-115, 슈퍼 에스테르 A-125, 슈퍼 에스테르 T-125 (이상 모두 상품명, 특수 로진 에스테르, 아라카와 화학공업 (주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0163] 또한, 로진 에스테르로서, 에스테르 검 AAG, 에스테르 검 AAL, 에스테르 검 A, 에스테르 검 AAV, 에스테르 검 105, 에스테르 검 HS, 에스테르 검 AT, 에스테르 검 H, 에스테르 검 HP, 에스테르 검 HD, 펜셀 A, 펜셀 AD, 펜셀 AZ, 펜셀 C, 펜셀 D-125, 펜셀 D-135, 펜셀 D-160, 펜셀 KK (이상 모두 상품명, 로진 에스테르계 수지, 아라카와 화학공업 (주) 제조) 를 들 수 있다.

[0164] 또한, 그 밖의 로진으로는, 론디스 R, 론디스 K-25, 론디스 K-80, 론디스 K-18 (이상 모두 상품명, 로진 유도체, 아라카와 화학공업 (주) 제조) 파인크리스탈 KR-85, 파인크리스탈 KR-120, 파인크리스탈 KR-612, 파인크리스탈 KR-614, 파인크리스탈 KE-100, 파인크리스탈 KE-311, 파인크리스탈 KE-359, 파인크리스탈 KE-604, 파인크리스탈 30PX, 파인크리스탈 D-6011, 파인크리스탈 D-6154, 파인크리스탈 D-6240, 파인크리스탈 KM-1500, 파인크리스탈 KM-1550 (이상 모두 상품명, 초담색계 로진 유도체, 아라카와 화학공업 (주) 제조), 아라다임 R-140, 아라다임 R-95 (이상 모두 상품명, 중합 로진, 아라카와 화학공업 (주) 제조), 하이페일 CH (이상 모두 상품명, 수소화로진, 아라카와 화학공업 (주) 제조), 빔세트 101 (이상 모두 상품명, 로진아크릴레이트, 아라카와 화학공업 (주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0165] 로진 화합물의 산가는 150 ~ 400 KOHmg/g 이 바람직하고, 200 ~ 400 KOHmg/g 인 것이 보다 바람직하고, 280 ~ 400 KOHmg/g 인 것이 특히 바람직하다. 기재가 셀룰로오스아실레이트 필름인 경우, 로진 화합물의 산가를 이 범위로 제어함으로써 경화층의 투습도 저감 효과를 유지하면서 매우 양호한 밀착 효과가 얻어진다.

[0166] 산가가 상기 범위인 로진 화합물로는, 전출의 산 변성 로진을 들 수 있고, 특히 말레산이나 푸마르산을 딜스·알더 반응으로 부가한 로진 화합물이 본 발명에서는 바람직하게 사용된다.

[0167] 또한, 본 발명에 있어서 로진 화합물로는 산 변성 로진이 바람직하고, 산 변성한 후에 수소 첨가 처리를 한 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 수소 첨가 처리를 실시함으로써 로진 화합물의 잔존 이중 결합이 저투습층 내에서 산화되어 필름이 착색되는 것을 방지할 수 있다.

[0168] 로진 화합물의 연화점은 100 ~ 170 °C 가 바람직하다. 로진 화합물의 연화점이 100 °C 미만이면, 경화층이 부드러워져 블로킹성이 떨어지는 경향이 있고, 연화점이 170 °C 를 초과하면 용제에 대한 용해성이 열화하여, 경화층의 헤이즈가 상승하기 쉬워진다.

[0169] 본 발명에 있어서 로진 화합물의 연화점은, JIS K-2531 의 환구법에 의해 측정할 수 있다.

[0170] (B) 로진 화합물의 함유량은, 상기 저투습층 형성용의 경화성 조성물의 전체 고형분에 대하여 1 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하고, 상기 (A) 와 (B) 의 상승 효과에 의한 투습도 저감의 현저성의 관점에서, 10 ~ 40 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 30 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0171] [무기 층상 화합물]

[0172] 본 발명의 저투습층의 투습도를 더욱 저감시키기 위해서는, 상기 서술한 저투습층에 사용하는 것이 가능한 바인더 중에 무기 층상 화합물을 분산시키는 것도 바람직하다. 무기 층상 화합물은 친수성의 표면을 갖기 때문에, 유기화 처리하는 것이 바람직하다.

[0173] 무기 층상 화합물이란, 단위 결정층이 적층된 구조를 갖고, 층간에 용매를 배위 또는 흡수함으로써 팽윤 또는 벽개하는 성질을 나타내는 무기 화합물이다. 이와 같은 무기 화합물로는, 팽윤성의 함유 규산염, 예를 들어, 스�멕타이트군 점토 광물 (몬모틸로나이트, 사포나이트, 헥토라이트 등), 버미큘라이트군 점토 광물, 카올리나이트군 점토 광물, 필로규산염 (마이카 등) 등을 예시할 수 있다. 또한, 합성 무기 층상 화합물도 바람직하게 이용되며, 합성 무기 층상 화합물로는, 합성 스�멕타이트 (헥토라이트, 사포나이트, 스티븐사이트 등), 합성 마이카 등을 들 수 있고, 스�멕타이트, 몬모틸로나이트, 마이카가 바람직하고, 몬모틸로나이트, 마이카가 보다 바람직하다. 시판품으로서 사용할 수 있는 무기 층상 화합물로는, MEB-3 (코프 케미컬 (주) 제조 합성

마이카 수분산액), ME-100 (코프 케미컬 (주) 제조 합성 마이카), S1ME (코프 케미컬 (주) 제조 합성 마이카), SWN (코프 케미컬 (주) 제조 합성 스펙타이트), SWF (코프 케미컬 (주) 제조 합성 스펙타이트), 쿠니피아 F (쿠니미네 화학 공업 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 HV (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 FW (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 브라이트 11 (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 브라이트 23 (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 브라이트 25 (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 A (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트), 벤겔 2M (호준 (주) 제조 정제 벤토나이트) 등을 사용할 수 있다.

[0174] 또한, 이러한 무기 층상 화합물은, 이들 무기 층상 화합물에 유기화 처리를 실시한 것이 바람직하다.

[0175] 팽윤성 층상 무기 화합물은, 저투습성과 기재-저투습층 사이의 밀착성을 양립시키는 점에서, 미립자화 처리되어 있는 것이 바람직하다. 미립자화 처리된 팽윤성 층상 무기 화합물은, 통상적으로, 판상 또는 편평상이며, 평면 형상은 특별히 제한되지 않고, 무정형상 등이어도 된다. 미립자화 처리된 팽윤성 층상 무기 화합물의 평균 입자경 (평면 형상의 평균 입자경) 은, 예를 들어 0.1 ~ 10 μm 가 바람직하고, 0.1 ~ 8 μm 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 6 μm 가 특히 바람직하다.

[0176] [중합 개시제]

[0177] 본 발명의 저투습층 형성용 경화성 조성물에는, 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로는 광 중합 개시제가 바람직하다.

[0178] 광 중합 개시제로는, 아세토페논류, 벤조인류, 벤조페논류, 포스핀옥사이드류, 케탈류, 안트라퀴논류, 티오크산톤류, 아조 화합물, 과산화물류, 2,3-디알킬디온 화합물류, 디숄파이드 화합물류, 플루오로아민 화합물류, 방향족 술포늄류, 로핀 다이머류, 오늄염류, 보레이트염류, 활성 에스테르류, 활성 할로젠류, 무기 착물, 쿠마린류 등을 들 수 있다. 광 중합 개시제의 구체예, 및 바람직한 양태, 시판품 등은, 일본 공개특허공보 2009-098658호의 단락 [0133] ~ [0151] 에 기재되어 있으며, 본 발명에 있어서도 동일하게 바람직하게 사용할 수 있다.

[0179] 「최신 UV 경화 기술」 {(주) 기술 정보 협회} (1991년), p.159, 및 「자외선 경화 시스템」 카토 키요시 저 (평성 원년, 종합 기술 센터 발행), p.65 ~ 148 에도 다양한 예가 기재되어 있으며 본 발명에 유용하다.

[0180] 시판되는 광 개열형의 광 라디칼 중합 개시제로는, BASF 사 제조 (구 치바·스페셜티·케미컬즈 (주)) 제조의 「이르가큐어 651」, 「이르가큐어 184」, 「이르가큐어 819」, 「이르가큐어 907」, 「이르가큐어 1870」 (CGI-403/이르가큐어 184 = 7/3 혼합 개시제), 「이르가큐어 500」, 「이르가큐어 369」, 「이르가큐어 1173」, 「이르가큐어 2959」, 「이르가큐어 4265」, 「이르가큐어 4263」, 「이르가큐어 127」, "OXE01" 등; 닛폰 화학 (주) 제조의 「카야큐어 DETX-S」, 「카야큐어 BP-100」, 「카야큐어 BDMK」, 「카야큐어 CTX」, 「카야큐어 BMS」, 「카야큐어 2-EAQ」, 「카야큐어 ABQ」, 「카야큐어 CPTX」, 「카야큐어 EPD」, 「카야큐어 ITX」, 「카야큐어 QTX」, 「카야큐어 BTC」, 「카야큐어 MCA」 등; 사토머사 제조의 "Esacure (KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KTO46, KT37, KIP150, T2T)" 등, 및 그들의 조합을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0181] 본 발명의 저투습층 형성용 경화성 조성물 중의 광 중합 개시제의 함유량은, 상기 조성물에 포함되는 중합 가능한 화합물을 중합시키고, 또한 개시점이 지나치게 증가하지 않도록 설정한다는 이유에서, 조성물 중의 전체 고형분에 대하여, 0.5 ~ 8 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하다.

[0182] [자외선 흡수제]

[0183] 저투습층을 포함하는 본 발명의 광학 필름은, 편광판 또는 액정 표시 장치 부재에 사용되는데, 편광판 또는 액정 등의 열화 방지의 관점에서, 저투습층에 자외선 흡수제를 함유함으로써, 광학 필름에 자외선 흡수성을 부여할 수도 있다.

[0184] [용제]

[0185] 저투습층 형성용의 경화성 조성물은, 용제를 함유할 수 있다. 용제로는, 모노머의 용해성, 도공시의 건조성, 투광성 입자의 분산성 등을 고려하여, 각종 용제를 사용할 수 있다. 이러한 유기 용제로는, 예를 들어 디부틸에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 프로필렌옥사이드, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 1,3,5-트리옥산, 테트라하이드로푸란, 아니솔, 페넨톨, 탄산디메틸, 탄산메틸에틸, 탄산디에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산펜틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸,

프로피온산에틸, γ-부티로락톤, 2-메톡시아세트산메틸, 2-에톡시아세트산메틸, 2-에톡시아세트산에틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-메톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 1,2-디아세톡시아세톤, 아세틸아세톤, 디아세톤알코올, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸 등 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 시클로헥실알코올, 아세트산이소부틸, 메틸이소부틸케톤 (MIBK), 2-옥타논, 2-펜타논, 2-헥사논, 에틸렌글리콜에틸에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있고, 1 종 단독으로 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0186] 상기 용제 중, 탄산디메틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 메틸에틸케톤, 아세틸아세톤, 아세톤 중 적어도 1 종류를 사용하는 것이 바람직하고, 탄산디메틸, 아세트산메틸 중 어느 것을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 아세트산메틸을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0187] 저투습층 형성용의 경화성 조성물의 고형분의 농도는 20 ~ 80 질량% 의 범위가 되도록 용제를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ~ 75 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 40 ~ 70 질량% 이다.

[0188] (저투습층의 구성, 제조 방법)

[0189] 상기 저투습층은 1 층이어도 되고, 복수 층 형성해도 된다. 상기 저투습층의 적층 방법은 특별히 한정되지 않지만, 상기 저투습층을 기재 필름과의 공유연으로서 제조하는 것, 또는, 상기 저투습층을 상기 기재 필름 상에 도포로 형성하는 것이 바람직하고, 상기 저투습층을 상기 기재 필름 상에 도포로 형성하는 것이 보다 바람직하다.

[0190] (저투습층의 막두께)

[0191] 상기 저투습층의 막두께는 0.5 ~ 25 μm 인 것이 바람직하고, 1 ~ 20 μm 인 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 18 μm 인 것이 더욱 바람직하고, 3 ~ 17 μm 인 것이 특히 바람직하다.

[0192] (저투습층의 투습도)

[0193] 복합 필름의 기체 투과식으로부터 (예를 들어, 「포장 재료의 배리어성의 과학 (포장학 기초 강좌 5)」 p68 ~ 72 나카가와 츠토무 저 일본 포장 학회), 정상 상태의 광학 필름의 투습도를 J_f , 기재 필름의 투습도를 J_s , 광학 필름을 기재 필름과 저투습층으로 분리했을 때의 저투습층의 투습도를 J_b 로 했을 때에, 이하의 식이 성립된다.

[0194] $1/J_f = 1/J_s + 1/J_b \cdot \dots \cdot$ 식 (1)

[0195] 광학 필름의 투습도 J_f 와 기재 필름의 투습도 J_s 는 직접 측정할 수 있으며, 그것들의 측정치를 기초로, 저투습층의 투습도 J_b 를 계산으로 구할 수 있다.

[0196] 본 발명에 있어서, 저투습층의 투습도가 5.0 ~ 100 g/m²/day 인 것이 바람직하고, 10 ~ 100 g/m²/day 가 보다 바람직하고, 15 ~ 90 g/m²/day 가 보다 바람직하고, 20 ~ 80 g/m²/day 가 특히 바람직하다.

[0197] (저투습층의 단위 막두께 당 투습도)

[0198] 일반적으로 정상 상태에 있어서의 투습도는 막두께에 반비례하는 것이 알려져 있다. 따라서, 상기 막두께의 범위로 저투습층을 도달할 수 있는 투습도는 재료의 특성치인 단위 막두께 당 투습도로 정해지고, 그 값이 작을 수록 보다 저투습도에 도달할 수 있다. 한편, 상기 관계를 기초로 저투습층의 막두께 조정으로 투습도의 조정을 할 수 있는데, 단위 막두께 당 투습도가 지나치게 낮으면 광학 필름의 투습도의 제어가 어려워진다.

[0199] 양자를 고려하여, 저투습층의 막두께 10 μm 당 투습도는 5.0 ~ 100 g/m²/day 가 바람직하고, 10 ~ 100 g/m²/day 가 보다 바람직하고, 20 ~ 90 g/m²/day 가 보다 바람직하고, 30 ~ 80 g/m²/day 가 특히 바람직하다.

[0200] 투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다.

[0201] 또한, 저투습층의 막두께 10 μm 당 투습도는 기재 필름과 광학 필름의 투습도, 저투습층의 막두께로부터 이하와 같이 추측할 수 있다.

[0202] 저투습층의 막두께 10 μm 에 대한 투습도 C_b (10 μm) 는 상기에서 산출한 J_b 를 기초로 이하의 식으로 나타낼 수 있다.

- [0203] $C_b (10 \mu m) = J_b \times d_b / 10 [g/m^2/day] \dots \dots \dots$ 식 (2)
- [0204] 여기서, $d_b [\mu m]$ 는 저투습층의 막두께이며, 상기와 같이, 저투습층 적층 전후의 막두께 차로부터 구할 수 있다.
- [0205] 본 발명의 광학 필름의 저투습층은 투습도 하드 코트층 기능, 반사 방지 기능, 방오 기능 등을 함께 갖게 하는 것도 바람직하다.
- [0206] {기재 필름}
- [0207] [기재 필름의 재질]
- [0208] 기재 필름을 형성하는 재료로는, 광학 성능 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 등방성 등이 우수한 폴리머가 바람직하다. 본 발명에서 말하는 투명이란, 가시광의 투과율이 60 % 이상인 것을 나타내고, 바람직하게는 80 % 이상이며, 특히 바람직하게는 90 % 이상이다. 예를 들어, 폴리카보네이트계 폴리머, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 (메트)아크릴계 폴리머, 폴리스티렌이나 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체 (AS 수지) 등의 스티렌계 폴리머 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 에틸렌·프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀계 폴리머, 염화비닐계 폴리머, 나일론이나 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 폴리머, 이미드계 폴리머, 술폰계 폴리머, 폴리에테르술폰계 폴리머, 폴리에테르에테르케톤계 폴리머, 폴리페닐렌술폰과이드계 폴리머, 염화비닐리덴계 폴리머, 비닐부티랄계 폴리머, 알릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머, 에폭시계 폴리머, 또는 상기 폴리머를 혼합한 폴리머도 예로서 들 수 있다. 또한 본 발명의 고분자 필름은, 아크릴계, 우레탄계, 아크릴우레탄계, 에폭시계, 실리콘계 등의 자외선 경화형, 열 경화형의 수지의 경화층으로서 형성할 수도 있다.
- [0209] 또한, 기재 필름을 형성하는 재료로는, 종래 편광판의 투명 보호 필름으로서 이용되어 온, 트리아세틸셀룰로오스로 대표되는, 셀룰로오스계 폴리머 (특히 바람직하게는, 셀룰로오스아실레이트) 도 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 최근 편광판 보호 필름으로서 도입이 제안되어 있는 아크릴계 필름에도 바람직하게 사용할 수 있다. 이하에, 본 발명의 기재 필름의 예로서, 주로 셀룰로오스아실레이트와 (메트)아크릴계 폴리머에 대하여 상세한 것을 설명하지만, 그 기술적 사항은, 다른 고분자 필름에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다.
- [0210] [셀룰로오스아실레이트 치환도]
- [0211] 다음으로 상기 서술한 셀룰로오스를 원료로 제조되는 본 발명의 셀룰로오스아실레이트에 대하여 기재한다. 셀룰로오스아실레이트는 셀룰로오스의 수산기가 아실화된 것으로, 그 치환기는 아실기의 탄소 원자수가 2 인 아세틸기부터 탄소 원자수가 22 인 것까지 모두 사용할 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스아실레이트에 있어서, 셀룰로오스의 수산기에 대한 치환도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스의 수산기로 치환하는 아세트산 및/또는 탄소 원자수 3 ~ 22 의 지방산의 결합도를 측정하고, 계산에 의해 치환도를 얻을 수 있다. 측정 방법으로는, ASTM 의 D-817-91 에 준하여 실시할 수 있다.
- [0212] 셀룰로오스아실레이트에 있어서, 셀룰로오스의 수산기에 대한 치환도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 2.50 ~ 3.00 인 것이 바람직하다. 또한 치환도가 2.75 ~ 3.00 인 것이 바람직하고, 2.85 ~ 3.00 인 것이 보다 바람직하다.
- [0213] 셀룰로오스의 수산기로 치환하는 아세트산 및/또는 탄소 원자수 3 ~ 22 의 지방산 중, 탄소수 2 ~ 22 의 아실기로는, 지방족 기여도 되고 방향족 기여도 되며 특별히 한정되지 않고, 단일이어도 되고 2 종류 이상의 혼합물이어도 된다. 이들에 의해 아실화된 셀룰로오스에스테르로는, 예를 들어 셀룰로오스의 알킬카르보닐에스테르, 알케닐카르보닐에스테르 혹은 방향족 카르보닐에스테르, 방향족 알킬카르보닐에스테르 등이고, 각각 추가로 치환된 기를 가지고 있어도 된다. 바람직한 아실기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 헵타노일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일기, 헥사데카노일기, 옥타데카노일기, iso-부타노일기, t-부타노일기, 시클로헥산카르보닐기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 도데카노일기, 옥타데카노일기, t-부타노일기, 올레오일기, 벤조일기, 나프틸카르보닐기, 신나모일기 등이 바람직하고, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기가 보다 바람직하다.
- [0214] < 셀룰로오스아실레이트계 기재 필름 >
- [0215] [셀룰로오스아실레이트의 중합도]

- [0216] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 셀룰로오스아실레이트의 중합도는, 점도 평균 중합도로 180 ~ 700 이고, 셀룰로오스아세테이트에 있어서는, 180 ~ 550 이 보다 바람직하고, 180 ~ 400 이 더욱 바람직하고, 180 ~ 350 이 특히 바람직하다.
- [0217] 상기 기재 필름은, (메트)아크릴계 중합체인 것도 바람직하고, 주사슬에 락톤 고리 구조, 무수 글루타르산 고리 구조, 및 글루타르이미드 고리 구조 중 어느 적어도 1 종을 갖는 (메트)아크릴계 중합체인 것이 보다 바람직하다.
- [0218] 또한, (메트)아크릴계 중합체는, 메타크릴계 중합체와 아크릴계 중합체의 양방을 포함하는 개념이다. 또한, (메트)아크릴계 중합체에는, 아크릴레이트/메타크릴레이트의 유도체, 특히 아크릴레이트에스테르/메타크릴레이트에스테르의 (공) 중합체도 포함된다.
- [0219] ((메트)아크릴계 중합체)
- [0220] 상기 (메트)아크릴계 중합체의 반복 구조 단위는, 특별히 한정되지 않는다. 상기 (메트)아크릴계 중합체는, 반복 구조 단위로서 (메트)아크릴산에스테르 단량체 유래의 반복 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0221] 상기 (메트)아크릴계 중합체는, 반복 구조 단위로서, 추가로, 수산기 함유 단량체, 불포화 카르복실산 및 하기 일반식 (201) 로 나타내는 단량체에서 선택되는 적어도 1 종을 중합하여 구축되는 반복 구조 단위를 포함하고 있어도 된다.
- [0222] 일반식 (201)
- [0223] $CH_2=C(X)R^{201}$
- [0224] (식 중, R^{201} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 아릴기, -CN 기, $-CO-R^{202}$ 기, 또는 $-O-CO-R^{203}$ 기를 나타내고, R^{202} 및 R^{203} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 유기 잔기를 나타낸다.)
- [0225] 상기 (메트)아크릴산에스테르로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산t-부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산벤질 등의 아크릴산에스테르 ; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산벤질 등의 메타크릴산에스테르 ; 등을 들 수 있고, 이들은 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 특히, 내열성, 투명성이 우수한 점에서, 메타크릴산메틸이 바람직하다.
- [0226] 상기 (메트)아크릴산에스테르를 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중의 그 함유 비율은, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시키는 데에 있어서, 바람직하게는 10 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 40 ~ 100 질량%, 특히 바람직하게는 50 ~ 100 질량% 이다.
- [0227] 상기 수산기 함유 단량체로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, α -하이드록시메틸스티렌, α -하이드록시에틸스티렌, 2-(하이드록시에틸)아크릴산메틸 등의 2-(하이드록시알킬)아크릴산에스테르 ; 2-(하이드록시에틸)아크릴산 등의 2-(하이드록시알킬)아크릴산 ; 등을 들 수 있고, 이들은 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0228] 상기 수산기 함유 단량체를 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중의 그 함유 비율은, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시키는 데에 있어서, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.
- [0229] 상기 불포화 카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -치환 아크릴산, α -치환 메타크릴산 등을 들 수 있고, 이들은 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 특히, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시키는 점에서, 아크릴산, 메타크릴산이 바람직하다.
- [0230] 상기 불포화 카르복실산을 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중의 그 함유 비율은, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시키는 데에 있어서, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.
- [0231] 상기 일반식 (201) 로 나타내는 단량체로는, 예를 들어, 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, 아크릴로니트릴,

메틸비닐케톤, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산비닐 등을 들 수 있고, 이들은 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 특히, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시키는 점에서, 스티렌, α-메틸스티렌이 바람직하다.

[0232] 상기 일반식 (201) 로 나타내는 단량체를 사용하는 경우, 중합 공정에 제공하는 단량체 성분 중의 그 함유 비율은, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시키는 데에 있어서, 바람직하게는 0 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.

[0233] [주사슬에 고리 구조를 갖는 (메트)아크릴계 중합체]

[0234] (메트)아크릴계 중합체 중에서도 주사슬에 고리 구조를 갖는 것이 바람직하다. 주사슬에 고리 구조를 도입함으로써, 주사슬의 강직성을 높이고, 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0235] 본 발명에서는 주사슬에 고리 구조를 갖는 (메트)아크릴계 중합체 중에서도 주사슬에 락톤 고리 구조를 함유하는 중합체, 주사슬에 무수 글루타르산 고리 구조를 갖는 중합체, 주사슬에 글루타르이미드 고리 구조를 갖는 중합체 중 어느 것이 바람직하다. 그 중에서도 주사슬에 락톤 고리 구조를 함유하는 중합체인 것이 보다 바람직하다.

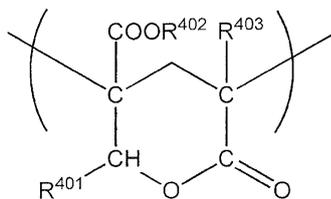
[0236] 이하의 이들 주사슬에 고리 구조를 갖는 중합체에 대하여 순서대로 설명한다.

[0237] (주사슬에 락톤 고리 구조를 갖는 (메트)아크릴계 중합체)

[0238] 주사슬에 락톤 고리 구조를 갖는 (메트)아크릴계 중합체 (이후 락톤 고리 함유 중합체라고도 칭한다) 는, 주사슬에 락톤 고리를 갖는 (메트)아크릴계 중합체이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 하기 일반식 (401) 로 나타내는 락톤 고리 구조를 갖는다.

[0239] 일반식 (401) :

[0240] [화학식 11]



[0241] 일반식 (401) 중, R⁴⁰¹, R⁴⁰² 및 R⁴⁰³ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 유기 잔기를 나타내고, 유기 잔기는 산소 원자를 함유하고 있어도 된다. 여기서, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 유기 잔기로는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기 등이 바람직하다.

[0243] 락톤 고리 함유 중합체의 구조 중에 있어서의 상기 일반식 (401) 로 나타내는 락톤 고리 구조의 함유 비율은, 바람직하게는 5 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 70 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 60 질량%, 특히 바람직하게는 10 ~ 50 질량% 이다. 락톤 고리 구조의 함유 비율을 5 질량% 이상으로 함으로써, 얻어진 중합체의 내열성, 및 표면 경도가 향상되는 경향이 있고, 락톤 고리 구조의 함유 비율을 90 질량% 이하로 함으로써, 얻어진 중합체의 성형 가공성이 향상되는 경향이 있다.

[0244] 락톤 고리 함유 중합체의 제조 방법에 대해서는, 특별히 한정은 되지 않지만, 바람직하게는, 중합 공정에 의해 분자 사슬 중에 수산기와 에스테르기를 갖는 중합체 (p) 를 얻은 후에, 얻어진 중합체 (p) 를 가열 처리함으로써 락톤 고리 구조를 중합체에 도입하는 락톤 고리화 축합 공정을 실시하는 것에 의해 얻어진다.

[0245] 락톤 고리 함유 중합체의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 ~ 2,000,000, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 1,000,000, 더욱 바람직하게는 10,000 ~ 500,000, 특히 바람직하게는 50,000 ~ 500,000 이다.

[0246] 락톤 고리 함유 중합체는, 다이내믹 TG 측정에 있어서의 150 ~ 300 ℃ 의 범위 내에서의 질량 감소율이, 바람직하게는 1 % 이하, 보다 바람직하게는 0.5 % 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 % 이하인 것이 바람직하다. 다이내믹 TG 의 측정 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 2002-138106호에 기재된 방법을 사용할 수 있다.

[0247] 락톤 고리 함유 중합체는, 고리화 축합 반응률이 높기 때문에, 성형품의 제조 과정에서 탈알코올 반응이 적어, 그 알코올을 원인으로 한 성형 후의 성형품 중에 기포나 은조 (실버 스트리크) 가 발생한다는 결점을 회피할 수

있다. 또한, 높은 고리화 축합 반응물에 의해, 락톤 고리 구조가 중합체에 충분히 도입되기 때문에, 얻어진 락톤 고리 함유 중합체는 높은 내열성을 갖는다.

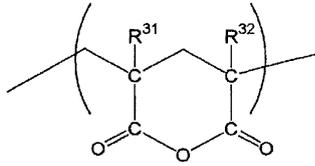
- [0248] 락톤 고리 함유 중합체는, 농도 15 질량% 의 클로로포름 용액으로 한 경우, 그 착색도 (YI) 가, 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하, 특히 바람직하게는 1 이하이다. 착색도 (YI) 가 6 이하이면, 착색에 의해 투명성이 손상되는 등의 문제가 잘 발생하지 않기 때문에, 본 발명에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0249] 락톤 고리 함유 중합체는, 열 질량 분석 (TG) 에 있어서의 5 % 질량 감소 온도가, 바람직하게는 330 °C 이상, 보다 바람직하게는 350 °C 이상, 더욱 바람직하게는 360 °C 이상이다. 열 질량 분석 (TG) 에 있어서의 5 % 질량 감소 온도는, 열 안정성의 지표로, 이것을 330 °C 이상으로 함으로써, 충분한 열 안정성이 발휘되기 쉬운 경향이 있다. 열 질량 분석은, 상기 다이내믹 TG 의 측정의 장치를 사용할 수 있다.
- [0250] 락톤 고리 함유 중합체는, 유리 전이 온도 (Tg) 가 바람직하게는 115 °C 이상, 보다 바람직하게는 125 °C 이상, 더욱 바람직하게는 130 °C 이상, 특히 바람직하게는 135 °C 이상, 가장 바람직하게는 140 °C 이상이다.
- [0251] 락톤 고리 함유 중합체는, 거기에 포함되는 잔존 휘발분의 총량이, 바람직하게는 5,000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 2,000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1,500 ppm 이하, 특히 바람직하게는 1,000 ppm 이하이다. 잔존 휘발분의 총량이 5,000 ppm 이하이면, 성형시의 변질 등에 의해 착색되거나 발포하거나 실버 스트리크 등의 성형 불량에 잘 일어나지 않기 때문에 바람직하다.
- [0252] 락톤 고리 함유 중합체는, 사출 성형에 의해 얻어지는 성형품에 대한 ASTM-D-1003 에 준거한 방법으로 측정된 전체 광선 투과율이, 바람직하게는 85 % 이상, 보다 바람직하게는 88 % 이상, 더욱 바람직하게는 90 % 이상이다. 전체 광선 투과율은 투명성의 지표로, 이것을 85 % 이상으로 하면, 투명성이 향상되는 경향이 있다.
- [0253] 용제를 사용한 중합 형태의 경우, 중합 용제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용제 ; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제 ; 테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용제 ; 등을 들 수 있고, 이들의 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0254] 또한, 본 발명의 제조 방법의 제 1 양태에서는, (메트)아크릴계 수지를 유기 용매에 용해시켜 용액 유연을 실시하여 형성하기 때문에, (메트)아크릴계 수지의 합성시에 있어서의 유기 용매는, 용융 제막을 실시하는 경우보다 한정되지 않고, 비점이 높은 유기 용매를 이용하여 합성해도 된다.
- [0255] 중합 반응시에는, 필요에 따라, 중합 개시제를 첨가해도 된다. 중합 개시제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시소프로필카보네이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물 ; 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물 ; 등을 들 수 있고, 이들은 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 중합 개시제의 사용량은, 사용하는 단량체의 조합이나 반응 조건 등에 따라 적절히 설정하면 되고, 특별히 한정되지 않는다.
- [0256] 중합 개시제의 양의 조절에 의해, 중합체의 중량 평균 분자량을 조절할 수 있다.
- [0257] 중합을 실시할 때에는, 반응액의 겔화를 억제하기 위해서, 중합 반응 혼합물 중의 생성된 중합체의 농도가 50 질량% 이하가 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 중합 반응 혼합물 중의 생성된 중합체의 농도가 50 질량% 를 초과하는 경우에는, 중합 용제를 중합 반응 혼합물에 적절히 첨가하여 50 질량% 이하가 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 중합 반응 혼합물 중의 생성된 중합체의 농도는, 보다 바람직하게는 45 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다.
- [0258] 중합 용제를 중합 반응 혼합물에 적절히 첨가하는 형태로는, 특별히 한정되지 않고, 연속적으로 중합 용제를 첨가해도 되고, 간헐적으로 중합 용제를 첨가해도 된다. 이와 같이 중합 반응 혼합물 중의 생성된 중합체의 농도를 제어함으로써, 반응액의 겔화를 보다 충분히 억제할 수 있다. 첨가하는 중합 용제로는, 중합 반응의 초기 주입시에 사용한 용제와 동일한 종류의 용제여도 되고, 상이한 종류의 용제여도 되지만, 중합 반응의 초기 주입시에 사용한 용제와 동일한 종류의 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 첨가하는 중합 용제는, 1 종만의 용제여도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제여도 된다.
- [0259] (주사슬에 무수 클루타르산 고리 구조를 갖는 중합체)

[0260] 주사슬에 무수 글루타르산 고리 구조를 갖는 중합체란, 글루타르산 무수물 단위를 갖는 중합체이다.

[0261] 글루타르산 무수물 단위를 갖는 중합체는, 하기 일반식 (101) 로 나타내는 글루타르산 무수물 단위 (이하, 글루타르산 무수물 단위라고 한다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0262] 일반식 (101) :

[0263] [화학식 12]



[0264] 일반식 (101) 중, R^{31} , R^{32} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 유기 잔기를 나타낸다. 또한, 유기 잔기는 산소 원자를 포함하고 있어도 된다. R^{31} , R^{32} 는, 특히 바람직하게는, 동일 또는 상이한, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.

[0266] 글루타르산 무수물 단위를 갖는 중합체는, 글루타르산 무수물 단위를 함유하는 (메트)아크릴계 중합체인 것이 바람직하다. (메트)아크릴계 중합체로는, 내열성의 점에서 120 °C 이상의 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0267] (메트)아크릴계 중합체에 대한 글루타르산 무수물 단위의 함유량으로는, 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 45 질량% 이다. 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상으로 함으로써, 내열성 향상의 효과를 얻을 수 있고, 나아가 내후성 향상의 효과를 얻을 수도 있다.

[0268] 또한, 상기의 (메트)아크릴계 공중합체는, 추가로 불포화 카르복실산알킬에스테르에 기초하는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 불포화 카르복실산알킬에스테르에 기초하는 반복 단위로서, 예를 들어, 하기 일반식 (102) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0269] 일반식 (102) : $-\text{[CH}_2\text{-C(R}^{41}\text{)(COOR}^{42}\text{)]}-$

[0270] 일반식 (102) 중, R^{41} 은 수소 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R^{42} 는 탄소수 1 ~ 6 의 지방족 혹은 지환식 탄화수소기, 또는 1 개 이상 탄소수 이하의 수의 수산기 혹은 할로젠으로 치환된 탄소수 1 ~ 6 의 지방족 혹은 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

[0271] 일반식 (102) 로 나타내는 반복 단위에 대응하는 단량체는 하기 일반식 (103) 으로 나타낸다.

[0272] 일반식 (103) : $\text{CH}_2=\text{C(R}^{41}\text{)(COOR}^{42}\text{)}$

[0273] 이와 같은 단량체의 바람직한 구체예로는, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산n-프로필, (메트)아크릴산n-부틸, (메트)아크릴산t-부틸, (메트)아크릴산n-헥실, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산클로로메틸, (메트)아크릴산2-클로로에틸, (메트)아크릴산2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산3-하이드록시프로필, (메트)아크릴산2,3,4,5,6-펜타하이드록시헥실 및 (메트)아크릴산2,3,4,5-테트라하이드록시펜틸 등을 들 수 있고, 그 중에서도 메타크릴산메틸이 가장 바람직하게 사용된다. 이들은 그 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0274] 상기의 (메트)아크릴계 중합체에 대한 불포화 카르복실산알킬에스테르 단위의 함유량은, 50 ~ 95 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 ~ 90 질량% 이다. 글루타르산 무수물 단위와 불포화 카르복실산알킬에스테르계 단위를 갖는 (메트)아크릴계 중합체는, 예를 들어, 불포화 카르복실산알킬에스테르계 단위와 불포화 카르복실산 단위를 갖는 공중합체를 중합 고리화시킴으로써 얻을 수 있다.

[0275] 불포화 카르복실산 단위로는, 예를 들어, 하기 일반식 (104) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0276] 일반식 (104) : $-\text{[CH}_2\text{-C(R}^{51}\text{)(COOH)]}-$

[0277] 여기서 R⁵¹ 은 수소 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.

[0278] 불포화 카르복실산 단위를 유도하는 단량체의 바람직한 구체예로는, 일반식 (104) 로 나타내는 반복 단위에 대응하는 단량체인 하기 일반식 (105) 로 나타내는 화합물, 그리고 말레산, 및 나아가 무수 말레산의 가수 분해물 등을 들 수 있는데, 열 안정성이 우수한 점에서 아크릴산, 메타크릴산이 바람직하고, 보다 바람직하게는 메타크릴산이다.

[0279] 일반식 (105) : CH₂=C(R⁵¹)(COOH)

[0280] 이들은 그 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기와 같이, 글루타르산 무수물 단위와 불포화 카르복실산알킬에스테르계 단위를 갖는 아크릴계 열가소성 공중합체는, 예를 들어 불포화 카르복실산알킬에스테르계 단위와 불포화 카르복실산 단위를 갖는 공중합체를 중합 고리화시킴으로써 얻을 수 있는 것이기 때문에, 그 구성 단위 중에 불포화 카르복실산 단위를 남겨 가지고 있어도 된다.

[0281] 상기의 (메트)아크릴계 중합체에 대한 불포화 카르복실산 단위의 함유량으로는 10 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 10 질량% 이하로 함으로써, 무색 투명성, 체류 안정성의 저하를 방지할 수 있다.

[0282] 또한, 상기 (메트)아크릴계 중합체에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위로, 방향 고리를 포함하지 않는 그 밖의 비닐계 단량체 단위를 가지고 있어도 된다. 방향 고리를 포함하지 않는 그 밖의 비닐계 단량체 단위의 구체예로는, 대응하는 단량체로 말하면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등의 시안화비닐계 단량체 ; 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 등을 들 수 있다. 이들은 그 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0283] 상기의 (메트)아크릴계 중합체에 대한, 방향 고리를 포함하지 않는 그 밖의 비닐계 단량체 단위의 함유량으로는, 35 질량% 이하가 바람직하다.

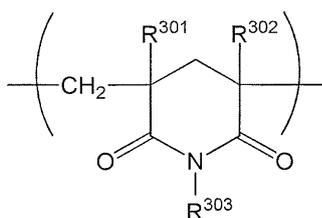
[0284] 또한, 방향 고리를 포함하는 비닐계 단량체 단위 (N-페닐말레이미드, 메타크릴산페닐아미노에틸, p-글리시딜스티렌, p-아미노스티렌, 2-스티릴-옥사졸린 등) 에 대해서는, 내찰상성, 내후성을 저하시키는 경향이 있기 때문에, 상기의 (메트)아크릴계 중합체에 대한 함유량으로는 1 질량% 이하로 제어하는 것이 바람직하다.

[0285] (주사슬에 글루타르이미드 고리 구조를 갖는 (메트)아크릴계 중합체)

[0286] 주사슬에 글루타르이미드 고리 구조를 갖는 (메트)아크릴계 중합체 (이후 글루타르이미드계 수지라고도 칭한다) 는, 주사슬에 글루타르이미드 고리 구조를 가짐으로써 광학 특성이나 내열성 등의 점에서 바람직한 특성 밸런스를 발현할 수 있다. 상기 주사슬에 글루타르이미드 고리 구조를 갖는 (메트)아크릴계 중합체는, 적어도 하기 일반식 (301) :

[0287] 일반식 (301)

[0288] [화학식 13]



[0289]

[0290] 로 나타내는 글루타르이미드 단위 (단, 식 중, R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³ 은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 ~ 12 개의 비치환의 또는 치환의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기이다) 를 20 질량% 이상 갖는 글루타르이미드 수지를 함유하는 것이 바람직하다.

- [0291] 본 발명에 사용되는 글루타르이미드계 수지를 구성하는 바람직한 글루타르이미드 단위로는, R^{301} , R^{302} 가 수소 또는 메틸기이고, R^{303} 이 메틸기 또는 시클로헥실기이다. 그 글루타르이미드 단위는, 단일의 종류여도 되고, R^{301} , R^{302} , R^{303} 이 상이한 복수의 종류를 포함하고 있어도 된다.
- [0292] 본 발명에 사용되는, 글루타르이미드계 수지를 구성하는 바람직한 제 2 구성 단위로는, 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르로 이루어지는 단위이다. 바람직한 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르 구성 단위로는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸 등을 들 수 있다. 또한, 다른 바람직한 이미드화 가능한 단위로서, N-메틸메타크릴아미드나, N-에틸메타크릴아미드와 같은, N-알킬메타크릴아미드를 들 수 있다. 이들 제 2 구성 단위는 단독의 종류여도 되고, 복수의 종류를 포함하고 있어도 된다.
- [0293] 글루타르이미드계 수지의, 일반식 (301) 로 나타내는 글루타르이미드 단위의 함유량은, 글루타르이미드계 수지의 총 반복 단위를 기준으로 하여 20 질량% 이상이다. 글루타르이미드 단위의 바람직한 함유량은, 20 질량% 내지 95 질량% 이고, 보다 바람직하게는 50 ~ 90 질량%, 더욱 바람직하게는 60 ~ 80 질량% 이다. 글루타르이미드 단위가 이 범위보다 작은 경우, 얻어지는 필름의 내열성이 부족하거나 투명성이 손상되는 경우가 있다. 또한, 이 범위를 초과하면 불필요하게 내열성이 높아져 잘 필름화하지 않게 되는 것 외에, 얻어지는 필름의 기계적 강도는 극단적으로 물러지고, 또한, 투명성이 손상되는 경우가 있다.
- [0294] 글루타르이미드계 수지는, 필요에 따라, 추가로, 제 3 구성 단위가 공중합되어 있어도 상관없다. 바람직한 제 3 구성 단위의 예로는, 스티렌, 치환 스티렌, α -메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체, 부틸아크릴레이트 등의 아크릴계 단량체, 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 니트릴계 단량체, 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 말레이미드계 단량체를 공중합하여 이루어지는 구성 단위를 사용할 수 있다. 이들은 글루타르이미드계 수지 중에, 그 글루타르이미드 단위와 이미드화 가능한 단위와 직접 공중합되어 있어도 되고, 또한, 그 글루타르이미드 단위와 이미드화 가능한 단위를 갖는 수지에 대하여 그래프트 공중합되어 있어도 상관없다. 제 3 성분은, 이것을 첨가하는 경우에는, 글루타르이미드계 수지 중의 함유율은, 글루타르이미드계 수지 중의 총반복 단위를 기준으로 하여 5 몰% 이상, 30 몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0295] 글루타르이미드계 수지는, 미국 특허 3284425호, 미국 특허 4246374호, 일본 공개특허공보 평2-153904호 등에 기재되어 있으며, 이미드화 가능한 단위를 갖는 수지로서 메타크릴산메틸에스테르 등을 주원료로 하여 얻어지는 수지를 이용하고, 그 이미드화 가능한 단위를 갖는 수지를 암모니아 또는 치환 아민을 이용하여 이미드화함으로써 얻을 수 있다. 글루타르이미드계 수지를 얻을 때에, 반응 부생성물로서 아크릴산이나 메타크릴산, 혹은 그 무수물로 구성되는 단위가 글루타르이미드계 수지 중에 도입되는 경우가 있다. 이와 같은 구성 단위, 특히 산무수물의 존재는, 얻어지는 본 발명 필름의 전체 광선 투과율이나 헤이즈를 저하시키기 때문에, 바람직하지 않다. 아크릴산이나 메타크릴산 함량으로서, 수지 1 g 당 0.5 밀리 당량 이하, 바람직하게는 0.3 밀리 당량 이하, 보다 바람직하게는 0.1 밀리 당량 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 일본 공개특허공보 평 02-153904호에 나타내는 바와 같이, 주로 N-메틸아크릴아미드와 메타크릴산메틸에스테르로 이루어지는 수지를 이용하여 이미드화함으로써, 글루타르이미드계 수지를 얻는 것도 가능하다.
- [0296] 또한, 글루타르이미드계 수지는 1×10^4 내지 5×10^5 의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0297] <자외선 흡수제>
- [0298] 상기 기재 필름에 바람직하게 사용되는 자외선 흡수제에 대하여 설명한다. 상기 기재 필름을 포함하는 본 발명의 광학 필름은, 편광판 또는 액정 표시용 부재 등에 사용되지만, 편광판 또는 액정 등의 열화 방지의 관점에서, 자외선 흡수제가 바람직하게 사용된다. 자외선 흡수제로는, 파장 370 nm 이하의 자외선의 흡수능이 우수하고, 또한 양호한 액정 표시성의 관점에서, 파장 400 nm 이상의 가시광의 흡수가 적은 것이 바람직하게 사용된다. 자외선 흡수제는 1 종만 이용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2001-72782호나 일본 공표특허공보 2002-543265호에 기재된 자외선 흡수제를 들 수 있다. 자외선 흡수제의 구체예로는, 예를 들어 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0299] 그 중에서도, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-(3',4',5',6'-테트라하이드로프탈이미드메틸)-5'-메틸페닐)벤조트

리아졸, 2,2-메틸렌비스(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀), 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논, 비스(2-메톡시-4-하이드록시-5-벤조일페닐메탄), (2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로르벤조트리아졸, (2(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-아밀페닐)-5-클로르벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-이소시아누레이트 등을 들 수 있다. 특히 (2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로르벤조트리아졸, (2(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-아밀페닐)-5-클로르벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 가 바람직하다. 또한 예를 들어, N,N'-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]히드라진 등의 히드라진계의 금속 불활성제나 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 가공 안정제를 병용해도 된다.

[0300] 자외선 흡수제는, 자외선 흡수능을 갖는 구성 단위로서 수지에 도입할 수도 있다. 예를 들어, 중합성기를 도입한 벤조트리아졸 유도체, 트리아진 유도체 또는 벤조페논 유도체이다. 도입하는 중합성기는, 수지가 갖는 구성 단위에 따라, 적절히 선택할 수 있다.

[0301] 단량체의 구체예는, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시)에틸페닐-2H-벤조트리아졸 (오오즈카 화학 제조, 상품명 RUVA-93), 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시)페닐-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-메타크릴로일옥시)페닐-2H-벤조트리아졸이다.

[0302] (그 밖의 첨가제)

[0303] 상기 기재 필름에는, 매트제, 리타레이션 발현제, 가소제, 자외선 흡수제, 열화 방지제, 박리제, 적외선 흡수제, 과장 분산 조정제 등의 첨가제를 첨가할 수 있으며, 그것들은 고체여도 되고 유상물이어도 된다. 즉, 그 용점이나 비점에 있어서 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 20 °C 이하와 20 °C 이상의 자외선 흡수 재료의 혼합이나, 동일하게 가소제의 혼합 등이며, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-151901호 등에 기재되어 있다. 나아가 또한, 적외 흡수 염료로는 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-194522호에 기재되어 있다. 또한 그 첨가하는 시기는 도포 제작 공정에 있어서 어디에서 첨가해도 되지만, 도포 조제 공정의 마지막 조제 공정에 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 추가하여 실시해도 된다. 나아가 또한, 각 소재의 첨가량은 기능이 발현하는 한에 있어서 특별히 한정되지 않는다. 또한, 광학 필름이 다층으로부터 형성되는 경우, 각층의 첨가물의 종류나 첨가량이 상이해도 된다. 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-151902호 등에 기재되어 있는데, 이들은 종래부터 알려져 있는 기술이다. 이들의 상세한 것은, 발명 협회 공개 기보 (공기번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 에서 16 페이지 ~ 22 페이지에 상세하게 기재되어 있는 소재가 바람직하게 사용된다.

[0304] 또한 상기 기재 필름에는, 고무상 입자를 함유해도 된다. 예를 들어, 연질 아크릴계 수지, 아크릴 고무, 및 고무-아크릴계 그래프트형 코어 쉘 폴리머 등 아크릴 입자, 또는 스티렌-엘라스토머 공중합체를 들 수 있다. 또한 일본 특허공보 소60-17406, 일본 특허공보 평3-39095호 등에 기재된, 내충격성, 내удар력 백화성이 개선되는 첨가제도 바람직하게 사용된다.

[0305] 상기 기재 필름에 있어서는, 이들 첨가제를 첨가하는 경우, 첨가제의 총량은, 기재 필름에 대하여 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0306] 이들 첨가제에 의해, 필름의 취성이 개량되고, 필름의 내질 시험 (180 도 절곡시의 균열 평가 등) 이 대폭 개선된다.

[0307] 또한, 낮은 헤이즈를 달성하기 위해서는, 상기 첨가물의 굴절률은 기재 폴리머와 대략 동일한 굴절률을 가지는 것이 바람직하며, 굴절률차는 0.5 이하가 바람직하고, 0.3 이하가 보다 바람직하다.

- [0308] <기재 필름의 특성>
- [0309] (기재 필름의 두께)
- [0310] 상기 기재 필름의 막두께는 5 ~ 100 μm 가 바람직하고, 10 ~ 80 μm 가 보다 바람직하고, 15 ~ 70 μm 가 특히 바람직하고, 20 ~ 60 μm 가 보다 특히 바람직하다. 막두께를 상기의 범위로 제어함으로써 저투습층을 적층한 후에 액정 표시 장치가 놓여지는 환경, 즉 온습도 변화에 수반하는 패널의 불균일을 작게 할 수 있다.
- [0311] (기재 필름의 투습도)
- [0312] 상기 기재 필름의 투습도는 JIS Z-0208 을 기초로, 40 $^{\circ}\text{C}$, 상대 습도 90 % 의 조건에 있어서 측정된다.
- [0313] 상기 기재 필름의 투습도는 300 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하인 것이 바람직하고, 250 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, 200 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 150 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하인 것이 특히 바람직하다. 기재 필름의 투습도를 상기 범위로 제어함으로써, 저투습층을 적층한 광학 필름 (본 발명의 광학 필름) 을 탑재한 액정 표시 장치의 상온, 고습 및 고온 고습 환경 경시 후의, 액정 셀의 휨이나, 광 누출을 억제할 수 있다.
- [0314] (기재 필름의 단위 막두께 당 투습도)
- [0315] 저투습층의 (단위 막두께 당 투습도) 에서 설명한 바와 같이, 기재 10 μm 에 투습도는 이하의 식으로 부여된다.
- [0316] $C_s (10 \mu\text{m}) = J_s \times d_s / 10 [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ (여기서, $d_s [\mu\text{m}]$ 는 기재 필름의 막두께이고, J_s 는 기재 필름의 투습도이다)
- [0317] 기재 필름의 막두께가 10 μm 에 대한 투습도는 50 ~ 2000 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 가 바람직하고, 80 ~ 1500 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 가 보다 바람직하고, 100 ~ 1000 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 가 보다 바람직하고, 150 ~ 800 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 가 특히 바람직하다. (투습도는 JIS Z-0208 의 수법으로, 40 $^{\circ}\text{C}$, 상대 습도 90 % 에서 24 시간 경과 후의 값이다)
- [0318] 또한, 기재 필름과 저투습층의 막두께가 10 μm 인 투습도 $C_b (10 \mu\text{m})/C_s (10 \mu\text{m})$ 는, 1.5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 2 ~ 20 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 10 인 것이 특히 바람직하다.
- [0319] 하한치 이상에서 충분한 저투습 효과가 얻어지고, 상한치 이하에서 켄을 억제할 수 있다.
- [0320] (기재 필름의 산소 투과 계수)
- [0321] 투습도를 저감시키기 위해서는, 필름 중의 물의 확산을 억제하는 것이 바람직하고, 즉 필름의 자유 체적을 낮추는 것이 바람직하다. 일반적으로 필름의 자유 체적은 필름의 산소 투과 계수와 상관한다.
- [0322] 상기 기재 필름의 산소 투과 계수는, 100 $\text{cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 이하가 바람직하고, 30 $\text{cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 이하가 보다 바람직하다.
- [0323] (기재 필름의 평형 함수율)
- [0324] 상기 기재 필름의 함수율 (평형 함수율) 은, 편광판의 보호 필름으로서 사용할 때, 폴리비닐알코올 등의 수용성 열가소성과의 접착성을 저해하지 않기 위해서, 막두께의 여하에 관계없이, 25 $^{\circ}\text{C}$, 상대 습도 80 % 에 있어서의 함수율이 0 ~ 4 질량% 인 것이 바람직하다. 0 ~ 2.5 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0 ~ 1.5 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 평형 함수율이 4 질량% 이하이면, 리타레이션의 습도 변화에 의한 의존성이 지나치게 커지지 않고, 액정 표시 장치의 상온, 고습 및 고온 고습 환경 경시 후의 광 누출을 억제하는 점에서도 바람직하다.
- [0325] 함수율의 측정법은, 필름 시료 7 $\text{mm} \times 35 \text{mm}$ 를 수분 측정기, 시료 건조 장치 "CA-03" 및 "VA-05" {모두 미츠비시 화학 (주) 제조} 로 칼피셔법으로 측정하였다. 수분량 (g) 을 시료 질량 (g) 으로 나누어 산출할 수 있다.
- [0326] (기재 필름의 치수 변화)
- [0327] 상기 기재 필름의 치수 안정성은, 60 $^{\circ}\text{C}$, 상대 습도 90 % 의 조건하에 24 시간 정지 (靜置) 한 경우 (고습) 의 치수 변화율, 및 80 $^{\circ}\text{C}$, DRY 환경 (상대 습도 5 % 이하) 의 조건하에 24 시간 정지한 경우 (고온) 의 치수 변화율이, 모두 0.5 % 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.3 % 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.15 % 이하이다.

- [0328] <기재 필름의 제조 방법>
- [0329] 상기 기재 필름의 제조 방법은, 열가소성 수지 및 용매를 포함하는 고분자 용액을 지지체 상에 유연하여 고분자 막 (상기 기재 필름) 을 형성하는 공정, 혹은, 열가소성 수지를 용융 제막하여 기재 필름을 형성하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 기재 필름은, 상기 열가소성 수지 및 용매를 포함하는 고분자 용액을 지지체 상에 유연하여 제막되어 이루어지는 것, 혹은, 열가소성 수지를 용융 제막되어 이루어지는 것이 바람직하고, 열가소성 수지를 용융 제막되어 이루어지는 것이 보다 바람직하다.
- [0330] (표면 처리)
- [0331] 기재 필름은, 경우에 따라 표면 처리를 실시함으로써, 기재 필름과 저투습층이나 그 이외의 층 (예를 들어, 편광자, 하도층 및 백층) 의 접착의 향상을 달성할 수 있다. 예를 들어 글로우 방전 처리, 자외선 조사 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 산 또는 알칼리 처리를 사용할 수 있다. 여기서 말하는 글로우 방전 처리란, $10^{-3} \sim 20$ Torr 의 저압 가스하에서 일어나는 저온 플라즈마여도 되고, 나아가 또한 대기압하에서의 플라즈마 처리도 바람직하다. 플라즈마 여기성 기체란 상기와 같은 조건에 있어서 플라즈마 여기되는 기체를 말하며, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논, 질소, 이산화탄소, 테트라플루오로메탄과 같은 프레온류 및 그들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들에 대해서는, 상세한 것이 발명 협회 공개 기보 (공기 번호 2001-1745, 2001년 3월 15일 발행, 발명 협회) 에서 30 페이지 ~ 32 페이지에 상세하게 기재되어 있으며, 본 발명에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0332] {기능층}
- [0333] 또한 본 발명의 광학 필름은 상기 저투습층을 갖는데, 추가로 적어도 일방의 표면에, 기능층을 적층해도 된다. 이 기능층의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 하드 코트층, 반사 방지층 (저굴절률층, 중굴절률층, 고굴절률층 등 굴절률을 조정할 층), 방현층, 대전 방지층, 자외선 흡수층 등을 들 수 있다.
- [0334] 상기 기능층은 1 층이어도 되고, 복수 층 형성해도 된다. 상기 기능층의 적층 방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [0335] 기능층은 기재 필름의 저투습층을 형성한 면에 적층해도 된다. 이 경우, 기능층이 저투습층과 접하고 있어도 되고 접하고 있지 않아도 된다. 또한, 저투습층을 적층하고 있지 않은 면에 적층해도 된다. 복수의 기능층을 적층하는 경우 1 개의 기능층을 저투습층 상에 적층하고, 다른 1 개의 기능층을 저투습층이 적층되어 있지 않은 면에 적층할 수도 있다. 그 중에서도 저투습층을 적층 후의 본 발명의 광학 필름 상에, 추가로 다른 기능층을 도포하여 형성하는 것이 바람직하다.
- [0336] {광학 필름의 특성}
- [0337] (광학 필름의 막두께)
- [0338] 본 발명의 광학 필름의 막두께 (기재 필름에 저투습층을 적층한 후의 총 막두께) 는, $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 가 바람직하고, $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $15 \sim 75 \mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다.
- [0339] [광학 필름의 층 구성]
- [0340] 본 발명의 광학 필름은, 기재 필름의 일방의 면 상에 저투습층을 갖고, 편광판 보호 필름이고 또한, 액정 표시 장치의 표면 필름인 것이 바람직하다. 본 발명의 광학 필름이 표면 필름인 경우, 하드 코트층이 적층되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우의 바람직한 층 구성을 이하에 나타낸다.
- [0341] 기재 필름/저투습층/하드 코트층
- [0342] 기재 필름/하드 코트층/저투습층
- [0343] 저투습층/기재 필름/하드 코트층
- [0344] 기재 필름/저투습층/하드 코트층/반사 방지층
- [0345] 기재 필름/하드 코트층/저투습층/반사 방지층
- [0346] 저투습층/기재 필름/하드 코트층/반사 방지층
- [0347] 기재 필름/저투습층/하드 코트층/반사 방지층/방오층

- [0348] [하드 코트층]
- [0349] 본 발명의 광학 필름에는, 기능층으로서 하드 코트층을 형성하는 것도 바람직하다.
- [0350] 본 발명에 있어서, 하드 코트층이란, 그 층을 형성함으로써 투명 지지체의 연필 경도가 상승하는 층을 말한다. 실용적으로는, 하드 코트층 적층 후의 연필 경도 (JIS K-5400) 는 H 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2H 이상이고, 가장 바람직하게는 3H 이상이다.
- [0351] 하드 코트층의 두께는 0.4 ~ 35 μm 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 30 μm 이고, 가장 바람직하게는 1.5 ~ 20 μm 이다.
- [0352] 본 발명에 있어서 하드 코트층은 1 층이어도 되고 복수여도 상관없다. 하드 코트층이 복수층인 경우, 모든 하드 코트층의 막두께의 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0353] 본 발명의 광학 필름의 하드 코트층의 표면은 평탄해도 되고 요철이 있어도 상관없다. 또한, 필요에 따라, 표면 요철이나 내부 산란 부여를 위해서 하드 코트층에 투광성 입자를 함유시킬 수도 있다.
- [0354] [하드 코트층 형성 재료물]
- [0355] 본 발명에 있어서, 하드 코트층은, 불포화 이중 결합을 갖는 화합물, 중합 개시제, 필요에 따라, 투광성 입자, 함불소 또는 실리콘계 화합물, 용제를 함유하는 조성물을, 지지체 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 도포·건조·경화시킴으로써 형성할 수 있다. 이하 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0356] [불포화 이중 결합을 갖는 화합물]
- [0357] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물에는 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 함유할 수 있다. 불포화 이중 결합을 갖는 화합물은 바인더로서 기능할 수 있으며, 중합성 불포화기를 2 개 이상 갖는 다관능 모노머인 것이 바람직하다. 그 중합성 불포화기를 2 개 이상 갖는 다관능 모노머는, 경화제로서 기능할 수 있고, 도막의 강도나 내찰상성을 향상시키는 것이 가능해진다. 중합성 불포화기는 3 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 이들 모노머는, 1 또는 2 관능의 모노머와 3 관능 이상의 모노머를 병용하여 사용할 수도 있다.
- [0358] 불포화 이중 결합을 갖는 화합물로는, (메트)아크릴로일기, 비닐기, 스티릴기, 알릴기 등의 중합성 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도, (메트)아크릴로일기 및 $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ 가 바람직하다. 특히 바람직하게는 하기의 1 분자 내에 3 개 이상의 (메트)아크릴로일기를 함유하는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0359] 중합성의 불포화 결합을 갖는 화합물의 구체예로는, 알킬렌글리콜의 (메트)아크릴산디에스테르류, 폴리옥시알킬렌글리콜의 (메트)아크릴산디에스테르류, 다가 알코올의 (메트)아크릴산디에스테르류, 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴산디에스테르류, 에폭시(메트)아크릴레이트류, 우레탄(메트)아크릴레이트류, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.
- [0360] 그 중에서도, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 에스테르류가 바람직하다. 예를 들어, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 인산트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 1,2,3-시클로hexan테트라메타크릴레이트, 폴리우레탄폴리아크릴레이트, 폴리에스테르폴리아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0361] (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물류는 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있으며, 신나카 무라 화학공업 (주) 사 제조 NK 에스테르 A-TMMT, 닛폰 화약 (주) 제조 KAYARAD DPHA 등을 들 수 있다. 다관능 모노머에 대해서는, 일본 공개특허공보 2009-98658호의 단락 [0114] ~ [0122] 에 기재되어 있으며, 본 발명에 있어서도 동일하다.
- [0362] 불포화 이중 결합을 갖는 화합물로는, 수소 결합성의 치환기를 갖는 화합물인 것이, 지지체와의 밀착성, 낮은 굴, 후술하는 함불소 또는 실리콘계 화합물의 고정성의 점에서 바람직하다. 수소 결합성의 치환기란, 질소, 산소, 황, 할로젠 등의 전기 음성도가 큰 원자와 수소 결합이 공유 결합으로 결합된 치환기를 가리키며, 구체적

으로는 OH-, SH-, -NH-, CHO-, CHN- 등을 들 수 있고, 우레탄(메트)아크릴레이트류나 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류가 바람직하다. 시판되고 있는 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 아크릴레이트를 사용할 수도 있으며, 신나카무라 화학공업 (주) 사 제조 NK 올리고 U4HA, 동 NK 에스테르 A-TMM-3, 닛폰 화약 (주) 제조 KAYARAD PET-30 등을 들 수 있다.

[0363] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물 중의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 함유량은, 충분한 중합률을 주어 경도 등을 부여하기 위해서, 하드 코트층 형성용 조성물 중의 무기 성분을 제외한 전체 고형분에 대하여, 50 질량% 이상이 바람직하고, 60 ~ 99 질량% 가 보다 바람직하고, 70 ~ 99 질량% 가 더욱 바람직하고, 80 ~ 99 질량% 가 특히 바람직하다.

[0364] 본 발명에서는 하드 코트층 형성용 조성물에 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 화합물을 사용함으로써, 하드 코트층에 저투습성을 부여할 수 있다. 하드 코트층을 높이기 위해서, 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소와 불포화 이중 결합기를 2 이상 갖는 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0365] 하드 코트층 형성용 조성물이 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물을 함유하는 경우, 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물은 하드 코트층 형성용 조성물 중의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 중, 1 ~ 90 질량% 가 바람직하고, 2 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하다.

[0366] 하드 코트층 형성용 조성물이 분자 내에 고리형 지방족 탄화수소와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물을 함유하는 경우, 추가로 5 관능 이상의 (메트)아크릴레이트를 함유하는 것이 바람직하다.

[0367] 하드 코트층 형성용 조성물이 추가로, 5 관능 이상의 (메트)아크릴레이트를 함유하는 경우, 5 관능 이상의 (메트)아크릴레이트는, 하드 코트층 형성용 조성물 중의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 중, 1 ~ 70 질량% 가 바람직하고, 2 ~ 60 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 50 질량% 가 특히 바람직하다.

[0368] [투광성 입자]

[0369] 본 발명의 하드 코트층에 투광성 입자를 함유시킴으로써, 하드 코트층 표면에 요철 형상을 부여하거나, 내부 헤이즈를 부여할 수도 있다.

[0370] 하드 코트층에 사용할 수 있는 투광성 입자로는, 폴리메틸메타크릴레이트 입자 (굴절률 1.49), 가교 폴리(아크릴-스티렌) 공중합체 입자 (굴절률 1.54), 멜라민 수지 입자 (굴절률 1.57), 폴리카보네이트 입자 (굴절률 1.57), 폴리스티렌 입자 (굴절률 1.60), 가교 폴리스티렌 입자 (굴절률 1.61), 폴리염화비닐 입자 (굴절률 1.60), 벤조구아나민-멜라민포름알데하이드 입자 (굴절률 1.68), 실리카 입자 (굴절률 1.46), 알루미나 입자 (굴절률 1.63), 지르코니아 입자, 티타니아 입자, 또는 중공이나 세공을 갖는 입자 등을 들 수 있다.

[0371] 그 중에서도 가교 폴리((메트)아크릴레이트) 입자, 가교 폴리(아크릴-스티렌) 입자가 바람직하게 이용되며, 이들 입자 중에서 선택된 각 투광성 입자의 굴절률에 맞추어 바인더의 굴절률을 조정함으로써, 본 발명의 광학 필름의 하드 코트층에 바람직한 표면 요철, 표면 헤이즈, 내부 헤이즈, 전체 헤이즈를 달성할 수 있다.

[0372] 바인더 (투광성 수지) 의 굴절률은 1.45 ~ 1.70 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.48 ~ 1.65 이다.

[0373] 또한, 투광성 입자와 하드 코트층의 바인더의 굴절률의 차 (「투광성 입자의 굴절률」 - 「그 투광성 입자를 제외한 하드 코트층의 굴절률」) 는, 절대치로서 바람직하게는 0.05 미만이고, 보다 바람직하게는 0.001 ~ 0.030, 더욱 바람직하게는 0.001 ~ 0.020 이다. 하드 코트층 중의 투광성 입자와 바인더의 굴절률의 차를 0.05 미만으로 하면, 투광성 입자에 의한 광의 굴절 각도가 작아져, 산란 광이 광각까지 확산되지 않고, 광학 이방성층의 투과광의 편광을 해소하는 등의 악화 작용이 없어 바람직하다.

[0374] 상기의 입자와 바인더의 굴절률차를 실현하기 위해서는, 투광성 입자의 굴절률을 조절해도 되고, 바인더의 굴절률을 조절해도 된다.

[0375] 바람직한 제 1 양태로는, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 주성분으로 한 바인더 (경화 후의 굴절률이 1.50 ~ 1.53) 와 아크릴 함률 50 ~ 100 질량 퍼센트인 가교 폴리(메트)아크릴레이트/스티렌 중합체로 이루어지는 투광성 입자를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 저굴절률인 아크릴 성분과 고굴절률인 스티렌 성분의 조성비를 조절함으로써, 투광성 입자와 바인더의 굴절률차를 0.05 미만으로 하는 것이 용이하다. 아크릴 성분과 스티렌 성분의 비율은 질량비로 50/50 ~ 100/0 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60/40 ~ 100/0

이고, 가장 바람직하게는 65/35 ~ 90/10 이다. 가교 폴리(메트)아크릴레이트/스티렌 중합체로 이루어지는 투광성 입자의 굴절률로는, 1.49 ~ 1.55 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.50 ~ 1.54 이고, 가장 바람직하게는 1.51 ~ 1.53 이다.

[0376] 바람직한 제 2 양태로는, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 주성분으로 한 바인더에 대하여, 1 ~ 100 nm 의 평균 입자 사이즈의 무기 미립자를 병용함으로써, 모노머와 무기 미립자로 이루어지는 바인더의 굴절률을 조절하고, 기존의 투광성 입자와의 굴절률차를 조절하는 것이다. 무기 입자로는, 규소, 지르코늄, 티탄, 알루미늄, 인듐, 아연, 주석, 안티몬 중에서 선택되는 적어도 1 개의 금속의 산화물, 구체예로는, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, In₂O₃, ZnO, SnO₂, Sb₂O₃, ITO 등을 들 수 있다. 바람직하게는, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ 등을 들 수 있다. 이들 무기 입자는, 모노머의 총량에 대하여 1 ~ 90 질량% 의 범위로 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 5 ~ 65 질량% 이다.

[0377] 여기서, 그 투광성 입자를 제외한 하드 코트층의 굴절률은, 아베 굴절계로 직접 측정하거나, 분광 반사 스펙트럼이나 분광 엘립소메트리를 측정하는 등을 하여 정량 평가할 수 있다. 상기 투광성 입자의 굴절률은, 굴절률이 상이한 2 종류의 용매의 혼합 비를 변화시켜 굴절률을 변화시킨 용매 중에 투광성 입자를 등량 분산하여 탁도를 측정하고, 탁도가 극소가 되었을 때의 용매의 굴절률을 아베 굴절계로 측정함으로써 측정된다.

[0378] 투광성 입자의 평균 입경은 1.0 ~ 12 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.0 ~ 12 μm, 더욱 바람직하게는 4.0 ~ 10.0 μm, 가장 바람직하게는 4.5 ~ 8 μm 이다. 굴절률차 및 입자 사이즈를 상기 범위로 설정함으로써, 광의 산란 각도 분포가 광각에까지 확산되지 않고, 디스플레이의 문자 깨짐, 콘트라스트 저하가 잘 일어나지 않는다. 첨가하는 층의 막두께를 두껍게 할 필요가 없고, 결이나 비용 상승과 같은 문제가 잘 발생하지 않는 점에서, 12 μm 이하가 바람직하다. 또한 상기 범위 내로 하는 것은, 도공시의 도포량을 억제할 수 있어, 건조가 빠르고, 건조 불균일 등의 면상 결함이 잘 발생하지 않는 점에서도 바람직하다.

[0379] 투광성 입자의 평균 입경의 측정 방법은, 입자의 평균 입경을 측정하는 측정 방법이면, 임의의 측정 방법을 적용할 수 있지만, 바람직하게는 투과형 전자 현미경 (배율 50 만 ~ 200 만 배) 으로 입자의 관찰을 실시하여, 입자 100 개를 관찰고, 그 평균치로써 평균 입자경으로 할 수 있다.

[0380] 투광성 입자의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 진구상 입자 외에, 이형 입자 (예를 들어, 비진구상 입자) 와 같은 형상이 상이한 투광성 입자를 병용하여 사용해도 된다. 특히 비진구상 입자의 단축을 하드 코트층의 법선 방향에 나열하면, 진구 입자에 비하여, 입자경이 작은 것을 사용할 수 있게 된다.

[0381] 상기 투광성 입자는, 하드 코트층 전체 고형분 중에 0.1 ~ 40 질량% 함유되도록 배합되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 ~ 30 질량%, 더욱 바람직하게는 1 ~ 20 질량% 이다. 투광성 입자의 배합비를 상기 범위로 함으로써 내부 헤이즈를 바람직한 범위로 제어할 수 있다.

[0382] 또한, 투광성 입자의 도포량은 바람직하게는 10 ~ 2500 mg/m², 보다 바람직하게는 30 ~ 2000 mg/m², 더욱 바람직하게는 100 ~ 1500 mg/m² 이다.

[0383] <투광성 입자 조제, 분급법>

[0384] 투광성 입자의 제조법은, 현탁 중합법, 유화 중합법, 소프 프리 유화 중합법, 분산 중합법, 시드 중합법 등을 들 수 있으며, 어느 방법으로 제조되어도 된다. 이들 제조법은, 예를 들어 「고분자 합성의 실험법」 (오즈 타카유키, 키노시타 마사요시 공저, 화학 동인사) 130 페이지 및 146 페이지 내지 147 페이지의 기재, 「합성 고분자」 1 권, p.246 ~ 290, 동 3 권, p.1 ~ 108 등에 기재된 방법, 및 일본 특허 제2543503호 명세서, 동 제3508304호 명세서, 동 제2746275호 명세서, 동 제3521560호 명세서, 동 제3580320호 명세서, 일본 공개특허공보 평10-1561호, 일본 공개특허공보 평7-2908호, 일본 공개특허공보 평5-297506호, 일본 공개특허공보 2002-145919호 등에 기재된 방법을 참고로 할 수 있다.

[0385] 투광성 입자의 입도 분포는 헤이즈치와 확산성의 제어, 도포 면상의 균질성으로부터 단분산성 입자가 바람직하다. 입자경의 균일함을 나타내는 CV 치는 15 % 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 13 % 이하, 더욱 바람직하게는 10 % 이하이다. 또한 평균 입자경보다 20 % 이상 입자경이 큰 입자를 조대 입자라고 규정할 경우, 이 조대 입자의 비율은 전체 입자수의 1 % 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 % 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.01 % 이하이다. 이와 같은 입도 분포를 가지는 입자는, 조제 또는 합성 반응 후에, 분급하는 것도 유력한 수단이며, 분급의 횟수를 높이는 것이나 그 정도를 강하게 함으로써, 바람직한 분포의 입자를 얻을 수 있다.

- [0386] 분급에는 풍력 분급법, 원심 분급법, 침강 분급법, 여과 분급법, 정전 분급법 등의 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0387] [광 중합 개시제]
- [0388] 하드 코트층 형성용 조성물에는 광 중합 개시제를 함유시키는 것이 바람직하다. 저투습층에서 설명한 광 중합 개시제를 하드 코트층 형성용 조성물에서도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0389] 하드 코트층 형성용 조성물 중의 광 중합 개시제의 함유량은, 하드 코트층 형성용 조성물에 포함되는 중합 가능한 화합물을 중합시키는 데에 충분히 많고, 또한 개시점이 지나치게 증가하지 않도록 충분히 적은 양으로 설정한다는 이유에서, 하드 코트층 형성용 조성물 중의 전체 고형분에 대하여, 0.5 ~ 8 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0390] [자외선 흡수제]
- [0391] 본 발명의 광학 필름은, 편광판 또는 액정 표시 장치 부재에 사용되는데, 편광판 또는 액정 등의 열화 방지의 관점에서, UV 경화를 저해하지 않는 범위로 하드 코트층에 자외선 흡수제를 함유함으로써, 광학 필름에 자외선 흡수성을 부여할 수도 있다.
- [0392] [용제]
- [0393] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은, 용제를 함유할 수 있다. 용제로는, 모노머의 용해성, 투광성 입자의 분산성, 도공시의 건조성 등을 고려하여, 각종 용제를 사용할 수 있다. 이러한 유기 용제로는, 예를 들어 디부틸에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 프로필렌옥사이드, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 1,3,5-트리옥산, 테트라하이드로푸란, 아니솔, 페넨톨, 탄산디메틸, 탄산메틸에틸, 탄산디에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산펜틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티로락톤, 2-메톡시아세트산메틸, 2-에톡시아세트산메틸, 2-에톡시아세트산에틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-메톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 1,2-디아세톡시아세톤, 아세틸아세톤, 디아세톤알코올, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸 등 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 시클로헥실알코올, 아세트산이소부틸, 메틸이소부틸케톤 (MIBK), 2-옥타논, 2-펜타논, 2-헥사논, 에틸렌글리콜 에틸에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있고, 1 종 단독으로 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0394] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물의 고형분의 농도는 20 ~ 80 질량% 의 범위가 되도록 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ~ 75 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 40 ~ 70 질량% 이다.
- [0395] [반사 방지층]
- [0396] 상기와 같이 하드 코트층 상에 반사 방지층을 적층하는 것도 본 발명의 바람직한 양태의 하나이다. 본 발명에서는 공지된 반사 방지층을 바람직하게 사용할 수 있는, 그 중에서도 UV 경화형의 반사 방지층이 바람직하다.
- [0397] 반사 방지층은 1 층 구성의 막두께 $\lambda / 4$ 의 저반사율층이어도 되고 다층 구성이어도 되지만, 1 층 구성의 막두께 $\lambda / 4$ 의 저반사율층이 특히 바람직하다. 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 저굴절 재료에 관하여, 이하에 설명하지만 본 발명은 이하에 한정되는 것은 아니다.
- [0398] [저굴절률층의 재료]
- [0399] 이하에 저굴절률층의 재료에 대하여 설명한다.
- [0400] [무기 미립자]
- [0401] 저굴절률화, 내찰상성 개량의 관점에서, 저굴절률층에 무기 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 그 무기 미립자는, 평균 입자 사이즈가 5 ~ 120 nm 이면 특별히 제한은 없지만, 저굴절률화의 관점에서는, 무기의 저굴절률 입자가 바람직하다.
- [0402] 무기 미립자로는, 저굴절률인 점에서 불화마그네슘이나 실리카의 미립자를 들 수 있다. 특히, 굴절률, 분산 안정성, 비용의 점에서 실리카 미립자가 바람직하다. 이들 무기 입자의 사이즈 (1 차 입경) 는 5 ~ 120 nm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 nm, 20 ~ 100 nm, 가장 바람직하게는 30 ~ 90 nm 이다.

- [0403] 무기 미립자의 입경이 지나치게 작으면, 내찰상성의 개량 효과가 적어지고, 지나치게 크면 저굴절률층 표면에 미세한 요철이 발생하여, 흑색의 뭉침과 같은 외관, 적분 반사율이 악화된다. 또한, 후술하는 중공 실리카 미립자를 사용한 경우에는 입경이 지나치게 작으면, 공강부의 비율이 줄어들어 굴절률의 충분한 저하를 기대할 수 없다. 무기 미립자는, 결정질이어도 되고, 아모르프스 중 어느 것이어도 되며, 또한 단분산 입자여도 되고, 소정의 입경을 만족하는 것이면 응집 입자여도 상관없다. 형상은 구경이 가장 바람직하지만, 부정형이어도 된다.
- [0404] 무기 미립자의 도포량은 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $5 \text{ mg/m}^2 \sim 80 \text{ mg/m}^2$, 더욱 바람직하게는 $10 \text{ mg/m}^2 \sim 60 \text{ mg/m}^2$ 이다. 지나치게 적으면, 충분한 저굴절률화를 기대할 수 없거나, 내찰상성의 개량 효과가 줄어들고, 지나치게 많으면, 저굴절률층 표면에 미세한 요철이 발생하여, 흑색의 뭉침 등의 외관이나 적분 반사율이 악화된다.
- [0405] (다공질 또는 중공의 미립자)
- [0406] 저굴절률화를 도모하는 데에는, 다공질 또는 중공 구조의 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 중공 구조의 실리카 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 입자의 공극률은, 바람직하게는 10 ~ 80 %, 더욱 바람직하게는 20 ~ 60 %, 가장 바람직하게는 30 ~ 60 % 이다. 중공 미립자의 공극률을 상기 서술한 범위로 하는 것이, 저굴절률화와 입자의 내구성 유지의 관점에서 바람직하다.
- [0407] 다공질 또는 중공 입자가 실리카인 경우에는, 미립자의 굴절률은 1.10 ~ 1.40 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.15 ~ 1.35, 가장 바람직하게는 1.15 ~ 1.30 이다. 여기서의 굴절률은 입자 전체로서 굴절률을 나타내고, 실리카 입자를 형성하고 있는 외각의 실리카만의 굴절률을 나타내는 것은 아니다.
- [0408] 또한, 중공 실리카는 입자 평균 입자 사이즈가 상이한 것을 2 종 이상 병용하여 사용할 수 있다. 여기서, 중공 실리카의 평균 입경은 전자 현미경 사진으로부터 구할 수 있다.
- [0409] 본 발명에 있어서 중공 실리카의 비표면적은 $20 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$, 가장 바람직하게는 $40 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 표면적을 질소를 이용하여 BET 법으로 구할 수 있다.
- [0410] 본 발명에 있어서는, 중공 실리카와 병용하여 공강이 없는 실리카 입자를 사용할 수 있다. 공강이 없는 실리카의 바람직한 입자 사이즈는 30 nm 이상 150 nm 이하, 더욱 바람직하게는 35 nm 이상 100 nm 이하, 가장 바람직하게는 40 nm 이상 80 nm 이하이다.
- [0411] [무기 미립자의 표면 처리 방법]
- [0412] 또한, 본 발명에 있어서는 무기 미립자는 통상적인 방법에 의해 실란 커플링제 등에 의해 표면 처리하여 사용할 수 있다.
- [0413] 특히, 저굴절률층 형성용 바인더에 대한 분산성을 개량하기 위해서, 무기 미립자의 표면은 오르가노실란 화합물의 가수 분해물 및/또는 그 부분 축합물에 의해 처리가 되어 있는 것이 바람직하고, 처리시에, 산 촉매 및 금속 킬레이트 화합물 중 어느 것, 혹은 양자가 사용되는 것이 더욱 바람직하다. 무기 미립자의 표면의 처리 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 2008-242314호의 단락 번호 [0046] ~ [0076] 에 기재되어 있으며, 그 문헌에 기재된 오르가노실란 화합물, 실록산 화합물, 표면 처리의 용매, 표면 처리의 촉매, 금속 킬레이트 화합물 등은 본 발명에 있어서도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0414] 저굴절률층에는, (b2) 중합성 불포화기를 갖는 함불소 또는 비함불소 모노머를 사용할 수 있다. 비함불소 모노머에 대해서는, 하드 코트층에서 사용할 수 있다고 설명한 불포화 이중 결합을 갖는 화합물도 사용하는 것이 바람직하다. 함불소의 모노머로는, 하기 일반식 (1) 로 나타내고, 불소를 35 질량% 이상 함유하고, 모든 가교간 분자량의 계산치가 500 보다 작은 함불소 다관능 모노머 (d) 를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0415] 일반식 (1) : $\text{Rf}_2 \{-(\text{L})_m-\text{Y}\}_n$ (일반식 (1) 중, Rf_2 는 적어도 탄소 원자 및 불소 원자를 포함하는 n 개의기를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타낸다. L 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타내고, m 은 0 또는 1 을 나타낸다. Y 는 중합성 불포화기를 나타낸다.)
- [0416] Rf_2 는 산소 원자 및 수소 원자의 적어도 어느 것을 포함해도 된다. 또한, Rf_2 는 사슬형 (직사슬 또는 분기) 또는 고리형이다.
- [0417] Y 는, 불포화 결합을 형성하는 2 개의 탄소 원자를 포함하는 기인 것이 바람직하고, 라디칼 중합성의 기인 것이

보다 바람직하고, (메트)아크릴로일기, 알릴기, α -플루오로아크릴로일기, 및 $-C(O)OCH=CH_2$ 에서 선택되는 것이 특히 바람직하다. 이들 중에서도, 중합성의 관점에서, 보다 바람직한 것은, 라디칼 중합성을 갖는 (메트)아크릴로일기, 알릴기, α -플루오로아크릴로일기, 및 $C(O)OCH=CH_2$ 이다.

[0418] L 은 2 개의 연결기를 나타내고, 상세하게는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기, -O-, -S-, -N(R)-, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기와 -O-, -S- 또는 N(R)- 을 조합하여 얻어지는 기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기와 -O-, -S- 또는 N(R)- 를 조합하여 얻어지는 기를 나타낸다. R 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다. L 이 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타내는 경우, L 로 나타내는 알킬렌기 및 아릴렌기는 할로겐 원자로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 불소 원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0419] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 구체예는, 일본 공개특허공보 2010-152311호 [0121] ~ [0163] 단락에 기재되어 있다.

[0420] [광학 이방성층]

[0421] 본 발명의 광학 필름에 광학 이방성층을 형성할 수도 있다. 광학 이방성층으로는, 일정한 위상차를 갖는 막이 면 내 균일하게 형성된 광학 이방성층이어도 되고, 지상축의 방향이나 위상차의 크기가 서로 상이하고, 위상차 영역이 규칙적으로 면 내에 배치된 패턴을 형성한 광학 이방성층이어도 된다.

[0422] 상기와 같이 본 발명의 광학 필름은 액정 표시 장치의 하드 코트층이 적층된 표면 필름인 것이 바람직하다. 본 발명의 광학 필름이 하드 코트층과 광학 이방성층의 양방을 갖는 경우, 광학 이방성층은 기재 필름을 개재하여 하드 코트층이 적층되어 있지 않은 면에 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0423] 본 발명의 광학 필름이 이와 같은 양태를 갖는 경우, 저투습층은, 기재 필름에 대해서는 하드 코트층과 동일한 측에 적층되어 있어도 되고, 하드 코트층과 반대측에 형성되어 있어도 되고, 기재 필름의 양면에 적층되어 있어도 된다.

[0424] 저투습층이 기재 필름에 대하여 하드 코트층과 동일한 측에 적층되어 있는 경우의 바람직한 층 구성은, 상기의 하드 코트층을 적층하는 경우의 바람직한 층 구성을 사용할 수 있다.

[0425] 한편, 저투습층이 기재 필름에 대하여 하드 코트층과 광학 이방성층과 동일한 측에 적층되어 있는 경우, 저투습층은 기재 필름과 광학 이방성층 사이에 적층되어 있어도 되고, 기재 필름, 광학 이방성층, 저투습층의 순서로 적층되어 있어도 된다.

[0426] 광학 이방성층은 각종 용도에 맞추어 재료 및 제조 조건을 선택할 수 있는데, 본 발명에서는 중합성 액정성 화합물을 사용한 광학 이방성층이 바람직하다. 그 경우, 광학 이방성층과 기재 필름 사이에 광학 이방성층과 접하여 배향막이 형성되어 있는 것도 바람직한 양태이다.

[0427] 면 내 균일하게 형성된 광학 이방성층을 갖는 바람직한 예로서, 광학 이방성층이 $\lambda / 4$ 막인 양태를 들 수 있고, 특히 액티브 방식의 3D 액정 표시 장치의 부재로서 유용하다. $\lambda / 4$ 막의 광학 이방성층과 하드 코트층이, 기재 필름을 개재하여 반대의 면에 적층된 양태로서 일본 공개특허공보 2012-098721호, 일본 공개특허공보 2012-127982호에 기재되어 있으며, 본 발명의 광학 필름에서, 이와 같은 양태를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0428] 한편, 패턴을 형성한 광학 이방성층의 바람직한 예로는, 패턴형의 $\lambda / 4$ 막을 들 수 있고, 일본 특허 4825934호, 일본 특허 4887463호에 기재된 양태를, 본 발명의 광학 필름에서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0429] 또한, WO 2010/090429호에 기재된 광 배향막과 패턴 노광을 조합한 양태도 본 발명의 광학 필름에서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0430] [편광판]

[0431] 본 발명의 편광판은, 편광자와, 그 편광자의 보호 필름으로서 본 발명의 광학 필름을 적어도 1 장 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0432] 본 발명의 광학 필름은, 편광판용 보호 필름으로서 사용할 수 있다. 편광판용 보호 필름으로서 사용하는 경우, 편광판의 제작 방법은 특별히 한정되지 않고, 일반적인 방법으로 제작할 수 있다. 얻어진 광학 필름을 알칼리 처리하고, 폴리비닐알코올 필름을 요오드 용액 중에 침지 연신하여 제작한 편광자의 양면에 완전 비누화 폴리비닐알코올 수용액을 이용하여 접합(貼合) 하는 방법이 있다. 알칼리 처리 대신에 일본 공개특허공보 평6-94915호, 일본 공개특허공보 평6-118232호에 기재되어 있는 것과 같은 접착 용이 가공을 실시해도 된다.

또한 상기와 같은 표면 처리를 실시해도 된다. 광학 필름의 편광자와의 접합면은 저투습층 적층한 면이어도 되고, 저투습층을 적층하고 있지 않은 면이어도 상관없다.

- [0433] 보호 필름 처리면과 편광자를 접합하는 데에 사용되는 접착제로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄 등의 폴리비닐알코올계 접착제나, 부틸아크릴레이트 등의 비닐계 라텍스 등을 들 수 있다.
- [0434] 편광판은 편광자 및 그 양면을 보호하는 보호 필름으로 구성되어 있고, 또한 그 편광판의 일방의 면에 프로텍트 필름을, 반대면에 세퍼레이트 필름을 접합하여 구성된다. 프로텍트 필름 및 세퍼레이트 필름은 편광판 출하시, 제품 검사시 등에 있어서 편광판을 보호할 목적으로 사용된다. 이 경우, 프로텍트 필름은, 편광판의 표면을 보호할 목적으로 접합되고, 편광판을 액정판에 접합하는 면의 반대면측에 사용된다. 또한, 세퍼레이트 필름은 액정판에 접합하는 접착층을 커버할 목적으로 이용되며, 편광판을 액정판에 접합하는 면측에 사용된다.
- [0435] [액정 표시 장치]
- [0436] 본 발명의 액정 표시 장치는, 액정 셀과, 그 액정 셀의 적어도 일방에 배치된 본 발명의 편광판을 포함하고, 상기 편광판 중에 포함되는 본 발명의 광학 필름이 최표층이 되도록 배치된 것을 특징으로 한다.
- [0437] (일반적인 액정 표시 장치의 구성)
- [0438] 액정 표시 장치는, 2 장의 전극 기관 사이에 액정을 담지하여 이루어지는 액정 셀, 그 양측에 배치된 2 장의 편광판, 및 필요에 따라 그 액정 셀과 그 편광판 사이에 적어도 1 장의 광학 보상 필름을 배치한 구성을 가지고 있다.
- [0439] 액정 셀의 액정층은, 통상적으로는, 2 장의 기관 사이에 스페이서를 끼워 형성한 공간에 액정을 봉입하여 형성한다. 투명 전극층은, 도전성 물질을 포함하는 투명한 막으로서 기관 상에 형성한다. 액정 셀에는, 추가로 가스 배리어층, 하드 코트층 혹은 (투명 전극층의 접착에 사용하는) 언더 코트층 (하도층) 을 형성해도 된다. 이들 층은, 통상적으로, 기관 상에 형성된다. 액정 셀의 기관은, 일반적으로 50 μm ~ 2 mm 의 두께를 갖는다.
- [0440] 액정 표시 장치에는 통상적으로 2 장의 편광판 사이에 액정 셀을 포함하는 기관이 배치되어 있는데, 본 발명의 광학 필름을 적용한 편광판용 보호 필름은, 2 장의 편광판 중 어느 것의 보호 필름으로서 사용할 수 있지만, 각 편광판의 2 장의 보호 필름 중, 편광자에 대하여 액정 셀의 외측에 배치되는 보호 필름으로서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0441] 2 장의 편광판 중, 시인측 편광판의, 시인측의 보호 필름으로서 본 발명의 광학 필름을 배치하는 것이 특히 바람직하다.
- [0442] 또한, 2 장의 편광판 중, 시인측 편광판의, 시인측의 보호 필름으로서 본 발명의 광학 필름을 배치한 후, 추가로 백라이트측 편광판의 백라이트측 보호 필름에도 본 발명의 광학 필름을 배치하여, 2 장의 편광판에 포함되는 편광자의 신축을 억제하고, 패널의 휨을 방지하는 것도 바람직한 양태이다.
- [0443] (액정 표시 장치의 종류)
- [0444] 본 발명의 필름은, 다양한 표시 모드의 액정 셀에 사용할 수 있다. TN (Twisted Nematic), IPS (In-Plane Switching), FLC (Ferroelectric Liquid Crystal), AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal), OCB (Optically Compensatory Bend), STN (Super Twisted Nematic), VA (Vertically Aligned), ECB (Electrically Controlled Birefringence), 및 HAN (Hybrid Aligned Nematic) 과 같은 다양한 표시 모드가 제안되어 있다. 또한, 상기 표시 모드를 배향 분할한 표시 모드도 제안되어 있다. 본 발명의 광학 필름은, 어느 표시 모드의 액정 표시 장치에 있어서도 유효하다. 또한, 투과형, 반사형, 반투과형의 어느 액정 표시 장치에 있어서도 유효하다.
- [0445] 실시예
- [0446] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 시약, 물질량과 그 비율, 조작 등은 본 발명의 취지로부터 이탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되고 제한되는 것은 아니다.
- [0447] [반응성 실리카 입자의 조제]
- [0448] (반응성 실리카 미립자 A 의 조제)

[0449] 닛산 화학공업 (주) 제조, IPA-ST-ZL, 평균 입경 80 nm, 콜로이달 실리카, 고형분 30 질량% IPA (이소프로필알코올) 액을, 로터리 이배퍼레이터를 이용하여 IPA 로부터 MEK (메틸에틸케톤) 로 용제 치환을 실시하여, 실리카 입자 30 질량% 의 MEK 분산액을 얻었다. 이 MEK 분산액 100 질량부에 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란을 5 질량부 첨가하고, 50 °C 에서 1 시간 가열 처리함으로써, 표면 처리된 평균 입경 80 nm 의 반응성 실리카 미립자의 고형분 30 질량% MEK 분산액을 얻었다. (입경은 BET 법을 이용하여 측정하였다) 로터리 이배퍼레이터를 이용하여, 얻어진 30 질량% 의 용액을 농축화하여, 고형분 40 질량% MEK 분산액을 얻었다.

[0450] (반응성 실리카 미립자 B 의 조제)

[0451] 닛산 화학공업 (주) 제조, IPA-ST-L, 평균 입경 44 nm, 콜로이달 실리카, 고형분 30 질량% IPA 액을, 로터리 이배퍼레이터를 이용하여 IPA 로부터 MEK 로 용제 치환을 실시하여, 실리카 입자 30 질량% 의 MEK 분산액을 얻었다. 이 MEK 분산액 100 질량부에 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란을 5 질량부 첨가하고, 50 °C 에서 1 시간 가열 처리함으로써, 표면 처리된 평균 입경 44 nm 의 반응성 실리카 미립자의 고형분 30 질량% MEK 분산액을 얻었다. (입경은 BET 법을 이용하여 측정하였다) 로터리 이배퍼레이터를 이용하여, 얻어진 30 질량% 의 용액을 농축화하여, 고형분 40 질량% MEK 분산액을 얻었다.

[0452] (반응성 실리카 미립자 C 의 조제)

[0453] 닛산 화학공업 (주) 제조, IPA-ST, 평균 입경 12 nm, 콜로이달 실리카, 고형분 30 질량% IPA 액을, 로터리 이배퍼레이터를 이용하여 IPA 로부터 MEK 로 용제 치환을 실시하여, 실리카 입자 30 질량% 의 MEK 분산액을 얻었다. 이 MEK 분산액 100 질량부에 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란을 5 질량부 첨가하고, 50 °C 에서 1 시간 가열 처리함으로써, 표면 처리된 평균 입경 12 nm 의 반응성 실리카 미립자의 고형분 30 질량% MEK 분산액을 얻었다. (입경은 BET 법을 이용하여 측정하였다) 로터리 이배퍼레이터를 이용하여, 얻어진 30 질량% 의 용액을 농축화하여, 고형분 40 질량% MEK 분산액을 얻었다.

[0454] [저투습층 형성 경화성 조성물의 조제]

[0455] 하기에 나타내는 바와 같이 저투습층 형성 경화성 조성물을 조제하였다.

[0456] (저투습층 형성용 조성물 BL-1 의 조성)

[0457]	A-DCP	46.96 g
[0458]	반응성 실리카 미립자 A (고형분 40 질량%)	120.00 g
[0459]	이르가큐어 907	3.00 g
[0460]	SP-13	0.04 g
[0461]	<u>MEK (메틸에틸케톤)</u>	<u>6.82 g</u>
[0462]	합계	181.82 g

[0463] 저투습층 형성용 조성물 BL-1 의 고형분 농도는 55 질량% 였다.

[0464] (저투습층 형성용 조성물 BL-2 의 조성)

[0465]	A-DCP	66.96 g
[0466]	반응성 실리카 미립자 A (고형분 40 질량%)	75.00 g
[0467]	이르가큐어 907	3.00 g
[0468]	SP-13	0.04 g
[0469]	<u>MEK (메틸에틸케톤)</u>	<u>36.82 g</u>
[0470]	합계	181.82 g

[0471] 저투습층 형성용 조성물 BL-2 의 고형분 농도는 55 질량% 였다.

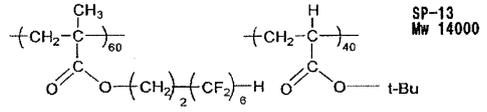
[0472] (저투습층 형성용 조성물 BL-3 의 조성)

[0473]	A-DCP	23.53 g
--------	-------	---------

[0474]	반응성 실리카 미립자 A (고형분 40 질량%)	152.73 g
[0475]	이르가큐어 907	2.62 g
[0476]	SP-13	0.03 g
[0477]	<u>MEK (메틸에틸케톤)</u>	<u>2.91 g</u>
[0478]	합계	181.82 g
[0479]	저투습층 형성용 조성물 BL-3 의 고형분 농도는 48 질량% 였다.	
[0480]	(저투습층 형성용 조성물 BL-4 의 조성)	
[0481]	A-DCP	13.88 g
[0482]	반응성 실리카 미립자 A (고형분 40 질량%)	163.64 g
[0483]	이르가큐어 907	2.45 g
[0484]	SP-13	0.03 g
[0485]	<u>MEK (메틸에틸케톤)</u>	<u>1.82 g</u>
[0486]	합계	181.82 g
[0487]	저투습층 형성용 조성물 BL-4 의 고형분 농도는 45 질량% 였다.	
[0488]	(저투습층 형성용 조성물 BL-5 의 조성)	
[0489]	A-DCP	46.96 g
[0490]	반응성 실리카 미립자 B (고형분 40 질량%)	125.00 g
[0491]	이르가큐어 907	3.00 g
[0492]	SP-13	0.04 g
[0493]	<u>MEK (메틸에틸케톤)</u>	<u>6.82 g</u>
[0494]	합계	181.82 g
[0495]	저투습층 형성용 조성물 BL-5 의 고형분 농도는 55 질량% 였다.	
[0496]	<저투습층 형성용 조성물 BL-6 ~ BL-17 의 조제>	
[0497]	저투습층 형성용 조성물 BL-1 의 조제에 있어서, 저투습층 형성용 조성물을 하기 표 1 에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 저투습층 형성용 조성물 BL-1 과 동일하게 하여, 저투습층 형성용 조성물 BL-6 ~ BL-17 을 조제하였다.	
[0498]	사용한 재료를 이하에 나타낸다.	
[0499]	· A-DCP : 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트 [신나카무라 화학공업 (주) 제조]	
[0500]	· DCP : 트리시클로데칸디메탄올디메타크릴레이트 [신나카무라 화학공업 (주) 제조]	
[0501]	· A-BPEF : 9,9-비스[4-(2아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌 [신나카무라 화학공업 (주) 제조]	
[0502]	· FA513-AS : 디시클로펜타닐아크릴레이트 [히타치 화성공업 (주) 제조]	
[0503]	· FA513-M : 디시클로펜타닐메타크릴레이트 [히타치 화성공업 (주) 제조]	
[0504]	· PET30 : 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 혼합물 [닛폰 화약 (주) 제조]	
[0505]	· IPA-ST-ZL : 평균 입경 80 nm, 콜로이달 실리카, 고형분 30 질량% IPA 액 [닛산 화학공업 (주) 제조]	
[0506]	· MEK-ST-ZL : 평균 입경 80 nm, 콜로이달 실리카, 고형분 30 질량% MEK 액 [닛산 화학공업 (주) 제조]	

- [0507] · MEK-ST : 평균 입경 12 nm, 콜로이드 실리카, 고형분 30 질량% MEK 액 [닛산 화학공업 (주) 제조]
- [0508] · IPA-ST-ZL : 평균 입경 80 nm, 콜로이드 실리카, 고형분 30 질량% IPA 액 [닛산 화학공업 (주) 제조]
- [0509] · IPA-ST : 평균 입경 12 nm, 콜로이드 실리카, 고형분 30 질량% IPA 액 [닛산 화학공업 (주) 제조]
- [0510] · 이르기큐어 907 : 중합 개시제 [BASF 사 제조]
- [0511] · SP-13 (레벨링제) :

[0512] [화학식 14]



[0513] 하기 표 1 중의 수치는 각 성분의 첨가량이며, 단위는 g 을 나타낸다.

표 1

화합물	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5	실시에6	실시에7	실시에8	실시에9	실시에10	실시에11	실시에12	실시에13	실시에14	실시에15	실시에16	실시에17
	BL-1	BL-2	BL-3	BL-4	BL-5	BL-6	BL-7	BL-8	BL-9	BL-10	BL-11	BL-12	BL-13	BL-14	BL-15	BL-16	HC-17
(A)성분 합계 (H ₂ O)	46.96	66.96	23.53	13.86	46.96	13.86	46.96	46.96	46.96	46.96	46.96	46.96	36.96	96.96	96.96	46.96	66.96
A-DOP	46.96	66.96	23.53	13.86	46.96	13.86	46.96	46.96	46.96	46.96	46.96	46.96	36.96	96.96	96.96	46.96	66.96
DOP																	
A-BPEF										46.96							
FA-513AS											10.00						
FA-513M												10.00					
PET30													10.00				66.96
(B)성분 합계 (H ₂ O)																	
탄올성 실리콘 A	125.00	75.00	152.73	163.64		81.82			125.00	125.00	125.00	125.00	125.00				75.00
탄올성 실리콘 B					125.00	81.82											
MEK-ST-ZL							125.00										
IPA-ST-ZL								125.00									
탄올성 실리콘 C																125.00	
MEK-ST																	
이르기큐어 907	3.00	3.00	2.62	2.45	3.00	2.45	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
SP-13	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
상기 용매																	
MEK	6.82	36.82	2.91	1.82	6.82	1.82	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82	6.82	36.82
합계	181.82	181.82	181.82	181.82	181.82	181.82	181.82	256.82	181.82	181.82	181.82	181.82	181.82	181.82	256.82	226.82	181.82
고형분 농도	55%	55%	48%	45%	55%	45%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%
고형분 중의 (A) 성분 농도	47%	67%	27%	17%	47%	17%	47%	47%	47%	47%	47%	47%	47%	47%	47%	47%	67%
고형분 중의 (B) 성분 농도	50%	30%	70%	80%	50%	80%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	30%

[0515]

- [0516] <광학 필름 101A 의 제작>
- [0517] 기재 필름으로서 후지탁 TD60 (후지 필름 (주) 제조, 폭 1,340 mm, 두께 60 μm) 을 롤 형태로부터 권출하여, 상기 저투습층 형성용 조성물 BL-1 을 사용하여, 일본 공개특허공보 2006-122889호 실시예 1 에 기재된 슬롯 다이를 사용한 다이코트법으로, 반송 속도 30 m/분의 조건으로 도포하고, 60 °C 에서 150 초 건조시켰다. 그 후, 추가로 질소 퍼지하 산소 농도 약 0.1 % 에서 160 W/cm 의 공랭 메탈할라이드 램프 (아이그래픽스 (주) 제조) 를 이용하여, 조도 400 mW/cm², 조사량 300 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 도포층을 경화시키고, 권취하였다.
- [0518] <광학 필름의 제작>
- [0519] 광학 필름 101A 의 제작에 있어서, 저투습층 형성용 조성물과 저투습층의 막두께를 표 2 에 기재된 바와 같이 한 것 이외에는 광학 필름 101A 와 동일하게 하여, 표 2 에 나타난 광학 필름을 제조하였다.
- [0520] [광학 필름의 평가]
- [0521] 제작한 각 실시예 및 비교예의 광학 필름에 대하여 막두께를 측정하고, 하기의 물성 측정과 평가를 실시하였다. 결과는 하기 표 2 에 나타낸다.
- [0522] 또한 저투습층의 막두께는 저투습층의 적층 전후의 막두께를 측정하고, 그 차로부터 구하였다.
- [0523] (1) 투습도 (40 °C 상대 습도 90 % 에서의 투습도)
- [0524] 각 실시예 및 비교예의 광학 필름 시료 70 mmφ 를 40 °C, 상대 습도 90 % 에서 각각 24 시간 조습하고, JIS Z-0208 에 기재된 방법에 의해 측정하였다.
- [0525] 저투습층의 투습도는, 각 광학 필름의 기재의 투습도를 측정하고, 기재의 투습도와 광학 필름의 투습도로부터, 명세서 중에서 전술한 식 (1) 을 이용하여 산출하였다.
- [0526] 또한, 저투습층의 막두께 10 μm 에 대한 투습도는 저투습층의 막두께 (저투습층 적층 전후의 막두께차) 와 상기에서 구한 저투습층의 투습도로부터 산출하였다.

표 2

필름명	저투습층				필름	
	저투습층 조성물	막두께 (μm)	투습도 (g/m ² ·日)	투습도/막두께 (g/m ² ·日 / 10 μm)	투습도 (g/m ² ·日)	
필름 101A	BL-1	10	60	60	54	실시예
필름 101D	BL-1	7	86	60	74	실시예
필름 101E	BL-1	6	98	59	83	실시예
필름 102A	BL-2	10	70	70	62	실시예
필름 102C	BL-2	8	86	69	74	실시예
필름 103A	BL-3	10	50	50	46	실시예
필름 103E	BL-3	6	82	49	71	실시예
필름 104A	BL-4	10	40	40	37	실시예
필름 104F	BL-4	5	78	39	68	실시예
필름 105A	BL-5	10	60	60	54	실시예
필름 105D	BL-5	7	84	59	73	실시예
필름 106A	BL-6	10	40	40	37	실시예
필름 106F	BL-6	5	78	39	68	실시예
필름 107A	BL-7	10	70	70	62	실시예
필름 107C	BL-7	8	86	69	74	실시예
필름 108A	BL-8	10	90	90	77	실시예
필름 109A	BL-9	10	90	90	77	실시예
필름 110A	BL-10	10	90	90	77	실시예
필름 111A	BL-11	10	88	88	75	실시예
필름 112A	BL-12	10	87	87	75	실시예
필름 113A	BL-13	10	95	95	80	실시예
필름 114A	BL-14	10	110	110	91	비교예
필름 115A	BL-15	10	130	130	104	비교예
필름 116A	BL-16	10	175	175	131	비교예
필름 117A	BL-17	10	290	290	186	비교예

- [0527]
- [0528] [패널의 평가]
- [0529] <편광판의 제작>

- [0530] 1) 필름의 비누화
- [0531] 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 (후지탁 ZRD40, 후지 필름 (주) 제조), 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 TD60 (후지 필름 (주) 제조) 과 표 2 에 기재된 광학 필름을, 55 °C 로 유지한 1.5 mol/ℓ 의 NaOH 수용액 (비누화액) 에 2 분간 침지시킨 후, 필름을 수세하고, 그 후, 25 °C 의 0.05 mol/ℓ 의 황산 수용액에 30 초 침지시킨 후, 추가로 수세욕을 30 초 흐르는 물에 통과시켜, 필름을 중성 상태로 하였다. 그리고, 에어 나이프에 의한 탈수를 3 회 반복하여, 물기를 제거한 후에 70 °C 의 건조 존에 15 초간 체류시켜 건조시켜, 비누화 처리한 필름을 제작하였다.
- [0532] 2) 편광자의 제작
- [0533] 일본 공개특허공보 2001-141926호의 실시예 1 에 따라, 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 막두께 20 μm 의 편광자를 제작하였다.
- [0534] 3) 첩합 (프론트측 편광판 101A, 101D, 101E, 102A, 102C, 103A, 103E, 104A, 104F, 105A, 105D, 106A, 106F, 107A, 107C, 108A ~ 117A 의 제작)
- [0535] 상기의 비누화 후의 광학 필름 (각 광학 필름의 저투습층을 적층하고 있지 않은 면을 편광자와 접하도록 배치한다), 상기에서 제작한 편광자, 비누화 후의 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 을 이 순서로, PVA 계 접착제로 첩합하고, 열 건조시켜, 편광판을 제작하였다.
- [0536] 이 때, 제작한 편광자의 롤의 길이 방향과 광학 필름의 길이 방향이 평행이 되도록 배치하였다. 또한, 편광자의 롤의 길이 방향과 상기 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 의 롤의 길이 방향이, 평행이 되도록 배치하였다.
- [0537] (프론트측 편광판 201A, 204F, 215A, 217A 의 제작)
- [0538] 상기에서 제작한 편광자의 편면에 대하여, 아크릴 접착제를 이용하여, 제작한 광학 필름 101A, 104F, 115A, 117A 의 저투습층을 적층한 면을, 코로나 처리를 실시한 후, 첩합하였다. 상기에서 제작한 편광자의 다른 편측에 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 상기 비누화한 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 을 첩부 (貼付) 하고, 70 °C 에서 10 분 이상 건조시켜, 편광판 201A, 204F, 215A, 217A 를 제작하였다.
- [0539] 이 때, 제작한 편광자의 롤의 길이 방향과 광학 필름 101A, 104F, 115A, 117A 의 길이 방향이 평행이 되도록 배치하였다. 또한, 편광자의 롤의 길이 방향과 상기 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 의 롤의 길이 방향이, 평행이 되도록 배치하였다.
- [0540] 얻어진 편광판을 각각의 편광판 201A, 204F, 215A, 217A 로 하였다.
- [0541] (리어측 편광판의 제작)
- [0542] 상기의 비누화 후 셀룰로오스아실레이트 필름 TD60, 상기에서 제작한 편광자, 비누화 후의 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 을 이 순서로, PVA 계 접착제로 첩합하고, 열 건조시켜 리어측 편광판을 얻었다.
- [0543] 이 때, 제조한 편광자의 롤의 길이 방향과 셀룰로오스아실레이트 필름 TD60 의 길이 방향이 평행이 되도록 배치하였다. 또한, 편광자의 롤의 길이 방향과 상기 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 의 롤의 길이 방향이, 평행이 되도록 배치하였다.
- [0544] <IPS 패널에의 실장>
- [0545] IPS 모드 액정 셀 (LGD 제조 42LS5600) 의 상하의 편광판을 박리하고, 프론트측 (시인측) 에, 프론트측 편광판으로서 전술한 편광판을, 리어측에 리어측 편광판으로서 전술한 편광판을, 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 이 각각 액정 셀측이 되도록, 접착제를 개재하여, 프론트측 및 리어측에 1 장씩 첩부하였다. 프론트측의 편광판의 흡수축이 길이 방향 (좌우 방향) 이, 그리고, 리어측의 편광판의 투과축이 길이 방향 (좌우 방향) 이 되도록, 크로스 니콜 배치로 하였다. 액정 셀에 사용되어 있는 유리의 두께는 0.5 mm 였다.
- [0546] 얻어진 액정 표시 장치들, 각각 액정 표시 장치 101 ~ 117 각 A ~ G, 201A, 204F, 215A, 217A 로 하였다.
- [0547] 또한, IPS 패널에의 실장시에 있어서의, 프론트측 편광판의 구성을 하기 표 3 에 기재하였다.
- [0548] 이상과 같이 하여 제작한 액정 표시 장치의 광 누출을 평가하였다. 결과는 하기 표 3 에 나타난다.

- [0549] [광 누출 평가 (패널의 평가)]
- [0550] 이와 같이 하여 제작한 액정 표시 장치에 대하여, 60 °C 상대 습도 90 % 에서 48 시간 서모 후, 25 °C 상대 습도 60 % 에서 2 시간 방치한 후에 액정 표시 장치의 백라이트를 점등하고, 점등으로부터 5 시간 후와 10 시간 후에 패널의 네 모서리의 광 누출을 평가하였다.
- [0551] 광 누출 평가는, 휘도 측정용 카메라 「ProMetric」 (Radiant Imaging 사 제조) 로 화면 정면에서 흑색 표시 화면을 촬영하고, 전체 화면의 평균 휘도와 4 모서리의 광 누출이 큰 지점의 휘도차를 기초로 하여, 7 단계 평가 하였다. 본 발명에 있어서 A 와 B 의 레벨이 허용 내이다.
- [0552] ~ 평가 지표 ~
- [0553] A : 5 시간 후, 패널 4 모서리의 광 누출이 시인되지 않는다.
- [0554] 10 시간 후, 패널 4 모서리의 광 누출이 시인되지 않는다.
- [0555] B : 5 시간 후, 패널 4 모서리 중, 1 ~ 2 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0556] 10 시간 후, 패널 4 모서리의 광 누출이 시인되지 않는다.
- [0557] C : 5 시간 후, 패널 4 모서리 중, 1 ~ 2 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0558] 10 시간 후, 패널 4 모서리 중, 1 ~ 2 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0559] D : 5 시간 후, 패널 4 모서리 중, 3 ~ 4 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0560] 10 시간 후, 패널 4 모서리 중, 1 ~ 2 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0561] E : 5 시간 후, 패널 4 모서리 중, 3 ~ 4 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0562] 10 시간 후, 패널 4 모서리 중, 3 ~ 4 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0563] F : 5 시간 후, 패널 4 모서리의 광 누출이 강하여, 허용할 수 없다.
- [0564] 10 시간 후, 패널 4 모서리 중, 3 ~ 4 모서리에서 약간의 광 누출이 시인된다.
- [0565] G : 5 시간 후, 패널 4 모서리에서 강한 광 누출이 시인된다.
- [0566] 10 시간 후, 패널 4 모서리에서 강한 광 누출이 시인된다.

표 3

표시 장치	시인측 광학 필름				셀측의 광학 필름	패널의 평가	비고
	필름명	저투습층 막두께(μm)	투습도 (g/m ² 日)	저투습층의 위치			
101A	필름 101A	10	54	시인측	ZRD40	A	실시예
101D	필름 101D	7	74	시인측	ZRD40	A	실시예
101E	필름 101E	6	83	시인측	ZRD40	B	실시예
102A	필름 102A	10	62	시인측	ZRD40	A	실시예
102C	필름 102C	8	74	시인측	ZRD40	A	실시예
103A	필름 103A	10	46	시인측	ZRD40	A	실시예
103E	필름 103E	6	71	시인측	ZRD40	A	실시예
104A	필름 104A	10	37	시인측	ZRD40	A	실시예
104F	필름 104F	5	68	시인측	ZRD40	A	실시예
105A	필름 105A	10	54	시인측	ZRD40	A	실시예
105D	필름 105D	7	73	시인측	ZRD40	A	실시예
106A	필름 106A	10	37	시인측	ZRD40	A	실시예
106F	필름 106F	5	68	시인측	ZRD40	A	실시예
107A	필름 107A	10	62	시인측	ZRD40	A	실시예
107C	필름 107C	8	74	시인측	ZRD40	A	실시예
108A	필름 108A	10	77	시인측	ZRD40	B	실시예
109A	필름 109A	10	77	시인측	ZRD40	B	실시예
110A	필름 110A	10	77	시인측	ZRD40	B	실시예
111A	필름 111A	10	75	시인측	ZRD40	A	실시예
112A	필름 112A	10	75	시인측	ZRD40	A	실시예
113A	필름 113A	10	80	시인측	ZRD40	B	실시예
114A	필름 114A	10	91	시인측	ZRD40	C	비교예
115A	필름 115A	10	104	시인측	ZRD40	D	비교예
116A	필름 116A	10	131	시인측	ZRD40	E	비교예
117A	필름 117A	10	186	시인측	ZRD40	F	비교예
201A	필름 101A	10	54	편광자축	ZRD40	A	실시예
204F	필름 104F	5	68	편광자축	ZRD40	A	실시예
215A	필름 115A	10	131	편광자축	ZRD40	E	비교예
217A	필름 117A	10	186	편광자축	ZRD40	F	비교예

[0567]

- [0568] 표 2 와 표 3 에 나타내는 결과로부터 이하가 분명하다.
- [0569] 1. 광학 필름의 투습도와 고온 고습 환경 경시 후의 광 누출은 상관되어 있으며, 투습도가 낮을수록 광 누출을 억제할 수 있다.
- [0570] 2. (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것과, (B) 평균 입경이 30 nm 이상 100 nm 이하인 무기 미립자를 저투습층에 사용한 광학 필름은, 박막이면서 투습도가 낮아 바람직하다.
- [0571] 3. (A) 성분에 더하여, 평균 입경이 30 nm 미만인 무기 미립자를 저투습층에 사용한 것은 오히려 무기 미립자를 사용하지 않은 것보다 투습도가 상승하였다.
- [0572] 다음으로 본 발명의 광학 필름에 하드 코트층을 적층하였다.
- [0573] [제조예 3]
- [0574] [하드 코트층 형성용 조성물의 조제]
- [0575] 하기에 나타내는 바와 같이 조제하였다.
- [0576] (하드 코트층 형성용 조성물 HC-1 의 조성)
- | | | |
|--------|-------------------|--------|
| [0577] | PET30 (100 %) | 97.0 g |
| [0578] | 이르가큐어 907 (100 %) | 3.0 g |
| [0579] | SP-13 | 0.04 g |
| [0580] | MEK | 81.8 g |
- [0581] <하드 코트 필름 301A 의 제작>
- [0582] 상기에서 제조한 몰상의 광학 필름 101A 를 물 형태로부터 권출하여, 상기 하드 코트층 형성용 조성물 HC-1 을 사용하여, 저투습층을 적층하고 있는 면에, 일본 공개특허공보 2006-122889호 실시예 1 에 기재된 슬롯 다이를 사용한 다이코트법으로, 반송 속도 30 m/분의 조건에서 도포하고, 60 °C 에서 150 초 건조시켰다. 그 후, 추가로 질소 퍼지하 산소 농도 약 0.1 % 에서 160 W/cm 의 공랭 메탈할라이드 램프 (아이그래픽스 (주) 제조) 를 이용하여, 조도 400 mW/cm², 조사량 300 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 도포층을 경화시키고, 권취하였다. 하드 코트층의 막두께는 8 μm 가 되도록 도포량을 조정하였다.
- [0583] 얻어진 필름을 실시예의 하드 코트 필름 301A 로 하였다.
- [0584] <하드 코트 필름 304F 의 제작>
- [0585] 광학 필름 101A 를 광학 필름 104F 로 변경한 것 이외에는 하드 코트 필름 301A 와 동일하게 하여 비교예의 하드 코트 필름 304F 를 제조하였다.
- [0586] <하드 코트 필름 317A 의 제작>
- [0587] 광학 필름 101A 를 광학 필름 117A 로 변경한 것 이외에는 하드 코트 필름 301A 와 동일하게 하여 비교예의 하드 코트 필름 317A 를 제조하였다.
- [0588] <하드 코트 필름 320 의 제작>
- [0589] 광학 필름 101A 를 후지탁 TD60 (후지 필름 (주) 제조, 폭 1,340 mm, 두께 60 μm) 으로 변경한 것 이외에는 하드 코트 필름 301A 와 동일하게 하여 비교예의 하드 코트 필름 320 을 제조하였다.
- [0590] <하드 코트 필름 401A 의 제작>
- [0591] 상기에서 제조한 몰상의 광학 필름 101A 를 물 형태로부터 권출하여, 상기 하드 코트층 형성용 조성물 HC-1 을 사용하여, 저투습층을 적층하고 있지 않은 면에, 일본 공개특허공보 2006-122889호 실시예 1 에 기재된 슬롯 다이를 사용한 다이코트법으로, 반송 속도 30 m/분의 조건에서 도포하고, 60 °C 에서 150 초 건조시켰다. 그 후, 추가로 질소 퍼지하 산소 농도 약 0.1 % 에서 160 W/cm 의 공랭 메탈할라이드 램프 (아이그래픽스 (주) 제조) 를 이용하여, 조도 400 mW/cm², 조사량 300 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 도포층을 경화시키고, 권취하였다.

하드 코트층의 막두께는 8 μm 가 되도록 도포량을 조정하였다.

- [0592] 얻어진 필름을 실시예의 하드 코트 필름 401A 로 하였다.
- [0593] [하드 코트 필름의 평가]
- [0594] 제작한 각 실시예 및 비교예의 광학 필름에 대하여 막두께를 측정하고, 하기의 물성 측정과 평가를 실시하였다. 결과는 하기 표 4 에 나타낸다.
- [0595] 또한 하드 코트 필름의 하드 코트층의 막두께는 하드 코트층의 적층 전후의 막두께를 측정하고, 그 차로부터 구하였다. 또한, 하드 코트 필름의 저투습층의 막두께는 저투습층 적층 전후의 막두께를 측정하고, 그 차로부터 구하였다.
- [0596] (연필 경도 평가)
- [0597] 내흡집성의 지표로서 JIS K 5400 에 기재된 연필 경도 평가를 실시하였다. 광 확산성 필름을 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 습도 60 % RH 에서 2 시간 조습한 후, JIS S 6006 에 규정하는 2H ~ 5H 의 시험용 연필을 이용하여, 4.9 N 의 하중으로, 이하와 같은 관정으로 평가하고, OK 가 되는 가장 높은 경도를 평가치로 하였다.
- [0598] OK : n=5 의 평가에 있어서 흡집 없음이 3 개 이상
- [0599] NG : n=5 의 평가에 있어서 흡집 없음이 2 개 이하
- [0600] [패널의 평가]
- [0601] <편광판의 제작>
- [0602] 1) 필름의 비누화
- [0603] 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 (후지탁 ZRD40, 후지 필름 (주) 제조), 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 TD60 (후지 필름 (주) 제조) 과 하드 코트 필름 301A, 304F, 317A, 320 을, 55 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 1.5 mol/l 의 NaOH 수용액 (비누화액) 에 2 분간 침지시킨 후, 필름을 수세하고, 그 후, 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 0.05 mol/l 의 황산 수용액에 30 초 침지시킨 후, 추가로 수세욕을 30 초 흐르는 물에 통과시켜, 필름을 중성 상태로 하였다. 그리고, 에어 나이프에 의한 탈수를 3 회 반복하여, 물기를 제거한 후에 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 건조 존에 15 초간 체류시켜 건조시켜, 비누화 처리한 필름을 제작하였다.
- [0604] 2) 편광자의 제작
- [0605] 일본 공개특허공보 2001-141926호의 실시예 1 에 따라, 연신한 폴리비닐알코올 필름에 요오드를 흡착시켜 막두께 20 μm 의 편광자를 제작하였다.
- [0606] 3) 첩합
- [0607] (프론트측 편광판 301A, 304F, 317A, 320 의 제작)
- [0608] 상기의 비누화 후의 하드 코트 필름 301A, 304F, 317A, 320 (각 하드 코트 필름의 저투습층을 적층하고 있지 않은 면을 편광자와 접하도록 배치한다), 상기에서 제작한 편광자, 비누화 후의 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 을 이 순서로, PVA 계 접착제로 첩합하고, 열 건조시켜, 편광판 301A, 304F, 317A, 320 을 제작하였다.
- [0609] (프론트측 편광판 401A 의 제작)
- [0610] 상기에서 제작한 편광자의 편면에 대하여, 아크릴 접착제를 이용하여, 제작한 하드 코트 필름 401 의 저투습층을 적층한 면을, 코로나 처리를 실시한 후, 첩합하였다. 상기에서 제작한 편광자의 다른 편측에 폴리비닐알코올계 접착제를 이용하여, 상기 비누화한 시판되는 셀룰로오스아실레이트 필름 ZRD40 을 첩부하고, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분 이상 건조시켜, 편광판 401A 를 제작하였다.
- [0611] <IPS 패널에의 실장>
- [0612] 상기의 액정 표시 장치 101A 에 대하여, 프론트측 편광판을 편광판 101 로부터 편광판 301A, 304F, 317A, 320, 401A 로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여 액정 301A, 304F, 317A, 320, 401A 를 제작하였다.
- [0613] 이상과 같이 하여 제작한 액정 표시 장치의 광 누출을 상기와 동일하게 평가하였다. 결과는 하기 표 4 에 나타낸다.

표 4

하드 코트 필름 No.	하드 코트 필름의 구성			HC필름 평가			비고
	광학 필름	HC층		투습도 (g/m ² /day)	패널의 평가	연필 경도	
기재명	투습도 (g/m ² /day)	종류	적층면	막두께			
301A 광학 필름 101A	54	HC-1	저투습층	8	A	3H	실시에
304F 광학 필름 104F	78	HC-1	저투습층	8	A	3H	실시에
317A 광학 필름 117A	186	HC-1	저투습층	8	E	3H	비교예
320 TD60	520	HC-1	저투습층	8	G	3H	비교예
401A 광학 필름 101A	54	HC-1	기재 필름	8	A	3H	실시에

[0614]

[0615] ※ 각 하드 코트 필름의 구성은 이하와 같다.

[0616] 하드 코트 필름 301A, 304F, 317A

[0617] 기재 필름/저투습층/하드 코트층

[0618] 하드 코트 필름 320

[0619] 기재 필름/하드 코트층

[0620] 하드 코트 필름 401A

[0621] 저투습층/기재 필름/하드 코트층

[0622] 표 4 에 나타내는 결과로부터 이하의 것이 분명하다.

[0623] 1. 본 발명의 광학 필름에 하드 코트층을 적층함으로써, 저투습성에 더하여 고연필 경도 (3H) 를 부여할 수 있다.

[0624] 2. 하드 코트층을 저투습층 상에 적층한 것 (하드 코트 필름 301A), 하드 코트층과 저투습층을 기재 필름의 대향면에 배치한 것 (하드 코트 필름 401A) 은 모두 연필 경도, 투습도가 동일하게 양호하다.

[0625] 다음으로 저투습층에 추가로 (C) 성분으로서 로진 화합물을 첨가한 양태에 대하여 설명한다.

[0626] (정제 로진 R 의 제조)

[0627] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관을 구비한 밀봉 가능한 반응 용기에, 미정제의 중국산 검 로진 (산가 171, 연

화점 74 °C, 색조 6G) 을 3000 g 주입하고, 질소 퍼지하에 400 Pa 의 감압하에서 증류하여, 산가 176.3, 연화점 80.5 °C, 색조 가드너 2 의 주류 (수율 86.3 %) 를 정제 검 로진 R 로서 얻었다. 수지 산가는 JIS K-5601 에 기재된 방법에 준거하여 측정된 값이다. 또한, 연화점은 JIS K-2531 의 환구법에 의해 측정된 값이다.

[0628] (불포화산 변성 로진 A 의 제조)

[0629] 교반기, 분수기가 부착된 환류 냉각관 및 온도계를 구비한 반응 용기에, 상기에서 제조한 정제 검 로진 R 을 1,000 질량부를 주입하고, 이것을 질소 분위기하에 교반하면서 180 °C 까지 승온하여 용융시켰다. 이어서, 푸마르산 267 질량부를 주입하고, 교반하에 230 °C 까지 승온하여 1 시간 보온한 후, 냉각시켜 불포화산 변성 로진 A 와 고형 수지를 얻었다. 수지 산가는 342.0, 연화점은 125 °C 였다.

[0630] (저투습층 형성용 조성물 BL-21 의 조성)

[0631]	A-DCP	37.96 g
[0632]	반응성 실리카 미립자 A (고형분 40 질량%)	120.00 g
[0633]	불포화산 변성 로진 A	10.00 g
[0634]	이르가큐어 907	2.00 g
[0635]	SP-13	0.04 g
[0636]	<u>MEK (메틸에틸케톤)</u>	<u>6.82 g</u>
[0637]	합계	181.82 g

[0638] 저투습층 형성용 조성물 BL-21 의 고형분 농도는 55 질량% 였다.

[0639] (저투습층 형성용 조성물 BL-22 의 조성)

[0640]	A-DCP	27.96 g
[0641]	반응성 실리카 미립자 A (고형분 40 질량%)	120.00 g
[0642]	불포화산 변성 로진 A	20.00 g
[0643]	이르가큐어 907	2.00 g
[0644]	SP-13	0.04 g
[0645]	<u>MEK (메틸에틸케톤)</u>	<u>6.82 g</u>
[0646]	합계	181.82 g

[0647] 저투습층 형성용 조성물 BL-22 의 고형분 농도는 55 질량% 였다.

[0648] 각종 소재의 함유량을 BL-1 과 비교하여, 하기 표 5 에 나타낸다.

표 5

화합물	실시예1 BL-1	실시예21 BL-21	실시예22 BL-22
(A)성분 합계 (내역)	46.96	37.96	27.96
A-DCP	46.96	37.96	27.96
(B)성분 (내역)			
반응성 실리카A	125.00	125.00	125.00
(C)성분 (내역)			
불포화 산 변성 로진 A		10.00	20.00
이르가큐어 907	3.00	2.00	2.00
SP-13	0.04	0.04	0.04
유기 용매			
MEK	6.82	6.82	6.82
합계	181.82	181.82	181.82
고형분 농도	55%	55%	55%
고형분 중의 (A) 성분의 농도	47%	38%	28%
고형분 중의 (B) 성분의 농도	50%	60%	70%
고형분 중의 (C) 성분의 농도	0%	10%	20%

[0649]

[0650] <광학 필름 121A, 122A 의 제작>

[0651] 광학 필름 101A 의 제작에 있어서, 저투습층 형성용 조성물 BL-1 을 각각 상기에서 제조한, BL-21, BL-22 로 한 것 이외에는 광학 필름 101A 와 동일하게 하여, 광학 필름 121A, 122A 를 제조하였다.

[0652] <광학 필름 121E, 122F 의 제작>

[0653] 광학 필름 101E 의 제작에 있어서, 저투습층 형성용 조성물 BL-1 을 BL-21 로 한 것 이외에는 광학 필름 101A 와 동일하게 하여, 광학 필름 121E 를 제조하였다.

[0654] 광학 필름 101F 의 제작에 있어서, 저투습층 형성용 조성물 BL-1 을 BL-22 로 한 것 이외에는 광학 필름 101A 와 동일하게 하여, 광학 필름 122F 를 제조하였다.

[0655] [광학 필름의 평가]

[0656] 제작한 광학 필름에 대하여 막두께를 측정하고, 하기의 물성 측정과 평가를 실시하였다. 결과를 상기의 (C) 성분을 포함하지 않는 광학 필름 101A 와 비교하여, 하기 표 6 에 나타낸다.

[0657] 또한 저투습층의 막두께는 저투습층의 적층 전후의 막두께를 측정하고, 그 차로부터 구하였다.

표 6

필름명	저투습층				필름 투습도 (g/m ² ·日)	
	저투습층 조성물	막두께 (μm)	투습도 (g/m ² ·日)	투습도/막두께 (g/m ² ·日 / 10μm)		
필름 101A	BL-1	10	60	60	54	실시예
필름 121A	BL-21	10	49	49	44	실시예
필름 121E	BL-21	6	80	48	69	실시예
필름 122A	BL-22	10	43	43	39	실시예
필름 122F	BL-22	5	84	42	72	실시예

[0658]

[0659] [패널의 평가]

[0660] (프론트측 편광판의 제작)

[0661] 상기에서 제조한 편광판 101A 에 대하여 광학 필름 101A 를 광학 필름 121A, 122E, 122A, 122F 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 각각, 편광판 121A, 122E, 122A, 122F 를 제작하였다.

[0662] (IPS 패널에의 실장)

[0663] 상기에서 제조한 액정 표시 장치 101A 에 대하여, 편광판 101A 를 편광판 121A, 122E, 122A, 122F 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 각각, 액정 표시 장치 121A, 122E, 122A, 122F 를 제작하였다.

[0664] 이상과 같이 하여 제작한 액정 표시 장치를 101A 와 동일하게 광 누출을 평가하였다. 결과를 액정 표시 장치 101 과 비교하여 하기 표 7 에 나타낸다.

표 7

표시 장치	필름명	시인측 광학 필름			셀측의 광학 필름	패널의 평가
		저투습층 막두께(μm)	투습도 (g/m ² 日)	저투습층의 위치		
101A	필름 101A	10	54	시인측	ZRD40	A
121A	필름 121A	10	44	시인측	ZRD40	A
121E	필름 121E	6	69	시인측	ZRD40	A
122A	필름 122A	10	39	시인측	ZRD40	A
122F	필름 122F	5	72	시인측	ZRD40	A

[0665]

[0666] 표 6, 표 7 에 나타내는 결과로부터 이하의 것이 분명하다.

[0667] 1. (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것과, (B) 평균 입경이 30 nm 이상 100 nm 이하인 무기 미립자, (C) 로진 화합물을 저투습층에 사용한 광학 필름은, 박막이면서 투습도가 낮아 바람직하다.

[0668] 다음으로, 기재 필름으로서 아크릴계 필름을 사용한 실시예를 나타낸다.

[0669] <기재 필름 (A-1) 의 제작>

[0670] 교반 장치, 온도 센서, 냉각관 및 질소 도입관을 구비한 내용적 30 ℓ 의 반응 가마에, 메타크릴산메틸 (MMA) 8000 g, 2-(하이드록시메틸)아크릴산메틸 (MHMA) 2000 g 및 중합 용매로서 톨루엔 10000 g 을 주입하고, 여기에 질소를 통과시키면서, 105 ℃ 까지 승온시켰다. 승온에 수반하는 환류가 시작된 시점에서, 중합 개시제로서 t-아밀퍼옥시이소노나노에이트 10.0 g 을 첨가함과 함께, t-아밀퍼옥시이소노나노에이트 20.0 g 과 톨루엔 100 g 으로 이루어지는 용액을 2 시간에 걸쳐서 적하하면서, 약 105 ~ 110 ℃ 의 환류하에서 용액 중합을 진행시키고, 추가로 4 시간의 숙성을 실시하였다. 중합 반응률은 96.6 %, 얻어진 중합체에 있어서의 MHMA 의 함유율 (질량비) 은 20.0 % 였다.

[0671] 다음으로, 얻어진 중합 용액에, 고리화 촉매로서 10 g 의 인산스테아릴/인산디스테아릴 혼합물 (사카이 화학공업 제조, Phoslex A-18) 을 첨가하고, 약 80 ~ 100 ℃ 의 환류하에 있어서 5 시간, 고리화 촉합 반응을 진행시켰다.

[0672] 다음으로, 얻어진 중합 용액을, 배럴 온도 260 ℃, 회전 속도 100 rpm, 감압도 13.3 ~ 400 hPa (10 ~ 300 mm Hg), 리어 벤트 수 1 개 및 포어 벤트 수 4 개의 벤트 타입 스크루 2 축 압출기 (φ = 29.75 mm, L/D = 30) 에, 수지량 환산으로 2.0 kg/시의 처리 속도로 도입하고, 압출기 내에서 고리화 촉합 반응 및 탈휘를 실시하였다. 다음으로, 탈휘 완료 후, 압출기 내에 남겨진 열 용융 상태에 있는 수지를 압출기의 선단으로부터 배출하고, 펠리타이저에 의해 펠릿화하여, 주사슬에 락톤 고리 구조를 갖는 아크릴 수지로 이루어지는 투명한 펠릿을 얻었다. 이 수지의 중량 평균 분자량은 148000, 멜트 플로우 레이트 (JIS K7120 에 준거하여, 시험 온도를 240 ℃, 하중을 10 kg 으로 하여 구하였다. 이후의 제조예에 있어서도 동일) 는 11.0 g/10 분, 유리 전이 온도는 130 ℃ 였다.

[0673] 다음으로, 얻어진 펠릿과 AS 수지 (토요 스티렌 제조, 상품명 : 토요 AS AS20) 를, 펠릿/AS 수지 = 90/10 의 질량비로 단축 압출기 (φ = 30 mm) 를 이용하여 혼련함으로써, 유리 전이 온도가 127 ℃ 인 투명한 펠릿을 얻었다.

[0674] 상기에서 제작한 수지 조성물의 펠릿을, 2 축 압출기를 이용하여, 코트 행거형 T 다이로부터 용융 압출하여, 두께 약 160 μm 의 수지 필름을 제작하였다.

[0675] 다음으로, 얻어진 미연신의 수지 필름을, 세로 방향으로 2.0 배, 가로 방향으로 2.0 배로 동시 2 축 연신함으로써, 투명 플라스틱 필름 기재 (기재 필름 (A-1)) 를 제작하였다. 이와 같이 하여 얻은 2 축 연신성 필름의

두께는 40 μm , 전체 광선 투과율은 92 %, 헤이즈는 0.3 %, 유리 전이 온도는 127 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

[0676] <기재 필름 (A-2) 의 제작>

[0677] 교반 장치, 온도 센서, 냉각관 및 질소 도입관을 구비한 내용적 30 ℓ 의 반응 가마에, 41.5 질량부의 메타크릴 산메틸 (MMA), 6 질량부의 2-(하이드록시메틸)아크릴산메틸 (MHMA), 2.5 질량부의 2-[2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시]에틸페닐]-2H-벤조트리아졸 (오오즈카 화학 제조, 상품명 : RUVA-93), 중합 용매로서 50 질량부의 톨루엔, 0.025 질량부의 산화 방지제 (아사히 전화학공업 제조, 아데카 스텝 2112), 및 연쇄 이동제로서 0.025 질량부의 n-도데실메르캅탄을 주입하고, 여기에 질소를 통과시키면서, 105 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켰다. 승온에 수반하는 환류가 시작된 시점에서, 중합 개시제로서 0.05 질량부의 t-아밀퍼옥시이소노나노에이트 (아르케마 요시토미 제조, 상품명 : 루페록스 570) 를 첨가함과 함께, 0.10 질량부의 t-아밀퍼옥시이소노나노에이트를 3 시간에 걸쳐서 적하하면서, 약 105 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 환류하에서 용액 중합을 진행시키고, 추가로 4 시간의 숙성을 실시하였다.

[0678] 다음으로, 얻어진 중합 용액에, 고리화 촉합 반응의 촉매 (고리화 촉매) 로서 0.05 질량부의 인산2-에틸헥실 (사카이 화학공업 제조, Phoslex A-8) 을 첨가하고, 약 90 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 환류하에 있어서 2 시간, 고리화 촉합 반응을 진행시킨 후, 240 $^{\circ}\text{C}$ 의 오토클레이브에 의해 중합 용액을 30 분간 가열하고, 고리화 촉합 반응을 추가로 진행시켰다. 다음으로, 반응 진행 후의 중합 용액에, 자외선 흡수제로서 CGL777MPA (BASF 사 제조) 를 0.94 질량부 혼합하였다.

[0679] 다음으로, 얻어진 중합 용액을, 배럴 온도 240 $^{\circ}\text{C}$, 회전 속도 100 rpm, 감압도 13.3 ~ 400 hPa (10 ~ 300 mm Hg), 리어 벤트 수 1 개 및 포어 벤트 수 4 개 (상류측으로부터 제 1, 제 2, 제 3, 제 4 벤트라고 칭한다), 선단부에 리프 디스크형의 폴리머 필터 (여과 정밀도 5 μ , 여과 면적 1.5 m^2) 를 배치한 벤트 타입 스크루 2 축 압출기 ($\Phi = 50.0$ mm, L/D = 30) 에, 수지량 환산으로 45 kg/시의 처리 속도로 도입하고, 탈기를 실시하였다. 그 때, 별도로 준비해 둔 산화 방지제/고리화 촉매 실험체의 혼합 용액을 0.68 kg/시의 투입 속도로 제 1 벤트의 뒤로부터, 이온 교환수를 0.22 kg/시의 투입 속도로 제 3 벤트의 뒤로부터, 각각 투입하였다.

[0680] 산화 방지제/고리화 촉매 실험체의 혼합 용액에는, 50 질량부의 산화 방지제 (스미토모 화학 제조 수밀라이저 GS) 와 실험제로서 35 질량부의 옥틸산아연 (니혼 화학 산업 제조, 니카 오크틱스 아연 3.6 %) 을, 톨루엔 200 질량부에 용해시킨 용액을 사용하였다.

[0681] 다음으로, 탈기 완료 후, 압출기 내에 남겨진 열 용융 상태에 있는 수지를 압출기의 선단으로부터 폴리머 필터에 의한 여과를 수반하면서 배출하고, 펠리타이저에 의해 펠릿화하여, 주사슬에 락톤 고리 구조를 갖는 아크릴 수지와 자외선 흡수제를 포함하는 투명한 수지 조성물의 펠릿을 얻었다. 수지의 중량 평균 분자량은 145000, 수지 및 수지 조성물의 유리 전이 온도 (T_g) 는 122 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

[0682] 상기에서 제작한 수지 조성물의 펠릿을, 2 축 압출기를 이용하여, 코트 행거형 T 다이로부터 용융 압출하여, 두께 약 160 μm 의 수지 필름을 제작하였다.

[0683] 다음으로, 얻어진 미연신의 수지 필름을, 세로 방향으로 2.0 배, 가로 방향으로 2.0 배로 동시 2 축 연신함으로써, 투명 플라스틱 필름 기재 (기재 필름 (A-2)) 를 제작하였다.

[0684] 이와 같이 하여 얻은 2 축 연신성의 수지 필름의 물성을 측정한 결과, 두께는 40 μm , 헤이즈 (탁도) 는 0.3 %, 유리 전이 온도는 128 $^{\circ}\text{C}$, 380 nm 의 광에 대한 투과율은 5.8 %, 500 nm 의 광에 대한 투과율은 92.2 % 였다.

[0685] <광학 필름 501C 의 제작>

[0686] 기재 필름 (A-1) 을 롤 형태로부터 권출하여, 상기 저투습층 형성용 조성물 BL-1 을 사용하여, 일본 공개특허공보 2006-122889호 실시예 1 에 기재된 슬롯 다이를 사용한 다이코트법으로, 반송 속도 30 m/분의 조건에서 도포하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 150 초 건조시켰다. 그 후, 추가로 질소 퍼지하 산소 농도 약 0.1 % 에서 160 W/cm² 의 공랭 메탈할라이드 램프 (아이그래픽스 (주) 제조) 를 이용하여, 조도 400 mW/cm², 조사량 120 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 도포층을 경화시키고, 권취하였다. 저투습층의 막두께는 8 μm 가 되도록 도포량을 조정하였다.

[0687] 얻어진 광학 필름을 광학 필름 501C 로 하였다.

[0688] <광학 필름 502C ~ 506C 의 제작>

[0689] 광학 필름 501C 의 제작에 있어서, 기재와 저투습층 형성용 조성물을 하기 표 8 에 기재된 바와 같이 한 것 이외에는 광학 필름 501C 와 동일하게 하여, 광학 필름 502C ~ 506C 를 제작하였다.

[0690] 상기에서 제조한 광학 필름 501C ~ 506C 를 광학 필름 101A 와 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 8 에 나타낸다.

표 8

필름 시료	501C	502C	503C	504C	505C	506C
	실시에	실시에	비교예	실시에	실시에	비교예
기재 필름	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2
저투습층 형성용 조성물	BL-1	BL-22	BL-14	BL-1	BL-22	BL-14
저투습층의 투습도 ($g/m^2 \cdot \text{日} / 10 \mu m$)	60	43	110	60	43	110
저투습층의 투습도 ($g/m^2 \cdot \text{日}$)	75	53	138	75	53	138
광학 필름 C(막두께 $8 \mu m$) 투습도($g/m^2 \cdot \text{日}$)	38	32	50	39	32	51

[0691]

[0692] 표 8 에 나타내는 결과로부터 이하의 것이 분명하다.

[0693] 1. 기재 필름을 아크릴계 필름으로 한 경우에도 셀룰로오스아실레이트를 기재 필름으로 한 경우와 동일하게, (A) 고리형 지방족 탄화수소기와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 및 플루오렌 고리와 불포화 이중 결합기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것과, (B) 평균 입경이 30 nm 이상 100 nm 이하인 무기 미립자를 저투습층에 사용한 광학 필름은, 박막이면서 투습도가 낮아 바람직하다.

[0694] 2. 추가로 (C) 로진 화합물을 저투습층에 사용한 광학 필름은, 더욱 투습도를 저하시킬 수 있어 바람직하다.