

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 4월 5일 (05.04.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/043958 A1

- (51) 국제특허분류:
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/003893
- (22) 국제출원일: 2011년 5월 27일 (27.05.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0093703 2010년 9월 28일 (28.09.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **동우화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 전라북도 익산시 신흥동 740-30, 570-977 Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): **유정호 (YOO, Jeong Ho)** [KR/KR]; 경기도 화성시 향남읍 화성파크드림 A 1507-803, 445-920 Gyeonggi-do (KR). **유민근 (YOO, Min Keun)** [KR/KR]; 경기도 평택시 포승읍 석정리 한라아파트 101-603, 451-824 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 다래 (DARAE IP FIRM)**; 서울 강남구 역삼동 647-9 KIPS 10층, 135-080 Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

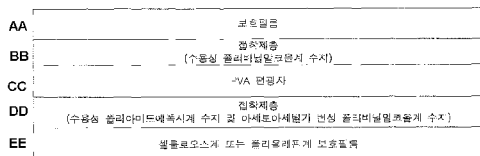
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

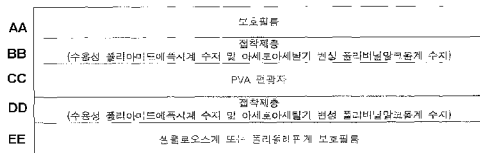
(54) Title: POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 편광판 및 이를 포함하는 액정표시장치

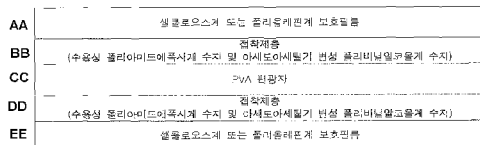
[Fig. 1]
(a)



(b)



(c)



AA ... Protective film
BB ... Adhesive layer (water-soluble polyvinyl alcohol resin)
CC ... PVA polarizer
DD ... Adhesive layer (water-soluble polyamide epoxy resin and acetoacetyl-modified polyvinyl alcohol resin)
EE ... Cellulose-based or polyolefin-based resin

(57) Abstract: The present invention relates to a polarizing plate and a liquid crystal display device including same, and more particularly, to a polarizing plate and a liquid crystal display device comprising: a polarizer; an adhesive layer which is stacked onto at least one surface of the polarizer; and a cellulose-based or a polyolefin-based protective film which is stacked onto the adhesive layer, wherein the adhesive layer comprises, with respect to 100 parts by weight of a water-soluble polyamide epoxy resin, between 1 and 100 parts by weight (based on solids content) of an acetoacetyl-modified polyvinyl alcohol resin, and also comprises an adhesive composition having a pH of 7 to 13, thereby increasing the force of bonding between the functional group of the adhesive composition in the adhesive layer and the cellulose-based or the polyolefin-based protective film and a polarizer functional group, hence making it possible to improve durability and reliability by maintaining an adhesive force between the polarizer and the protective film even under high temperature and highly humid conditions, and simultaneously allowing improvement of optical qualities by means of adjusting basicity.

(57) 요약서: 본 발명은 편광판 및 이를 포함하는 액정표시장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 편광자, 상기 편광자의 한 면 이상에 적층된 접착제층 및 상기 접착제층 상에 적층된 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름을 포함하고, 상기 접착제층은 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 100 중량부에 대하여 아세토아세틸기

[다음 쪽 계속]

WO 2012/043958 A1



변성 폴리비닐알코올계 수지 1 내지 100 중량부(고형분 함량 기준)를 포함하며, pH 가 7 내지 13 인 접착제 조성물로 이루어짐으로써, 접착제층의 접착제 조성물 관능기와 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름 및 편광자의 관능기와 결합력이 증가하여 고온, 다습 조건 하에서도 편광자 및 보호필름과의 접착력이 유지되므로 내구 신뢰성을 향상시킬 수 있고 동시에 염기도 조절에 의해 광학특성을 개선시킬 수 있는 편광판 및 이를 포함하는 액정표시장치에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 편광판 및 이를 포함하는 액정표시장치

기술분야

- [1] 본 발명은 고온, 다습 조건 하에서도 편광자, 및 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름과의 접착력이 우수하여 내구 신뢰성뿐만 아니라 광학특성을 향상시킬 수 있는 접착제층을 포함하는 편광판 및 이를 포함하는 액정표시장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 액정표시장치는 소비 전력이 낮고 저전압으로 동작하며 경량이고 박형 등의 특징을 살려 각종 표시용 디바이스에 사용되고 있다.
- [3] 액정표시장치는 액정 셀, 편광판, 위상차 필름, 집광 시트, 확산 필름, 도광판 및 광반사 시트 등의 많은 재료로 구성된다. 이에 구성되는 필름 또는 시트의 매수를 감소시키거나 필름 또는 시트의 두께를 얇게 함으로써 생산성이나 경량화, 명도의 향상 등을 목표로 하는 개량화 연구가 활발하게 이루어지고 있다.
- [4] 또한 액정표시장치는 그 용도에 따라서 엄격한 내구 조건에 견딜 수 있는 제품이 요구되고 있다. 일례로 자동차 네비게이션 시스템용 액정표시장치는 차내의 온도와 습도가 높아지는 경우가 있으므로 통상의 텔레비전이나 퍼스널 컴퓨터용 모니터와 비교하면 온도 및 습도 조건이 엄격하다. 이 경우 제품에 사용되는 편광판도 높은 내구성(온도 및 습도 내구성)이 요구된다.
- [5] 편광판은 통상 2색성 색소가 흡착 배향된 폴리비닐알코올계 수지로 이루어진 편광자의 양면 또는 한쪽 면에 투명 보호필름이 적층된 구조로 되어 있다.
- [6] 편광자는 폴리비닐알코올계 수지 필름에 세로 1축 연신과 2색성 색소에 의한 염색을 실시한 후, 봉산 처리하여 가교 반응을 수행하고 수세, 건조시키는 방법에 의해 제조된다. 2색성 색소로는 요오드 또는 2색성 유기 염료가 사용된다. 이와 같이 제조된 편광자의 양면 또는 한쪽 면에 보호필름을 적층하여 편광판을 제조하고, 제조된 편광판을 액정표시장치에 도입한다.
- [7] 보호필름은 트리아세틸셀룰로스로 대표되는 셀룰로스아세테이트계 수지 필름이 많이 사용되고 있으며, 두께는 통상 30 내지 120 μ m 정도이다. 또한, 보호필름은 적층 시 폴리비닐알코올계 수지의 수용액으로 이루어진 접착제를 사용하는 경우가 많다.
- [8] 2색성 색소가 흡착 배향되어 있는 편광자의 양면 또는 한쪽 면에, 폴리비닐알코올계 수지의 수용액으로 이루어진 접착제를 개재하여 트리아세틸셀룰로스로 이루어진 셀룰로스계 보호필름을 적층한 편광판은 습열 조건하에서 장시간 사용한 경우에 편광 성능이 저하되거나 보호필름과 편광자가 박리되기 쉽다.
- [9] 또한, 셀룰로스계 보호필름은 내습열성이 낮아 이를 적용한 편광판은 고온

- 또는 다습 조건하에서 편광도, 색상 등의 편광판 성능이 저하되는 단점이 있다.
- [10] 따라서, 적어도 한 쪽의 보호필름을 셀룰로스아세테이트계 이외의 다양한 수지로 구성하려는 시도가 있었다.
- [11] 일례로 일본 공개특허공보 평8-43812호에는 편광자의 양면에 보호필름을 적층한 편광판에 있어서 보호필름의 적어도 한 쪽을 위상차 필름의 기능을 갖는 열가소성 노르보넨계 수지로 구성하는 것이 기재되어 있다.
- [12] 또한, 일본 공개특허공보 제2002-174729호에는 요오드 또는 2색성 유기 염료가 흡착 배향된 폴리비닐알코올계 수지 필름으로 이루어진 편광자의 한쪽 면에 비정성 폴리올레핀계 수지로 이루어진 보호필름이 적층되고, 다른쪽 면에는 셀룰로스아세테이트계 수지 등의 비정성 폴리올레핀계 수지와는 상이한 수지로 이루어진 보호필름이 적층된 편광판이 기재되어 있다.
- [13] 또한, 일본 공개특허공보 제2004-334168호에는 폴리비닐알코올계 편광자에 우레탄계 접착제와 폴리비닐알코올계 수지를 함유하는 접착제를 개재하여 시클로올레핀계 수지로 이루어진 보호필름을 적층한 편광판이 기재되어 있다.
- [14] 그러나 노르보넨계 수지 등의 비정성 폴리올레핀계 수지(시클로올레핀계 수지)는 최근 실용화된 수지로서 일반적으로 고가이다. 또한 비정성 폴리올레핀계 수지는 아세톤, 톨루엔, 에틸 아세테이트 등의 유기 용제에 의해서 침식되기 쉽다. 이러한 유기 용제는 접착제의 제조에 사용되므로 접착제 중에 잔존하는 경우가 있다.
- [15] 또한, 고온 또는 다습 조건하에서는 편광자와 보호필름의 접착력이 낮아 내구 신뢰성에 대한 요구를 만족시키기 어려운 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명은 접착력이 우수할 뿐만 아니라 고온, 다습한 조건하에서 편광자, 및 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름과 우수한 접착력이 유지되어 내구 신뢰성의 확보가 가능할 뿐만 아니라 광학특성을 향상시킬 수 있는 접착제층을 포함하는 편광판을 제공하는 데 그 목적이 있다.
- [17] 또한, 본 발명은 상기 편광판을 포함하는 액정표시장치를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [18] 상기한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 편광자, 상기 편광자의 한면 또는 양면에 적층된 접착제층 및 상기 접착제층 상에 적층된 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름을 포함하고, 상기 접착제층은 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 100중량부에 대하여 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 1 내지 100중량부(고형분 함량 기준)를 포함하며, pH가 7 내지 13인 접착제 조성물로 이루어진 편광판을 제공한다.
- [19] 또한, 상기 접착제 조성물은 염기성 화합물을 포함할 수 있다.

- [20] 또한, 상기 염기성 화합물은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염일 수 있다.
- [21] 또한, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물은 pH 10 내지 13인 접착제 조성물을 형성할 수 있다.
- [22] 또한, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염은 pH 7 내지 10인 접착제 조성물을 형성할 수 있다.
- [23] 또한, 상기 접착제층은 용매 100중량부에 대하여 고형분이 3 내지 20중량부인 접착제 조성물로 이루어질 수 있다.
- [24] 또한, 상기 접착제층은 점도가 2 내지 25mPa·sec(20°C)인 접착제 조성물로 이루어질 수 있다.
- [25] 또한, 상기 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지는 10 내지 50중량부(고형분 함량 기준)로 포함될 수 있다.
- [26] 또한, 상기 접착제층에 적층되는 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름면은 코로나, 플라즈마 및 프라이머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 방법으로 처리된 것일 수 있다.
- [27] 또한, 상기 편광자의 다른 한 면에 상기 접착제층에 의해 아크릴계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 보호필름이 추가로 적층될 수 있다.
- [28] 또한, 상기 편광자의 다른 한 면에 수용성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제층에 의해 아크릴계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 보호필름이 추가로 적층될 수 있다.
- [29] 또한, 본 발명의 액정표시장치는 상기 편광판을 포함한다.

발명의 효과

- [30] 본 발명의 편광판은 접착력이 우수할 뿐만 아니라 고온, 다습한 조건하에서 편광자, 및 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름과 접착력이 우수하여 내구 신뢰성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [31] 또한, 본 발명은 편광판 또는 편광판이 포함된 액정표시장치가 열대 지방, 바다와 인접한 지역, 적도 근처 등 고온 다습한 지역을 거쳐 운송되거나 이러한 지역에서 사용될 경우 유용하게 활용될 수 있다.
- [32] 또한, 본 발명은 접착력이 우수하여 보다 우수한 선명도를 위해 열 발생량이 많은 백라이트를 사용하거나 액정표시장치가 박형화되면서 편광판과 백라이트의 거리가 줄어드는 경우에도 효과적으로 활용될 수 있다.
- [33] 또한, 본 발명의 편광판은 염기도가 조절된 접착제 조성물을 포함하여 투과도 및 편광도 등의 광학특성을 개선할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 편광판의 구조를 나타낸 것이고,
- [35] 도 2는 편광판의 내온수성 시험방법을 나타낸 것이다.

- [36] [부호의 설명]
- [37] 1: 샘플
- [38] 1a: 보호필름의 끝
- [39] 2: 편광자가 존재하지 않는 영역
- [40] 3: 샘플의 주변부에 색이 빠진 부분
- [41] 4: 편광자
- [42] 5: 파지부

발명의 실시를 위한 형태

- [43] 본 발명은 고온, 다습 조건 하에서도 편광자, 및 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름과의 접착력이 우수하여 내구 신뢰성뿐만 아니라 광학특성을 향상시킬 수 있는 편광판 및 이를 포함하는 액정표시장치에 관한 것이다.
- [44]
- [45] 이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [46] 본 발명의 편광판은 편광자, 상기 편광자의 한 면 이상에 적층된 접착제층 및 상기 접착제층 상에 적층된 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름을 포함한다.
- [47] 접착제층은 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 및 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하고, pH가 7 내지 13인 접착제 조성물로 이루어진다.
- [48] 접착제층을 이루는 접착제 조성물에 포함되는 수용성 폴리아미드에폭시계 수지는 특별히 한정하지는 않는다. 구체적으로 디에틸렌트리아민 또는 트리에틸렌테트라민과 같은 폴리아민과 아디프산 등과 같은 디카르복시산을 반응시켜 얻어진 폴리아미드폴리아민에, 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어진 수지를 사용할 수 있다.
- [49] 일례의 제품으로는 스미레즈레진 650(스미또모가가꾸㈜), 스미레즈레진 675(스미또모가가꾸㈜) 및 WS-525(닛본 PMC㈜) 등을 사용할 수도 있다.
- [50] 본 발명의 접착제층은 셀룰로오스계 보호필름뿐만 아니라 보호필름 중 접착력이 낮은 폴리올레핀계 보호필름의 사용시에도 우수한 접착력을 가질 수 있다.
- [51] 구체적으로 접착제 조성물에 함유된 폴리아미드에폭시 수지 화합물의 에폭시 관능기와 보호필름 표면의 친핵성 작용기의 반응성이 높아 접착력이 우수하다.
- [52] 또한, 상기 폴리아미드에폭시 수지 화합물은 친전자성 작용기를 다량 함유하고 염화 수소에 의해서 활성화되어 있어 보호필름 표면의 친핵성 작용기와 반응성이 더욱 높아질 수 있다. 이때 상기 접착제 조성물이 염기성 조건이면 보호필름 표면의 친핵성 작용기의 활성화를 증가시키므로 보다 접착력을 향상시킬 수 있다.

- [53] 또한, 폴리아미드에폭시 수지 화합물의 에폭시 관능기는 개환하여 친수성기가 형성될 수 있다. 이러한 친수성기는 편광자 표면의 히드록시기와 수소결합을 할 수 있고 접착제층 내에서 자체 가교가 가능하다.
- [54] 접착제 조성물에 포함되는 아세토아세틸(acetoacetyl)기 변성 폴리비닐알코올(PVA)계 수지는 폴리비닐알코올(PVA)계 편광자 및 셀룰로오스계 필름 등과 같은 보호필름과의 접착력을 향상시키는 역할을 한다.
- [55] 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올(PVA)계 수지는 카르복시기 변성, 메틸올기 변성, 아미노기 변성 등과 같은 변성된 폴리비닐알코올 수지에 비해 반응성이 높은 관능기를 함유하여 있어 내구성 향상 면에서 우수하다.
- [56] 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지는 폴리비닐알코올계 수지와 디케텐(diketene)을 공지된 방법으로 반응시켜 얻을 수 있다. 구체적으로, 폴리비닐알코올계 수지를 아세트산 등의 용매 중에 분산시킨 후 여기에 디케텐을 첨가하는 방법에 의해 얻을 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올계 수지를 디메틸포름아미드 또는 디옥산 등의 용매에 미리 용해시킨 후 여기에 디케텐을 첨가하는 방법에 의해 얻을 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올계 수지에 디케텐 가스 또는 액상 디케텐을 직접 접촉시키는 방법 등에 의해 얻을 수 있다.
- [57] 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지는 아세토아세틸기 변성도가 0.1몰% 이상인 것이면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 0.1 내지 40몰%, 보다 바람직하게는 1 내지 20몰%, 가장 바람직하게는 2 내지 7몰%인 것이 좋다. 아세토아세틸기의 변성도가 0.1몰% 미만인 경우에는 접착제층의 내수성이 불충분하여 부적합하며, 아세토아세틸기의 변성도가 40몰%를 초과하는 경우에는 내수성 향상 효과가 미미할 수 있다.
- [58] 일례의 제품으로는 Z-100, Z-200, Z-200H, Z-210, Z-220 및 Z-320(일본합성화학 Gohsefimer사) 등이 있다.
- [59] 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지의 함량은 접착하는 보호필름의 종류에 따라 다소 차이가 있다. 구체적으로 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 100중량부에 대하여 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 1 내지 100중량부(고형분 함량 기준), 바람직하기로는 10 내지 50중량부인 것이 좋다. 그 함량이 1중량부 미만이면 폴리비닐알코올계 편광자와의 접착성이 좋지 않고, 100중량부를 초과하는 경우에는 프로필렌계 보호필름과의 접착성이 불량하여 내구성 및 편광판 리워크시 박리되는 문제가 발생된다.
- [60] 또한, 접착제층은 pH가 7 내지 13인 접착제 조성물로 이루어진다. 상기 접착제 조성물의 pH가 높을수록 보호필름의 관능기와 접착제 조성물의 관능기의 반응성을 증가시켜 접착력이 향상될 수 있다. 그러나 pH가 7미만이면 보호필름의 관능기와 접착제 조성물의 반응성이 낮아 고온 다습한 조건에서 접착력이 저하될 수 있으며, pH13을 초과하는 경우에는 편광자의 탈색 등의 손상으로 인하여 편광판의 기능이 상실될 수 있는 단점이 있다.
- [61] 접착제 조성물의 pH 조절은 염기성 화합물을 포함하여 이루어진다. 상기

염기성 화합물은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염이 사용될 수 있다.

- [62] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물은 MOH이고, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염은 $(M)_n(H)_{2-n}CO_3$ (이때, n은 1 또는 2임) 형태의 화합물일 수 있다. 또한, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 일례로 Li, Na, K, Mg 및 Ca 등이 사용될 수 있다.
- [63] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물을 사용한 접착제 조성물은 pH가 10 내지 13이 바람직하고, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염을 사용한 접착제 조성물은 pH가 7 내지 10인 것이 바람직하다.
- [64] 접착제 조성물의 형태는 특별히 제한되지 않지만 피착체인 편광자 또는 보호필름의 표면에 균일한 접착제층을 형성하기 위해 액형인 것이 바람직하다. 이러한 액형의 접착제는 각종 용제의 용액형 또는 분산액형을 사용할 수 있으며, 기재의 도공성면을 고려하면 용액형이 바람직하고, 안정성을 고려하면 물을 용매로한 용액형 또는 분산액형이 적합하다.
- [65] 또한, 건조 공정의 단축을 목적으로 접착제 용액 중에 물과 용이하게 혼화하고 물보다도 비점이 낮은 알코올계 용제를 배합한 물/알코올 혼합 용제를 이용할 수도 있다. 알코올계 용제의 비점은 비점이 100°C 이하, 특히 80°C 이하, 또한 70°C 이하인 것이 바람직하다.
- [66] 또한, 접착제 조성물은 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위내에서 당 분야에서 일반적으로 사용되는 첨가제를 함유시킬 수 있다. 구체적으로 첨가제는 소포제, 레벨링제, 착색제(염료, 안료), 형광증백제, 자외선흡수제, 산화방지제, 충전제, 가소제, 대전방지제, 열안정화제, 계면활성제, 건조제, 소취제, 향균제, 방부제, 소포제 등이 사용될 수 있다.
- [67] 접착제층은 용매 100중량부에 대하여 고형분이 3 내지 20중량부, 바람직하기로는 3 내지 10중량부인 접착제 조성물로 이루어진다. 고형분 함량이 3중량부 미만이면 보호필름과 편광자와의 접착력이 불량하며, 20중량부를 초과하는 경우에는 접착제 조성물이 점도가 높아 공정성이 떨어지고 코팅성이 저하되는 문제가 있다.
- [68] 또한, 접착제층은 상기 접착제 조성물의 고형분 함량 범위내에서 2 내지 25mPa·sec(20°C)의 점도를 유지한다.
- [69] 셀룰로오스계 보호필름에 사용되는 수지는 대표적으로 아세트산셀룰로오스계 수지를 들 수 있다. 아세트산셀룰로오스계 수지는 셀룰로오스의 부분 또는 완전 아세트산에스테르화물로 된 수지로서, 예를 들면 트리아세틸셀룰로오스 또는 디아세틸셀룰로오스 수지를 들 수 있다.
- [70] 또한, 폴리올레핀계 보호필름에 사용되는 수지는 에틸렌계, 프로필렌계, 및 부틸렌계 등의 직쇄형의 폴리올레핀계 수지 또는 비정성 폴리올레핀 수지를 들 수 있다. 편광자와의 밀착력 및 내구성 향상을 고려하면 비정성 폴리올레핀 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

- [71] 비정성 폴리올레핀 수지로는 노르보르넨 또는 다환 노르보르넨계 단량체와 같은 시클로올레핀(환상 올레핀)을 포함하는 단량체로부터 유도되는 단위를 갖는 시클로올레핀계 수지로 된 열가소성 필름이다.
- [72] 이러한 시클로올레핀계 수지는 상기 시클로올레핀의 개환 중합체나 또는 2종 이상의 시클로올레핀을 이용한 개환 중합체의 수소 첨가물일 수 있으며, 시클로올레핀과 쇠상 올레핀 또는 비닐기를 갖는 방향족 화합물의 부가 공중합체일 수도 있다. 또한, 극성기가 도입된 것도 사용 가능하다.
- [73] 시클로올레핀계 수지가 시클로올레핀과 쇠상 올레핀 또는 비닐기를 갖는 방향족 화합물의 공중합체인 경우, 상기 쇠상 올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌 등을 들 수 있다. 상기 비닐기를 갖는 방향족 화합물의 예로는 스티렌, α -메틸스티렌 등을 들 수 있다. 이러한 공중합체에서 시클로올레핀을 포함하는 단량체의 단위는 50몰% 이하, 예를 들면 15 내지 50몰%일 수 있다. 특히, 시클로올레핀, 쇠상 올레핀 및 비닐기를 갖는 방향족 화합물의 3원 공중합체인 경우, 시클로올레핀을 포함하는 단량체의 단위는 비교적 적은 양일 수 있다. 상기 3원 공중합체에서 쇠상 올레핀을 포함하는 단량체의 단위는 통상 5 내지 80몰%, 비닐기를 갖는 방향족 화합물을 포함하는 단량체 단위는 통상 5 내지 80몰%이다.
- [74] 본 발명은 상기의 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 수지를 필름으로 제막하여 편광자의 보호필름으로 사용한다. 필름은 투명하고 실질적으로 정면 위상차가 없는 것이 바람직하다. 일례로 용융 수지로부터의 압출 성형법, 유기 용제에 용해시킨 수지를 평판 위로 도포하고 용제를 제거하여 제막하는 용제 캐스트법 등에 의해 실질적으로 정면 위상차가 없는 필름을 제조할 수 있다.
- [75] 또한, 본 발명의 편광판은 상기 편광자의 다른 한 면에 상기 접착제층에 의해 아크릴계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 보호필름이 추가로 적층될 수 있다.
- [76] 구체적인 예로는 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸(메타)아크릴레이트 등의 아크릴계 수지; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지 등을 포함하는 보호필름을 들 수 있다.
- [77] 이때, 셀룰로오스계 및 폴리올레핀계 보호필름에 사용된 수지의 종류 및 보호필름을 제조하는 방법은 상기와 동일하다.
- [78] 보호필름의 편광자와 접합되는 면에는 표면처리를 행할 수 있다. 표면처리로서는 플라즈마 처리, 코로나 처리 등의 드라이 처리, 알칼리 처리(비누화 처리, 검화 처리) 등의 화학 처리, 용이한 접착제층을 형성하는 코팅 처리 등을 들 수 있다. 바람직하기로 셀룰로오스계 필름은 알칼리 처리, 폴리올레핀계 필름은 코로나 처리가 좋다. 상기 표면처리에 의해 보호필름의 표면은 마이너스 전하가 풍부해지므로 폴리아미드 에폭시 수지의 포지티브 전하를 띠는 에폭시기와의 반응성이 향상되어 접착력이 우수해진다.

- [79] 알칼리 처리는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 알칼리 수용액에 침지하여 수지 필름을 활성화하는 처리이다. 코로나 처리는 전극 간에 고전압을 가하고 방전하여 전극 간에 배치된 수지 필름을 활성화하는 처리이다. 코로나 처리는 전극의 종류, 전극 간격, 전압, 습도, 사용하는 수지 필름의 종류 등에 따라서 효과가 다르나, 일례로 전극 간격을 1 내지 5mm, 이동 속도를 3 내지 20m/분 정도로 설정하는 것이 바람직하다.
- [80] 접착제층의 두께는 통상 0.01 내지 10 μ m 정도, 바람직하게는 0.05 내지 5 μ m, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 μ m이 되도록 하는 것이 바람직하다. 상기 보호필름의 편광자와 접합되지 않는 면에는 하드코트처리, 반사방지처리, 스티킹 방지, 확산 또는 안티글레이어를 목적으로 한 처리를 행한 것이어도 좋다.
- [81] 접합방법은 당 분야에서 통상적인 방법일 수 있으며 예를 들면 유연법, 마이어 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 다이 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법 등을 이용하여 편광자 또는 보호필름의 접합면에 접착제 조성물을 도포한 후 이들을 접합하는 방법을 들 수 있다. 유연법은 편광자 또는 보호필름을 대체로 수직방향, 수평방향 또는 이 둘 사이의 경사방향으로 이동시키면서 접합면에 접착제 조성물을 유하(流下)하여 도포하는 방법이다. 접착제 조성물을 도포한 후 편광자 또는 보호필름을 닢롤 등에 끼워서 접합시킨다.
- [82] 편광자와 보호필름을 접합한 후에는 건조처리가 수행될 수 있다. 건조처리는 예를 들면 열풍을 분무함으로써 수행되는데, 건조온도는 40 내지 100°C, 바람직하게는 60 내지 100°C의 범위에서 적절하게 선택된다. 건조시간은 20 내지 1,200초 정도일 수 있다. 건조 후에는 상온 또는 그보다 약간 높은 온도, 예를 들면 20 내지 50°C의 온도에서 12 내지 600시간 정도 양생시키는 것이 바람직하다. 건조 후 접착제층의 두께는 통상 0.001 내지 5 μ m이고, 바람직하게는 0.01 μ m 내지 2 μ m, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 μ m인 것이 좋다. 접착제층의 두께가 5 μ m를 초과하는 경우에는 편광판의 외관 불량 문제를 일으키기 쉽다.
- [83] 일면에 보호필름이 접합된 편광자의 다른 면 상에는 필요에 따라 하드코팅층, 반사방지층, 방현층, 대전방지층 등의 표면처리층이 더 적층될 수 있다. 또한 접착제층에 의해 광학 기능성 필름이 더 적층될 수도 있다. 광학 기능성 필름으로는, 예를 들면 기재 표면에 액정성 화합물 또는 이의 고분자 화합물 등이 배향되어 있는 광학보상 필름, 어떠한 종류의 편광광을 투과시키고 그것과 반대되는 성질의 편광광을 반사시키는 반사형 편광분리 필름, 폴리카보네이트 수지를 포함하는 위상차 필름, 환상 폴리올레핀계 수지를 포함하는 위상차 필름, 표면에 요철 형상을 갖는 방현기능 부가 필름, 표면 반사 방지 처리된 부가 필름, 표면에 반사 기능을 갖는 반사 필름, 반사 기능과 투과 기능을 함께 갖는 반투과 반사 필름 등을 들 수 있다.
- [84] 또한, 상기 편광자의 다른 한 면에 수용성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제층에 의해, 아크릴계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 보호필름이 적층될 수 있다.

- [85] 수용성 폴리비닐알코올계 수지는 특별히 한정하지는 않으나, 부분 비누화 폴리비닐알코올, 완전 비누화 폴리비닐알코올, 카르복실기 변성 폴리비닐알코올, 아세트아세틸기 변성 폴리비닐알코올, 메틸올기 변성 폴리비닐알코올, 아미노기 변성 폴리비닐알코올 등을 사용할 수 있다.
- [86]
- [87] 편광자는 연신된 폴리비닐알코올계 필름에 이색성 색소가 흡착 배향된 것이다.
- [88] 편광자를 구성하는 폴리비닐알코올계 수지는 폴리아세트산 비닐계 수지를 비누화함으로써 얻어질 수 있다. 폴리아세트산 비닐계 수지로는 아세트산 비닐의 단독 중합체인 폴리아세트산 비닐 이외에, 아세트산 비닐과 이와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다. 아세트산 비닐과 공중합 가능한 다른 단량체로는 불포화 카르복시산계, 불포화 술폰산계, 올레핀계, 비닐에테르계, 암모늄기를 갖는 아크릴아미드계 단량체 등을 들 수 있다. 또한 폴리비닐알코올계 수지는 변성된 것일 수도 있으며, 예를 들면 알데히드류로 변성된 폴리비닐포르말이나 폴리비닐아세탈 등도 사용할 수 있다. 폴리비닐알코올계 수지의 비누화도는 통상 85 내지 100몰%이며, 바람직하게는 98몰% 이상인 것이 좋다. 또한 폴리비닐알코올계 수지의 중합도는 통상 1,000 내지 10,000이며, 바람직하게는 1,500 내지 5,000인 것이 좋다.
- [89] 이러한 폴리비닐알코올계 수지를 막으로 형성한 것이 편광자의 원반 필름으로서 사용된다. 폴리비닐알코올계 수지의 막 형성 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 원반 필름의 막 두께는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 10 내지 150 μ m일 수 있다.
- [90] 편광자는 통상 상기와 같은 폴리비닐알코올계 필름을 일축 연신하는 공정, 이색성 색소로 염색하여 흡착시키는 공정, 봉산 수용액으로 처리하는 공정 및 수세, 건조하는 공정을 경유하여 제조된다.
- [91] 폴리비닐알코올계 필름을 일축 연신하는 공정은 염색 전에 수행할 수 있고, 염색과 동시에 수행할 수 있으며, 염색 후에 수행할 수도 있다. 일축 연신을 염색 후에 수행하는 경우에는 봉산 처리 전에 수행할 수 있고, 봉산 처리 중에 수행할 수도 있다. 물론 이들 복수개의 단계로 일축 연신을 수행하는 것도 가능하다. 일축 연신에는 주속이 다른 롤 또는 열 롤을 이용할 수 있다. 또한, 일축 연신은 대기 중에서 연신하는 건식 연신일 수도 있고, 용매로 팽윤시킨 상태에서 연신하는 습식 연신일 수도 있다. 연신비는 통상 3 내지 8배이다.
- [92] 연신된 폴리비닐알코올계 필름을 이색성 색소로 염색하는 공정은, 예를 들면 폴리비닐알코올계 필름을 이색성 색소를 함유하는 수용액에 침지하는 방법을 이용할 수 있다. 이색성 색소로는 요오드나 이색성 염료가 이용된다. 또한, 폴리비닐알코올계 필름은 염색 전에 물에 미리 침지하여 팽윤시키는 것이 바람직하다.
- [93] 이색성 색소로서 요오드를 이용하는 경우에는 통상 요오드 및 요오드화칼륨을 함유하는 염색용 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 침지하여 염색하는 방법을

이용할 수 있다. 통상 염색용 수용액에서의 요오드의 함량은 물(증류수) 100중량부에 대하여 0.01 내지 1중량부이고, 요오드화칼륨의 함량은 물 100중량부에 대하여 0.5 내지 20중량부이다. 염색용 수용액의 온도는 통상 20 내지 40°C이고, 침지시간(염색시간)은 통상 20 내지 1,800초이다.

- [94] 한편 이색성 색소로서 이색성 유기 염료를 이용하는 경우에는 통상 수용성 이색성 유기 염료를 포함하는 염색용 수용액에 폴리비닐알코올계 필름을 침지하여 염색하는 방법을 이용할 수 있다. 염색용 수용액에서의 이색성 유기 염료의 함량은 물 100중량부에 대하여 통상 1×10^{-4} 내지 10중량부, 바람직하게는 1×10^{-3} 내지 1중량부인 것이 좋다. 이 염색용 수용액은 황산나트륨 등의 무기염을 염색 보조제로서 더 함유할 수 있다. 염색용 수용액의 온도는 통상 20 내지 80°C이고, 침지시간(염색 시간)은 통상 10 내지 1,800초이다.

- [95] 염색된 폴리비닐알코올계 필름을 봉산 처리하는 공정은 봉산 함유 수용액에 침지함으로써 수행할 수 있다. 통상 봉산 함유 수용액에서의 봉산의 함량은 물 100중량부에 대하여 2 내지 15중량부, 바람직하게는 5 내지 12중량부인 것이 좋다. 이색성 색소로서 요오드를 이용한 경우에는 봉산 함유 수용액은 요오드화칼륨을 함유하는 것이 바람직하며, 그 함량은 통상 물 100중량부에 대하여 0.1 내지 15중량부, 바람직하게는 5 내지 12중량부인 것이 좋다. 봉산 함유 수용액의 온도는 통상 50°C 이상, 바람직하게는 50 내지 85°C, 보다 바람직하게는 60 내지 80°C인 것이 좋고, 침지시간은 통상 60 내지 1,200초, 바람직하게는 150 내지 600초, 보다 바람직하게는 200 내지 400초인 것이 좋다.

- [96] 봉산 처리 후 폴리비닐알코올계 필름은 통상 수세 및 건조된다. 수세처리는 봉산 처리된 폴리비닐알코올계 필름을 물에 침지함으로써 수행할 수 있다. 수세처리의 물의 온도는 통상 5 내지 40°C이고, 침지시간은 통상 1 내지 120초이다. 수세 후 건조함으로써 편광자를 얻을 수 있다. 건조처리는 통상 열풍 건조기나 원적외선 가열기를 이용하여 수행할 수 있다. 건조처리 온도는 통상 30 내지 100°C, 바람직하게는 50 내지 80°C이고, 건조시간은 통상 60 내지 600초, 바람직하게는 120 내지 600초인 것이 좋다.

- [97] 상기한 바와 같이 제조된 편광자의 두께는 5 내지 40 μ m이다.

- [98] 본 발명에 따른 편광판은 일례로 도 1(a)와 같이 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름; 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 및 아세트아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제 조성물의 접착제층; 편광자; 수용성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제 조성물의 접착제층; 및 보호필름의 순으로 적층될 수 있다.

- [99] 또한, 일례로 도 1(b)와 같이 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름; 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 및 아세트아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제 조성물의 접착제층; 편광자; 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 및 아세트아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제 조성물의 접착제층; 및 보호필름의 순으로 적층될 수 있다.

- [100] 또한, 일례로 도 1(c)와 같이 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름; 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 및 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제 조성물의 접착제층; 편광자; 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 및 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제 조성물의 접착제층; 및 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름의 순으로 적층될 수 있다.
- [101]
- [102] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [103]
- [104] **제조예 1: 편광자 제조**
- [105] 평균중합도가 2,400이고, 비누화도가 99.9몰% 이상인 75 μ m 두께의 폴리비닐알코올 필름을 건식으로 약 5배로 일축 연신하고, 연신 상태를 유지한 채로 60°C의 물(증류수)에 1분 동안 침지한 후 요오드/요오드화칼륨/증류수의 중량비가 0.05/5/100인 28°C의 수용액에서 60초 동안 침지하였다. 그 후, 요오드화칼륨/붕산/증류수의 중량비가 8.5/8.5/100인 72°C 수용액에 300초 동안 침지하고, 26°C의 증류수로 20초 동안 세정한 후 65°C에서 건조하여 PVA계 필름에 요오드가 흡착 배향된 편광자를 제조하였다.
- [106]
- [107] **제조예 2: 보호필름의 제조**
- [108] 트리아세틸셀룰로오스계 필름인 KC8UX(코니카사, T)은 검화처리하고, 시클로폴리올레핀계 수지인 제오노아(일본제온사, Z), 아크릴계 수지인 I-필름(일본 제온사, P), 폴리에틸렌계 수지 필름은 각각 접합면에 0.3 내지 1.5kV의 코로나 방전 처리를 수행하였다.
- [109]
- [110] **실시예 1**
- [111] (1) 접착제 조성물 제조
- [112] 물(증류수)에 검화도가 99.2몰%인 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지(코세놀 Z200, 일본합성화학공업(주))를 용해하여 고형분 함량이 10중량%인 수용액을 제조하였다.
- [113] 수용성 폴리아미드에폭시계 수지(SR-650, 스미또모가가꾸(주), A)의 고형분 100중량부에 대하여 상기에서 제조된 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액(B)의 고형분이 30중량부가 되도록 혼합하였다. 이후에 수용성 폴리아미드에폭시계 수지(SR-650, 스미또모가가꾸(주), 30중량%)의 고형분 100중량부에 대하여 KOH(C) 25중량부를 첨가하여 혼합물의 pH가 11.9가 되도록 접착제 조성물을 제조하였다. 이때, 접착제 조성물의 점도는

2.8mPa·sec(20°C)이고, 전체 고형분의 함량은 물(용매) 100중량부에 대하여 5중량부가 유지되도록 하였다.

[114] (2) 편광자와 보호필름의 접합(편광판 제조)

[115] 제조에 1에서 제조된 편광자의 양 면에 상기 접착제 조성물을 건조막 두께가 0.1 μ m가 되도록 도포한 후 트리아세틸셀룰로오스계 필름인 KC8UX(코니카사, T)을 넓 물을 이용하여 접합시켰다. 접합된 편광판을 80°C의 열풍건조기에서 5분 동안 건조하여 편광판을 제조하였다.

[116]

[117] 실시예 2

[118] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 편광자의 한 면에 상기 접착제 조성물을 도포한 후 트리아세틸셀룰로오스계 필름인 KC8UX(코니카사, T)를 접합하고, 다른 한 면에는 시클로폴리올레핀계 수지인 제오노아(일본제온사, Z)을 접합하여 편광판을 제조하였다.

[119]

[120] 실시예 3

[121] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 편광자의 한 면에 상기 접착제 조성물을 도포한 후 트리아세틸셀룰로오스계 필름인 KC8UX(코니카사, T)을 접합하고, 다른 한 면에는 폴리에틸렌계 수지 필름(Q)을 접합하여 편광판을 제조하였다.

[122]

[123] 실시예 4

[124] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 편광자의 한 면에 상기 접착제 조성물을 도포한 후 트리아세틸셀룰로오스계 필름인 KC8UX(코니카사, T)을 접합하고, 다른 한 면에는 아크릴계 수지 필름인 I-필름(일본 제온사, P)을 접합하여 편광판을 제조하였다.

[125]

[126] 실시예 5

[127] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, KOH로 pH가 12.1인 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[128]

[129] 실시예 6

[130] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, KOH로 pH가 13인 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[131]

[132] 실시예 7

[133] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, NaHCO₃로 pH가 7.1인 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[134]

[135] 실시예 8

[136] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, NaHCO_3 로 pH가 7.68인 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[137]

[138] **실시예 9**

[139] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, NaHCO_3 로 pH가 8.14인 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[140]

[141] **실시예 10**

[142] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수용성 폴리아미드에폭시계 수지(SR-650, 스미또모가가꾸(주))의 고형분 100중량부에 대하여 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 고형분 5중량부가 혼합된 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[143]

[144] **실시예 11**

[145] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수용성 폴리아미드에폭시계 수지(SR-650, 스미또모가가꾸(주))의 고형분 100중량부에 대하여 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 고형분 100중량부가 혼합된 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[146]

[147] **실시예 12**

[148] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 고형분 함량이 물(용매) 100중량부에 대하여 20중량부가 유지되도록 제조된 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[149]

[150] **비교예 1**

[151] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수용성 폴리아미드에폭시계 수지(SR-650, 스미또모가가꾸(주))의 고형분 100중량부에 대하여 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 고형분 200중량부가 혼합된 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[152]

[153] **비교예 2**

[154] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수용성 폴리아미드에폭시계 수지를 제외하고, 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액의 고형분 100중량부가 함유된 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[155]

[156] **비교예 3**

[157] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액을 제외하고, 수용성 폴리아미드에폭시계 수지의 고형분

100중량부가 함유된 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[158]

[159] **비교예 4**

[160] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, KOH로 pH가 6.5인 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[161]

[162] **비교예 5**

[163] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, KOH로 pH가 14인 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[164]

[165] **비교예 6**

[166] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수용성 폴리아미드에폭시계 수지를 제외하고, 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액(고형분 함량) 100중량부에 대하여 글리옥살이 30중량부로 혼합된 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[167]

[168] **비교예 7**

[169] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액 대신에 카르복실기 변성 폴리비닐알코올계 수지 수용액(쿠라레㈜, KL-318)을 사용한 접착제 조성물을 도포하여 편광판을 제조하였다.

[170]

[171] 하기 표 1은 실시예 및 비교예에서 제조된 접착제 조성물의 조성 및 물성을 정리하여 나타낸 것이다.

[172] [표 1]

[173]

구분	접착제 조성물						
	A/B 조성	A/B 고형분비	C	A/C	전체 고형분 (중량부)	pH	점도 mPa·sec (20℃)
실시예1	SR650/Z200	100/30	KOH	100/25	5	11.9	2.8
실시예2	SR650/Z200	100/30	KOH	100/25	5	11.9	2.8
실시예3	SR650/Z200	100/30	KOH	100/25	5	11.9	2.8
실시예4	SR650/Z200	100/30	KOH	100/25	5	11.9	2.8
실시예5	SR650/Z200	100/30	KOH	100/30	5	12.1	2.7
실시예6	SR650/Z200	100/30	KOH	100/40	5	13.0	2.1
실시예7	SR650/Z200	100/30	NaHCO ₃	100/25	5	7.1	3.5
실시예8	SR650/Z200	100/30	NaHCO ₃	100/50	5	7.68	3.28
실시예9	SR650/Z200	100/30	NaHCO ₃	100/100	5	8.14	2.5
실시예10	SR650/Z200	100/5	KOH	100/25	5	11.1	2.1

[174]

실시예11	SR650/Z200	100/100	KOH	100/25	5	11.4	4.5
실시예12	SR650/Z200	100/30	KOH	100/25	20	11.7	20.6
비교예1	SR650/Z200	100/200	KOH	100/25	5	10.8	2.8
비교예2	SR650/Z200	0/100	KOH	100/25	5	11.9	9.2
비교예3	SR650/Z200	100/0	KOH	100/25	5	11.9	1.6
비교예4	SR650/Z200	100/30	KOH	100/1	5	6.5	4.5
비교예5	SR650/Z200	100/30	KOH	100/50	5	14.0	1.5
비교예6	Z200/글리옥살	100/30	KOH	100/25	5	11.9	8.4
비교예7	SR650/KL318	100/30	KOH	100/25	5	11.9	2.8
A : 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 B : 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 C : 염기성 무기염 SR650 : 수용성 폴리아미드에폭시계 수지, 스미또모가가꾸㈜ Z200 : 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지, 일본합성화학공업㈜ 글리옥살 : 가교제 KL318 : 카르복실기 변성 폴리비닐알코올계 수지, 쿠라레㈜							

[175]

[176] 시험예

[177] 상기 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 접착제 조성물 및 편광판의 물성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[178] (1)접착력(커터 평가)

[179] 제조된 편광판을 1시간 상온에서 방치한 후, 편광판의 각 필름 사이(편광자와 편광자 보호필름 사이)에 커터의 날을 넣고, 날을 밀고 나아갔을 때의 날이 들어가는 방식을 하기의 기준으로 평가하였다.

[180] ◎: 커터의 날이 어느 필름 사이에도 들어가지 않는다.

[181] ○: 날을 밀고 나아갔을 때, 적어도 어느 한 쪽의 필름 사이에 날이 1 내지 2 mm 들어갔을 때 멈춘다.

[182] △: 날을 밀고 나아갔을 때, 적어도 어느 한 쪽의 필름 사이에 날이 3 내지 5 mm 들어갔을 때 멈춘다.

[183] x: 날을 밀고 나아갔을 때, 적어도 어느 한 쪽의 필름 사이에 날이 무리 없이 들어간다.

[184]

[185] (2) 내온수성

[186] 제조된 편광판을 23°C, 상대습도 55%의 환경 하에서 24 시간 방치한 후 내온수성을 시험하였다. 내온수성 시험은 먼저, 편광판의 흡수축(연신방향)을 장변으로 하여 5cm×2cm의 직사각형 형상으로 편광판을 절단하여 샘플을 제작하고, 장변 방향의 치수를 정확히 측정하였다. 여기서, 샘플은 편광자에 흡착된 요오드에 기인하여 전면에 걸쳐 균일하게 특유의 색을 나타내고 있다. 도 2에 나타난 바와 같이, (A)는 온수에 침지하기 전에 샘플(1)의 단변 측을 파지부(把持部)(5)에서 파지하는 것을 나타내며, (B)는 파지된 샘플(1)의

길이방향의 8할 정도를 60°C의 온수 수조에 침지하여 4시간 동안 유지한 후의 수축된 샘플(4)의 도면이다. 침지가 완료되면 샘플(4)을 수조로부터 꺼내 수분을 닦아 내고, 편광자의 수축정도를 측정한다. 구체적으로 샘플(1)의 단변 중앙에 있어서의 보호필름의 끝(1a)으로부터 수축한 편광자(4)의 끝까지의 거리를 측정하고, 이를 수축길이라고 하였다. 또한 도 2(B)에서 온수 침지에 의해 편광판의 한가운데 위치하는 편광자(4)가 수축하고, 2장의 보호필름 사이에 편광자(4)가 존재하지 않는 영역(2)이 형성된다. 또한 온수 침지에 의해 온수에 접하는 편광자(4)의 주변부로부터 요오드가 용출하여 샘플(1)의 주변부에 색이 빠진 부분(3)이 생긴다. 이 탈색 정도를 샘플(1)의 단변 중앙에 있어서의 수축한 편광자(4)의 끝으로부터 편광판 특유의 색이 남아 있는 영역까지의 거리를 측정하고, 이를 요오드 빠짐 길이로 하였다. 상기 수축길이와 요오드 빠짐길이의 합계를 총 침식길이(X)로 하였는데, 즉 총 침식길이(X)란 샘플(1)의 단변 중앙에 있어서의 샘플(1)의 끝(1a)에서부터 편광판 특유의 색이 남아있는 영역까지의 거리가 된다. 수축길이, 요오드 빠짐 길이 및 총 침식길이(X)가 작을수록 물의 존재 하에서 접착성(내온수성)이 높다고 판단할 수 있다.

[187] ⊙: 총 침식길이(X) < 1mm

[188] ○: $1\text{mm} \leq \text{총 침식길이(X)} < 2\text{mm}$

[189] △: $2\text{mm} \leq \text{총 침식길이(X)} < 5\text{mm}$

[190] ×: $5\text{mm} \leq \text{총 침식길이(X)}$

[191]

[192] (3) 광학특성(투과도, 편광도)

[193] 제조된 편광판의 투과도 및 편광도는 자외가시광선

분광광도계(V-7100/VAP-7070, 닛폰 분코(주) 제조)를 이용하여 측정하였다.

편광도(Py)는 편광판의 평행 투과율(H₀)과 직교 투과율(H₉₀)을 측정한 후 하기 수학적 식 1에 의거하여 계산하고, 하기 기준에 의거하여 평가하였다. 이때 투과율은 JIS Z 8701(1982 년판)에 규정된 2도 시야(C 광원)에 의해 시감도 보정을 실시한 Y 값이다.

[194] [수학적 식 1]

[195] 편광도(Py, %) = $\{(H_0 - H_{90}) / (H_0 + H_{90})\}^{1/2} \times 100$

[196] [표 2]

[197]

구분	보호필름 셀룰로오스 계 또는 폴 리올레핀계 보호필름/ 보호필름	접착력		내 온수성	투과도 (%)	편광도 (%)	비고
		셀룰로오 스계 또는 폴리올레 핀계 보호 필름	보호 필름				
실시예1	T/T	O	O	O	42.3	99.9	
실시예2	T/Z	O	O	O	42.3	99.9	
실시예3	T/Q	O	O	O	42.3	99.9	
실시예4	T/P	O	O	O	42.3	99.9	
실시예5	T/T	◎	◎	◎	42.3	99.9	
실시예6	T/T	◎	◎	◎	42.3	99.9	
실시예7	T/T	O	O	O	42.3	99.9	
실시예8	T/T	◎	◎	◎	42.3	99.9	
실시예9	T/T	◎	◎	◎	42.3	99.9	
실시예10	T/T	O	O	O	42.3	99.9	
실시예11	T/T	O	O	O	42.3	99.9	
실시예12	T/T	O	O	O	42.3	99.9	
비교예1	T/T	X	X	O	42.3	99.9	
비교예2	T/T	X	X	△	42.3	99.9	
비교예3	T/T	X	X	△	42.3	99.9	
비교예4	T/T	X	X	△	42.0	99.9	
비교예5	T/T	△	△	△	42.3	99.9	제품불량
비교예6	T/T	X	X	△	42.3	99.9	
비교예7	T/T	X	O	△	42.3	99.9	
T : 코니카사, KC8UX(상품명), 트리아세틸셀룰로오스 필름 Z : 일본제온사, 제오노아(상품명), 시클로폴리올레핀계 수지 필름 P : 일본제온사, I-필름, 아크릴계 수지 필름 Q : 폴리에틸렌계 수지 필름							

[198] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 편광자의 한 면에 적층된 제1접착제층(수용성 폴리아미드에폭시계 수지와 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지), 상기 접착제층 상에 적층된 트리아세틸셀룰로오스 필름 및 폴리올레핀계 보호필름을 포함하는 편광판은 고온 다습한 조건하에서도 접착성, 내온수성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[199] 반면, 비교예 1(아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 과량 사용); 비교예 2(수용성 폴리아미드에폭시계 수지 제외); 비교예 3(아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 제외); 비교예 6(수용성 폴리아미드에폭시계 수지 대신에 글리옥살 함유); 및 비교예 7(아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 대신에 카르복실기 변성 폴리비닐알코올계 수지 사용)는 접착력 및 내온수성이 동시에 우수하지 못하였다.

[200] 또한, 비교예 4(접착제 조성물의 pH가 낮음)는 접착력 및 내온수성 뿐만 아니라

투과도가 낮아 실시예에 비해 광학특성이 저하되었고, 비교예 5(접착제 조성물의 pH가 높음)는 탈색 등의 편광자 손상으로 제품불량이 발생하였다

청구범위

- [청구항 1] 편광자, 상기 편광자의 한면 또는 양면에 적층된 접착제층 및 상기 접착제층 상에 적층된 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름을 포함하고, 상기 접착제층은 수용성 폴리아미드에폭시계 수지 100중량부에 대하여 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지 1 내지 100중량부(고형분 함량 기준)를 포함하며, pH가 7 내지 13인 접착제 조성물로 이루어진 편광판.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 접착제 조성물은 염기성 화합물을 포함하는 편광판.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 염기성 화합물은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염인 편광판.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물은 pH 10 내지 13인 접착제 조성물을 형성하는 편광판.
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염은 pH 7 내지 10인 접착제 조성물을 형성하는 편광판.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 접착제층은 용매 100중량부에 대하여 고형분이 3 내지 20중량부인 접착제 조성물로 이루어진 편광판.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 접착제층은 점도가 2 내지 25mPa·sec(20°C)인 접착제 조성물로 이루어진 편광판.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올계 수지는 10 내지 50중량부(고형분 함량 기준)로 포함되는 편광판.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 접착제층에 적층되는 셀룰로오스계 또는 폴리올레핀계 보호필름면은 코로나, 플라즈마 및 프라이머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 방법으로 처리된 것인 편광판.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 상기 편광자의 다른 한 면에 상기 접착제층에 의해 아크릴계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 보호필름이 추가로 적층된 편광판.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 편광자의 다른 한 면에 수용성 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 접착제층에 의해 아크릴계, 셀룰로오스계, 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 보호필름이 추가로 적층된 편광판.
- [청구항 12] 청구항 1 내지 11중 어느 한 항의 편광판을 포함하는 액정표시장치.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/003893**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G02B 5/30(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B 5/30; C09J 179/00; G02F 1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyamid epoxy, acetoacetyl, adhesive, pH

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-175222 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 06 August 2009 See paragraphs 14, 25, 39-42, figure 1.	1-12
Y	KR 10-2009-0107444 A (LG CHEM. LTD.) 13 October 2009 See paragraphs 43-44.	1-12
A	JP 2007-334295 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 27 December 2007 See abstract; paragraphs 57-60; figure 1.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 JANUARY 2012 (12.01.2012)

Date of mailing of the international search report

16 JANUARY 2012 (16.01.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/003893

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-175222 A	06.08.2009	NONE	
KR 10-2009-0107444 A	13.10.2009	CN 102015954 A	13.04.2011
		JP 2011-519982 A	14.07.2011
		TW 201000582 A	01.01.2010
		WO 2009-125980 A2	15.10.2009
		WO 2009-125980 A3	15.10.2009
JP 2007-334295 A	27.12.2007	CN 101443683 A	27.05.2009
		KR 10-2009-0029716 A	23.03.2009
		TW 200809277 A	16.02.2008
		US 2009-0115945 A1	07.05.2009
		WO 2007-132940 A1	22.11.2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>G02B 5/30(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G02B 5/30; C09J 179/00; G02F 1/1335 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리아미드에폭시, 아세토아세틸, 접착제, pH		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2009-175222 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 2009.08.06 단락 14, 25, 39-42, 도면 1 참조.	1-12
Y	KR 10-2009-0107444 A (주식회사 엘지화학) 2009.10.13 단락 43-44 참조.	1-12
A	JP 2007-334295 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 2007.12.27 요약; 단락 57-60; 도면 1 참조.	1-12
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 01월 12일 (12.01.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 01월 16일 (16.01.2012)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 정수환 전화번호 82-42-481-5472	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-175222 A	2009.08.06	없음	
KR 10-2009-0107444 A	2009. 10. 13	CN 102015954 A	2011.04.13
		JP 2011-519982 A	2011.07.14
		TW 201000582 A	2010.01.01
		WO 2009-125980 A2	2009. 10. 15
		WO 2009-125980 A3	2009. 10. 15
JP 2007-334295 A	2007. 12. 27	CN 101443683 A	2009.05.27
		KR 10-2009-0029716 A	2009.03.23
		TW 200809277 A	2008.02.16
		US 2009-0115945 A1	2009.05.07
		WO 2007-132940 A1	2007. 11. 22