



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.
G02B 5/30 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0015418
(43) 공개일자 2007년02월02일

(21) 출원번호 10-2006-7023022

(22) 출원일자 2006년11월02일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년11월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/012813

(87) 국제공개번호 WO 2005/111665

국제출원일자 2005년04월14일

국제공개일자 2005년11월24일

(30) 우선권주장 10/838,841 2004년05월04일 미국(US)
11/028,036 2005년01월03일 미국(US)

(71) 출원인 이스트맨 코닥 캄파니
미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343

(72) 발명자 왕 용케이
미국 뉴욕주 14650 웹스터 가이 그레이스 레인 135
맥코빅 로버트 엘리엇
미국 뉴욕주 14468 힐튼 팩 로드 1083
라인헨 대니엘 텔봇
미국 뉴욕주 14624 로체스터 론스버리 드라이브 11

(74) 대리인 김창세
장성구

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 개선된 접착제 조성물을 사용하여 적층된 편광판

(57) 요약

본 발명은 일반적으로 각각 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름, 및 친수성 중합체를 포함하고 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층을 포함하는 2개의 보호 커버 시트를 제공함을 포함하는, 편광판을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 두 커버 시트 각각의 상기 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층이 상기 PVA 이색성 편광 필름과 접촉하도록, 커버 시트를 PVA 이색성 편광 필름과 접촉시킨다. 상기 PVA 이색성 편광 필름과 상기 커버 시트를 접촉시키기 직전에 접착제 조성물을 도포하는데, 상기 접착제 조성물은 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않으며 PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함한다.

대표도

도 5

특허청구의 범위

청구항 1.

낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 및 친수성 중합체를 포함하고 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층을 포함하는 편광판용 보호 커버 시트를 포함하되,

상기 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층이, 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않고 폴리(비닐 알콜)에 대한 가교결합제를 포함하는 접착제 조성물에 의해 PVA 이색성 편광 필름에 접착 부착된, 편광판.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 접착 촉진 층이 5 내지 300mg/ft²(50 내지 3000mg/m²)의 건조 중량을 갖는 보호 커버 시트.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 접착 촉진 층이 20° 미만의 수 접촉각을 갖는 보호 커버 시트.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 접착 촉진 층이 10 내지 1000%의 수 팽윤율을 갖는 보호 커버 시트.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 접착 촉진 층이 가교결합 화합물을 추가로 포함하는 보호 커버 시트.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 접착 촉진 층이 다가 이온을 추가로 포함하는 보호 커버 시트.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름이 셀룰로즈 에스터를 포함하는 보호 커버 시트.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름이 폴리카보네이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 또는 환상 폴리올레핀을 포함하는 보호 커버 시트.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 접착제 조성물이 용해된 중합체를 함유하지 않거나 본질적으로 함유하지 않으며, PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함하는 보호 커버 시트.

청구항 10.

(a) 각각 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름, 및 친수성 중합체를 포함하고 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층을 포함하는 2개의 커버 시트를 제공하고;

(b) PVA 이색성 편광 필름을 제공하며;

(c) 상기 두 커버 시트 각각의 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 상기 층이 상기 PVA 이색성 편광 필름과 접촉하도록, 상기 두 커버 시트를 상기 PVA 이색성 편광 필름과 동시에 또는 연속적으로 접촉시킴을 포함하되,

접촉시키기 전에 상기 PVA 이색성 편광 필름 또는 상기 두 커버 시트에 접착제 조성물을 도포하고, 상기 접착제 조성물이 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않으며 PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함하는,

편광판을 제조하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 접착제 조성물이 용해된 중합체를 함유하지 않거나 본질적으로 함유하지 않으며, PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함하는 방법.

청구항 12.

제 10 항에 있어서,

상기 두 커버 시트와 상기 PVA 이색성 편광 필름이 펀치 롤러 사이의 nip에 들어가기 전에 PVA 이색성 편광 필름의 양쪽면 또는 상기 두 커버 시트의 최하층에 상기 접착제 조성물을 도포하며,

대향하는 펀치 롤러 사이에서 압력 및 임의적으로 열을 가함으로써 상기 두 커버 시트를 상기 PVA 이색성 편광 필름의 양쪽에 적층시켜, 상기 편광판을 시트 형태로 제공하는 방법.

청구항 13.

제 10 항에 있어서,

상기 접착제 조성물이 무기 가교결합제 또는 유기 가교결합제 또는 둘의 조합을 포함하는 방법.

청구항 14.

제 10 항에 있어서,

상기 가교결합제가 다가 이온을 포함하는 방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

상기 가교결합제가 티탄 또는 지르코늄을 포함하는 배위 화합물을 포함하는 방법.

청구항 16.

제 14 항에 있어서,

상기 가교결합제가 붕소를 포함하는 방법.

청구항 17.

제 10 항에 있어서,

상기 가교결합제가 폴리카복실산 및 무수물, 폴리아민, 에피할로하이드린, 다이에폭사이드, 다이알데하이드, 다이올, 카복실산 할라이드 및 케텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 가교결합제인 방법.

청구항 18.

(a) 각각 캐리어 기관, 및 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 및 친수성 중합체를 포함하고 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진하는 층을 포함하는 보호 커버 시트를 포함하는, 2개의 방호된(guarded) 커버 시트 복합체를 제공하고;

(b) 임의적으로는 상기 보호 커버 시트로부터 상기 캐리어 기관을 제거하여, 2개의 방호되지 않은 커버 시트를 제공하며;

(c) PVA 이색성 필름을 제공하고;

(d) 상기 두 커버 시트 각각의 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진하는 상기 층이 상기 PVA 이색성 필름과 접촉하도록, 상기 방호되지 않거나 방호된 커버 시트를 동시에 또는 연속적으로 상기 PVA 이색성 필름과 접촉시킴을 포함하되,

접촉시키기 전에 상기 PVA 이색성 필름 또는 상기 커버 시트에 접착제 조성물을 도포하고,

상기 접착제 조성물이 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않고, 폴리(비닐 알콜)을 가교결합시키는 가교결합제를 포함하는,

편광판을 제조하는 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

상기 접착제 조성물이 무기 가교결합제 또는 유기 가교결합제 또는 이 둘의 조합을 포함하는 방법.

청구항 20.

제 18 항에 있어서,

상기 가교결합제가 다가 이온을 포함하는 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

상기 가교결합제가 붕소를 포함하는 방법.

청구항 22.

제 18 항에 있어서,

상기 가교결합제가 폴리카복실산 및 무수물, 폴리아민, 에피할로하이드린, 다이에폭사이드, 다이알데하이드, 다이올, 카복실산 할라이드 및 케텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 가교결합제인 방법.

청구항 23.

제 1 항에 따른 상기 편광판을 포함하는 전자 디스플레이 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 편광판, 편광판을 제조하는 개선된 방법, 및 이를 사용하는 액정 디스플레이에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 낮은 복굴절률의 중합체 필름 및 폴리(비닐 알콜)로의 접착을 촉진시키는 층을 포함하는 보호 커버 시트를 포함하는 편광판에 관한 것이며, 이 때 보호 커버 시트는 특수하게 적합화된 접착제 조성물을 사용하여 편광 필름에 적층된다.

배경기술

투명 수지 필름은 다양한 광학 용도에 사용된다. 예를 들어, 수지 필름으로부터 액정 디스플레이("LCD")의 다수의 상이한 광학 소자를 제조할 수 있다. LCD의 구조는 액정 셀, 하나 이상의 편광판 및 하나 이상의 광 조정(management) 층을 포함할 수 있다. 수직-정렬(vertically-aligned; VA), 평면-정렬 스위칭(in-plane switching; IPS), 트위스티드 네마틱(twisted nematic; TN) 또는 슈퍼 트위스티드 네마틱(super twisted nematic; STN) 물질 같은 액정을 두 전극 기관 사이에 가두어 둠으로써 제조된다. 편광판은 전형적으로 수지 필름을 포함하는 다층 소자이다. 구체적으로, 편광판은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름을 포함하는 두 보호 커버 시트 사이에 끼인 편광 필름을 포함할 수 있다.

편광 필름은 통상 투명하고 고도로 균일한 비정질 수지 필름으로부터 제조되는데, 이를 연신시켜 중합체 분자를 배향시킨 다음 염료로 염색하여 이색성 필름을 생성시킨다. 편광 필름의 제조에 적합한 수지의 예는 완전히 가수분해된 폴리(비닐 알콜)(PVA)이다. 편광판을 제조하는데 사용되는 연신된 PVA 필름이 매우 깨지기 쉽고 치수 불안정성이기 때문에, 통상 보호 커버 시트를 PVA 필름의 양쪽 면에 적층시켜 지지력 및 내마모성을 제공한다.

편광판에 사용되는 보호 커버 시트는 높은 균일성, 우수한 치수 및 약품 안정성, 및 높은 투명성을 가져야 한다. 원래, 보호 커버 시트는 유리로부터 제조되었으나, 현재는 다수의 수지 필름을 사용하여 경량의 가요성 편광판을 제조한다. 셀룰로즈 에스터 같은 셀룰로즈, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 같은 아크릴, 환상 폴리올레핀, 폴리카본에이트 및 셀폰을 비롯한 다수의 수지가 보호 커버 시트 용으로 제안되었다. 그러나, 아세틸 셀룰로즈 중합체가 편광판의 보호 커버 시트에 가장 흔히 사용된다. 아세틸 셀룰로즈 유형의 중합체는 다양한 분자량 및 셀룰로즈 주쇄 상의 하이드록실기의 아실 치환도로 시판되고 있다. 이들 중에서, 완전히 치환된 중합체인 트라이아세틸 셀룰로즈(TAC)가 편광판의 보호 커버 시트에 사용하기 위한 수지 필름을 제조하는데 통상적으로 사용된다.

커버 시트는 통상적으로 PVA 이색성 필름으로의 우수한 접착을 보장하기 위하여 표면 처리되어야 한다. TAC를 편광판의 보호 커버 필름으로서 사용하는 경우에는, TAC 필름을 알칼리 욕에서 처리하여 TAC 표면을 비누화시킴으로써, PVA 이색성 필름으로의 적합한 접착력을 제공한다. 알칼리 처리시에는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 같은 알칼리금속의 수산화물을 함유하는 수용액을 사용한다. 알칼리 처리 후에는, 셀룰로즈 아세테이트 필름을 전형적으로 약산 용액으로 세척한 후, 물로 세정하고 건조시킨다. 이 비누화 과정은 성가실 뿐만 아니라 시간이 오래 걸린다.

미국 특허 제 2,362,580 호에는 각각 셀룰로즈 나이트레이트 및 개질된 PVA를 함유하는 표면 층을 갖는 두 셀룰로즈 에스터 필름이 PVA 필름의 양쪽 면에 접착된 적층 구조체가 기재되어 있다. 일본 특허원 제 06094915A 호에는 보호 필름이 PVA 필름으로의 접착력을 제공하는 친수성 층을 갖는, 편광판용 보호 필름이 개시되어 있다. 2004년 5월 04일자로 출원되어 통상적으로 양도된 동시 계류중인 미국 특허원 제 10/838,841 호는 제거가능한 캐리어 기판, 및 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 및 캐리어 기판의 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름과 동일한 면 상의 폴리(비닐 알콜)로의 접착을 촉진시키는 층(이로 인해 비누화 과정이 필요하지 않게 됨)을 포함하는 커버 시트를 갖는 방호된(guarded) 보호 커버 시트를 기재하고 있다.

보호 커버 시트는 번쩍임 방지(antiglare) 층, 반사 방지 층, 얼룩 방지 층, 보상 층 또는 대전 방지 층 같은 기타 기능성 층(본원에서는 보조 층으로도 불림)을 포함하는 복합체 또는 다층 필름일 수 있다. 일반적으로, 이들 기능성 층은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름의 제조와는 별도의 공정 단계에서 적용되지만, 나중에 적용되어 복합체 필름을 생성시킬 수도 있다. 기능성 또는 보조 필름이 하나보다 많은 기능성 층의 기능을 조합할 수 있거나, 또는 보호 중합체 필름이 기능성 층의 기능을 수행할 수도 있다.

예를 들어, 몇몇 LCD 장치는 이미지의 시야각을 개선시키기 위하여 보상 필름으로서의 역할도 하는 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름을 함유할 수 있다. 보상 필름(즉, 지연 필름 또는 위상차 필름)은 통상 예컨대 1축 연신에 의해 또는 원반상형(disclotic) 염료를 사용한 코팅에 의해 제조되는, 조절된 수준의 복굴절률을 갖는 비정질 필름으로부터 제조된다. 연신에 의해 보상 필름을 제조하기 위해 제안된 적합한 수지는 폴리(비닐 알콜), 폴리카본에이트 및 셀폰을 포함한다. 염료로 처리함으로써 제조되는 보상 필름은 통상 TAC 및 환상 올레핀 중합체 같은, 낮은 복굴절률을 갖는 매우 투명한 필름을 필요로 한다.

일반적으로, 상기 기재된 수지 필름은 용융 압출 방법에 의해 또는 캐스팅 방법에 의해 제조된다. 용융 압출 방법은, 수지를 용융될 때까지(100,000cp 정도의 대략적인 점도) 가열한 다음, 압출 다이를 이용하여 고도로 연마된 금속 밴드 또는 드럼에 고온의 용융된 중합체를 가하고 필름을 냉각시키며, 마지막으로 금속 지지체로부터 필름을 박리시킴을 포함한다. 그러나, 몇 가지 이유로, 용융 압출에 의해 제조된 필름은 통상 광학 용도에 적합하지 않다. 이들중 주된 이유는 용융 압출된 필름이 고도의 광학 복굴절률을 나타낸다는 사실이다. 고도로 치환된 셀룰로즈 아세테이트의 경우에는, 중합체를 용융시키는데 추가적인 문제점이 있다. 셀룰로즈 트라이아세테이트는 270 내지 300℃의 매우 높은 용점을 갖고, 이는 분해가 개시되는 온도보다 높다. 메이첼(Machell)의 미국 특허 제 5,219,510 호에 교시된 바와 같이 다양한 가소화제와 셀룰로즈 아세테이트를 화합시킴으로써 보다 낮은 온도에서 용융 압출시켜 필름을 제조하였다. 그러나, 메이첼의 미국 특허 제 5,219,510 호에 기재되어 있는 중합체는 완전히 치환된 셀룰로즈 트라이아세테이트가 아니고, 오히려 더 낮은 알킬 치환도를 갖거나 몇몇 아세테이트기 대신 프로피온에이트기를 갖는다. 더구나, 시겐무라(Shigenmura)의 미국 특허 제 5,753,140 호에 언급되어 있는 바와 같이, 셀룰로즈 아세테이트의 용융 압출된 필름은 불량한 평탄도(flatness)를 나타내

는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유 때문에, 용융 압출 방법은 일반적으로 전자 디스플레이의 보호 커버 및 기판을 제조하는데 사용되는 셀룰로즈 트라이아세테이트를 비롯한 다수의 수지 필름을 제조하는데 실용적이지 못하다. 오히려, 캐스팅 방법이 이들 필름을 제조하는데 통상적으로 바람직하다.

광학 용도의 수지 필름은 캐스팅 방법에 의해 거의 독점적으로 제조된다. 캐스팅 방법은 먼저 중합체를 적절한 용매에 용해시켜 50,000cp 정도의 높은 점도를 갖는 도핑제를 생성시키고, 이어 점성 도핑제를 압출 다이를 통해 고도로 연마된 금속 밴드 또는 드럼에 적용시키고, 습윤 필름을 부분적으로 건조시킨 다음, 부분적으로 건조된 필름을 금속 지지체로부터 박리시키고, 부분적으로 건조된 필름을 오븐을 통해 운송하여 필름으로부터 더 완벽하게 용매를 제거한다. 캐스트 필름은 전형적으로 40 내지 200마이크론의 최종 건조 두께를 갖는다. 일반적으로 40마이크론 미만의 얇은 필름은 박리 및 건조 과정 동안 습윤 필름이 깨어지기 쉽기 때문에 캐스팅 방법에 의해 제조하기가 매우 어렵다. 200마이크론보다 큰 두께를 갖는 필름도 최종 건조 단계에서의 용매 제거에 수반되는 난점 때문에 제조하는데 문제가 있다. 캐스팅 방법의 용해 및 건조 단계에 의해 복잡함과 비용이 추가됨에도 불구하고, 캐스트 필름은 일반적으로 용융 압출 방법에 의해 제조된 필름에 비해 더 우수한 광학 특성을 가질 뿐만 아니라 고온에의 노출에 수반되는 분해 관련 문제도 없다.

캐스팅 방법에 의해 제조되는 광학 필름의 예로는 다음과 같은 것들이 있다: (1) 랜드(Land)의 미국 특허 제 4,895,769 호 및 카엘(Cael)의 미국 특허 제 5,925,289 호, 및 해리타(Harita)의 미국 특허원 제 2001/0039319 A1 호 및 세인퓨지(Sanefuji)의 미국 특허원 제 2002/001700 A1 호의 더욱 최근의 개시내용에 개시되어 있는 바와 같은, 편광 필름을 제조하는데 사용되는 셀룰로즈 아세테이트 시트; (2) 이와타(Iwata)의 미국 특허 제 5,695,694 호에 개시되어 있는 바와 같은, 편광 필름용 보호 커버에 사용되는 셀룰로즈 트라이아세테이트 시트; (3) 요시다(Yoshida)의 미국 특허 제 5,818,559 호 및 다케타니(Taketani)의 미국 특허 제 5,478,518 호 및 제 5,561,180 호에 개시되어 있는 바와 같은, 편광 필름 또는 지연 판용 보호 커버에 사용되는 폴리카보네이트 시트; 및 (4) 시로(Shiro)의 미국 특허 제 5,759,449 호 및 제 5,958,305 호에 개시되어 있는 바와 같은, 편광 필름 또는 지연 판용 보호 커버에 사용되는 폴리테트라플루오로에틸렌 시트.

그러나, 광학 필름을 제조하기 위한 캐스팅 방법의 광범위한 사용에도 불구하고, 캐스팅 기법에는 여러 단점이 있다. 하나의 단점은 캐스트 필름이 상당한 광학 불균일성을 갖는다는 것이다. 캐스트 또는 코팅된 필름의 불균일성은 제조 작업 동안의 중합체의 배향에 기인한다. 이 분자 배향에 의해, 필름 평면 내의 굴절률이 측정가능할 정도로 상이해진다. 평면내 불균일성은 필름 평면 내의 이들 수직 방향 굴절률의 차이이다. 필름 두께를 곱한 불균일성의 절대값은 평면내 지연으로서 정의된다. 그러므로, 평면내 지연은 필름 평면 내의 분자 이방성의 척도이다.

캐스팅 공정 동안, 분자 배향은 다이에서의 도핑제의 전단, 적용시 금속 지지체에 의한 도핑제의 전단, 박리 단계 동안 부분적으로 건조된 필름의 전단 및 최종 건조 단계 전체에 걸친 이동 동안 자유-직립 필름의 전단을 비롯한 다수의 원인으로 부터 발생된다. 이들 전단력은 중합체 분자를 배향시키고 궁극적으로는 바람직하지 못하게 높은 불균일성 또는 지연 값을 생성시킨다. 전단을 최소화시키고 가장 낮은 불균일성의 필름을 수득하기 위하여, 캐스팅 공정은 이와타의 미국 특허 제 5,695,694 호에 개시되어 있는 바와 같이 1 내지 15m/분의 매우 낮은 라인 속도에서 전형적으로 작동된다. 일반적으로, 라인 속도가 느릴수록 고품질의 필름이 생성된다.

캐스팅 방법에 의해 제조되는 필름이 용융 압출 방법에 의해 제조되는 필름에 비해 더 낮은 불균일성을 갖기는 하지만, 불균일성은 여전히 매우 높다. 예를 들어, 캐스팅 방법에 의해 제조된 셀룰로즈 트라이아세테이트 필름은 이와타의 미국 특허 제 5,695,694 호에 개시되어 있는 바와 같이 가시광 스펙트럼의 광에 대해 7nm의 평면내 지연을 나타낸다. 캐스팅 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트 필름은 다케타니의 미국 특허 제 5,478,518 호 및 제 5,561,180 호에 개시되어 있는 바와 같이 17nm의 평면내 지연을 나타낸다. 해리타의 미국 특허 공고 제 2001/0039319 A1 호에서는, 필름 내에서 폭방향 위치 사이의 지연 차이가 원래의 미연신 필름에서의 5nm보다 작을 때, 연신된 셀룰로즈 아세테이트 시트의 색상 불균일이 감소된다고 주장한다.

광학 필름의 다수의 용도에 있어서는, 낮은 평면내 지연 값이 바람직하다. 특히, 10nm 미만의 평면내 지연 값이 바람직하다.

통상적으로 양도된 미국 특허 공고 제 2003/0215658A 호, 제 2003/0215621A 호, 제 2003/0215608A 호, 제 2003/0215583A 호, 제 2003/0215582A 호, 제 2003/0215581A 호 및 제 2003/0214715A 호에는, 광학 용도에 적합한 낮은 불균일성을 갖는 수지 필름을 제조하는 코팅 방법이 기재되어 있다. 캐스트 필름을 제조하는데 통상적으로 사용되는 것보다 더 낮은 점도의 중합체 용액으로부터 불연속적인 제거가능한 캐리어 기관 상에 수지 필름을 가한다.

캐스팅 방법의 다른 단점은 복수개의 층을 정확하게 적용하지 못한다는 것이다. 헤이워드(Hayward)의 미국 특허 제 5,256,357 호에서 언급한 바와 같이, 종래의 다중-슬롯 캐스팅 다이는 허용불가능할 정도로 불균일한 필름을 생성시킨다.

구체적으로, 선 및 줄무늬 불균일성이 종래 기술의 장치에 비해 5% 더 크다. 헤이워드의 미국 특허 제 5,256,357 호에 교시된 바와 같은 특수한 다이 립 디자인을 사용함으로써 허용가능한 2층 필름을 제조할 수 있으나, 다이 디자인은 복잡하고 2개보다 더 많은 층을 동시에 적용하기에는 비실용적일 수 있다.

캐스팅 방법의 다른 단점은 도핑제의 점도에 대한 제한이다. 캐스팅 실행시, 도핑제의 점도는 50,000cp 정도이다. 예를 들어, 헤이워드의 미국 특허 제 5,256,357 호에는 100,000cp의 점도를 갖는 도핑제를 사용하는 실제 캐스팅 예가 기재되어 있다. 일반적으로, 더 낮은 점도의 도핑제를 사용하여 제조되는 캐스트 필름은 예컨대 이와타의 미국 특허 제 5,695,694 호에서 언급된 바와 같이 불균일한 필름을 생성시키는 것으로 알려져 있다. 이와타의 미국 특허 제 5,695,694 호에서, 캐스팅 샘플을 제조하는데 사용된 도핑제의 최저 점도는 약 10,000cp이다. 그러나, 이들 높은 점도 값에서, 캐스팅 도핑제는 여과 및 탈가스시키기 어렵다. 섬유 및 더 큰 찌꺼기는 제거할 수 있으나, 중합체 슬러그 같은 보다 부드러운 물질은 도핑제 전달 시스템에서 발견되는 고압에서 여과하기가 더욱 어렵다. 가공 미립자 및 기포는 눈에 띄는 함유 결함 및 줄무늬를 생성시키며, 이는 상당한 폐기물을 생성시킬 수 있다.

또한, 캐스팅 방법은 생성물 변화와 관련하여 비교적 융통성이 없을 수 있다. 캐스팅이 높은 점도의 도핑제를 필요로 하기 때문에, 생성물 제제를 변화시키는 데에는 오염 가능성을 없애기 위해 청정 전달 시스템의 광범위한 작동 중단 시간이 필요하다. 특히 문제가 되는 것은 비상용성 중합체 및 용매를 포함하는 제제 변화이다. 실제로, 제제 변화는 대부분의 생산 기계가 단일 필름 유형 생성 전용인 캐스팅 방법에 있어서 너무 시간이 많이 걸리고 비용이 많이 든다.

캐스트 필름은 바람직하지 못한 부풀음(cockle) 또는 주름을 나타낼 수 있다. 더 얇은 필름이 캐스팅 공정의 박리 및 건조 단계 동안 또는 필름의 후속 취급 동안 부피가 있는 가공물에 의해 특히 상하기 쉽다. 매우 얇은 필름은 이 적층 공정 동안 주름 없이 취급하기가 어렵다. 또한, 다수의 캐스트 필름은 수분의 효과 때문에 시간이 지남에 따라 자연적으로 변형되기 시작할 수 있다.

광학 필름의 경우, 저장 및 후속 편광판 제조 동안 우수한 치수 안정성이 필요하다. 또한, 편광판용 보호 커버 시트에 사용되는 수지 필름은 커버 시트의 제조 및 취급 동안 긁히고 마모되기 쉬우며 오염 및 먼지가 축적되기 쉽다. 디스플레이 용도의 고품질 편광판을 제조하기 위해서는 보호 커버 시트가 물리적 손상 또는 오염 및 먼지의 침착으로 인한 결함을 갖지 않아야 한다.

알칼리 욕에서의 전처리 및 그에 이은 접착제, 압력 및 고온의 적용을 포함하는 적층 공정이 필요한, 수지 필름으로부터의 편광판 제조시 보호 커버 시트의 비누화를 필요로 하지 않는 것이 매우 유리하다. 이러한 비누화 작업이 없으면, 생산성을 개선시킬 뿐만 아니라 필요한 시트의 운송 및 취급을 감소시키게 된다. 이는, 보호 커버 시트에 일반적으로 유리하지만, 비교적 더 얇은 보호 커버 시트에 특히 바람직하다.

발명의 개요

본 발명의 목적은 종래 기술의 편광판 제조의 한계를 극복하고, 편광판을 제조하기 전에 비누화 같은 복잡한 표면 처리를 할 필요가 없는 개선된 방법을 제공하는 것이다.

다른 목적은 커버 시트가 이들의 제조, 저장 및 편광판 제조에 필요한 최종 취급 단계 동안 긁힘 및 마모 같은 물리적 손상을 받기가 쉽지 않고 더욱 치수 안정성인 개선된 방법을 제공하는 것이다.

신규 커버 시트와 함께 접착제 조성물을 사용하여 편광판을 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이 추가적인 목적이다.

각각 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 및 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층(이는 친수성 중합체를 포함함)을 포함하는 두 보호 커버 시트를 제공함을 포함하는 편광판 제조 방법에 의해, 본 발명의 이들 및 다른 목적을 달성한다. 상기 두 커버 시트 각각의 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 상기 층이 상기 PVA 이색성 편광 필름과 접촉하도록, 커버 시트를 PVA 이색성 편광 필름과 접촉시킨다. 접착제 조성물은 상기 PVA 이색성 편광 필름의 양쪽 면에 또는 상기 커버 시트의 최하층에 도포되며, 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않고 PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함한다.

본 발명은 폴리(비닐 알콜)-함유 이색성 필름과 커버 시트를 탁월하게 접착시키고, 이색성 필름으로 적층시키기 전에 커버 시트를 알칼리 처리할 필요가 없으며, 이에 따라 편광판 제조 공정을 단순화시킨다.

임의적으로는, 내마모성 층, 번적임 방지 층, 저반사 층, 반사 방지 층, 대전 방지 층, 시야각 보상 층 및 수분 차단 층을 포함하는 보조 층을 본 발명의 커버 시트에 사용할 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에서는, 건조 과정 동안 습윤 커버 시트 필름을 지지하고 종래 기술에 기재되어 있는 캐스팅 방법에서 전형적으로 수행되는 바와 같은 최종 건조 단계 전에 금속 밴드 또는 드럼으로부터 시트를 박리시킬 필요가 없는 불연속적인 캐리어 기판 상에 커버 시트 코팅 제제를 적용함으로써, 매우 얇은 커버 시트의 제조를 용이하게 한다. 오히려, 캐리어 기판으로부터 분리하기 전에 커버 시트를 실질적으로 완전히 건조시킨다. 실제로, 커버 시트 및 캐리어 기판을 포함하는 복합체를 바람직하게는 롤로 권취하고 편광판을 제조하는데 필요할 때까지 저장한다.

그러므로, 본 발명의 다른 실시양태에 따라, 편광판을 제조하는 방법은 각각 캐리어 기판 및 보호 커버 시트를 포함하는 2개의 방호된 커버 시트를 제공함을 포함하며, 상기 방법은 상기 두 커버 시트 각각의 폴리(비닐 알콜)로의 접착을 촉진시키는 층이 PVA 이색성 필름과 접촉하도록 상기 커버 시트를 PVA 이색성 필름과 접촉시킴을 추가로 포함하는데, 이 때 보호 커버 시트는 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 및 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층을 포함하고, 접촉 촉진 층은 친수성 중합체를 포함하고, 접착제 조성물을 도포하여 접촉시 상기 PVA 이색성 필름과 접촉하는 상기 커버 시트를 접착 결합시킨다. 이 접착제 조성물은 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않으며, PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함한다.

본 발명은 또한 본 발명에 따라 제조되는 편광판에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조되는 편광판은 개선된 층간 건조 접착력 및 물에 노출될 때 개선된 층간 습윤 접착력을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

하기 정의를 본원의 설명에 적용한다:

층의 평면내 상 지연 R_{in} 은 $(n_x - n_y)d$ 로 정의되는 양이며, 이 때 n_x 및 n_y 는 x 및 y 방향에서의 굴절률이고; x 는 $x-y$ 평면에서 최대 굴절률 방향이고; y 는 그에 수직인 방향이며; $x-y$ 평면은 층의 표면 평면에 평행하고; d 는 z -방향에서의 층의 두께이다. 양 $(n_x - n_y)$ 는 평면내 복굴절률 Δn_{in} 으로 일컬어진다. Δn_{in} 값은 $\lambda = 550\text{nm}$ 의 파장에서 주어진다.

층의 평면외(out of-plane) 상 지연 R_{th} 는 $[n_z - (n_x + n_y)/2]d$ 로 정의되는 양이며, 이 때 n_z 는 z -방향에서의 굴절률이다. 양 $[n_z - (n_x + n_y)/2]$ 는 평면외 복굴절률 Δn_{th} 로 일컬어진다. $n_z > (n_x + n_y)/2$ 이면, Δn_{th} 는 양이고(양의 복굴절률), 따라서 상응하는 R_{th} 도 양이다. $n_z < (n_x + n_y)/2$ 이면, Δn_{th} 는 음이고(음의 복굴절률) R_{th} 도 음이다. Δn_{th} 값은 $\lambda = 550\text{nm}$ 에서 주어진다.

중합체의 고유 복굴절률 Δn_{int} 는 $(n_e - n_o)$ 로 정의되는 양을 일컫는데, 이 때 n_e 및 n_o 는 각각 중합체의 이상 굴절률 및 정상 굴절률이다. 중합체 층의 실제 복굴절률(평면내 Δn_{in} 또는 평면외의 Δn_{th})은 이를 제조하는 과정, 따라서 매개변수 Δn_{int} 에 따라 달라진다.

비정질은 긴 범위의 규칙이 없음을 의미한다. 그러므로, 비정질 중합체는 X-선 회절 같은 기법에 의해 측정될 때 긴-범위의 규칙을 나타내지 않는다.

투과율은 광학 투과율을 측정하는 양이다. 이는 투과광 강도 I_{out} 대 입사광 강도 I_{in} 의 백분위 비($I_{out}/I_{in} \times 100$)로 주어진다.

광축은 전파되는 광이 복굴절률을 나타내지 않는 방향을 나타낸다.

1축은 세 굴절률 n_x , n_y 및 n_z 중 둘이 본질적으로 동일함을 의미한다.

2축은 세 굴절률 n_x , n_y 및 n_z 가 모두 상이함을 의미한다.

중합체의 산가는 중합체 고형분 1g을 중화시키는데 필요한 KOH의 밀리그램수로서 정의된다.

액정 디스플레이에 사용되는 커버 시트는 전형적으로 PVA 이색성 필름의 치수 안정성을 유지시키고 이 필름이 수분 및 UV 열화되지 않도록 보호하기 위하여 PVA 이색성 필름의 각 면에 사용되는, 낮은 광학 복굴절률을 갖는 중합체 시트이다. 하기 설명에서, 방호된 커버 시트는 제거가능한 보호 캐리어 기판상에 배치된 커버 시트를 의미한다. 커버 시트가 편광판에 사용되기 전에 커버 시트의 양쪽 면이 보호되도록, 커버 시트의 캐리어 기판 반대쪽 면에 보호 필름을 사용할 수도 있다.

PVA로의 접착을 촉진시키는 층은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름의 도포와는 별도로 또는 그와 동시에 코팅 단계에서 도포되는 별개의 층이다. PVA로의 접착을 촉진하는 층은 PVA 필름으로 적층시키기 전에 커버 시트를 비누화 같은 습윤 전처리시킬 필요 없이 (액정 디스플레이 용도에서) PVA 이색성 필름에 커버 시트를 허용가능하게 접착시킨다.

결합 층은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 또는 PVA 이색성 필름으로의 접착을 촉진시키는 층의 도포와는 별도로 또는 그와 동시에 코팅 단계에서 도포되는 별개의 층이다.

상기 나타낸 바와 같이, 본 발명은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 및 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층을 포함하는 편광판용 보호 커버 시트를 포함하는 편광판에 관한 것으로, 상기 접착 촉진 층은 친수성 중합체를 포함하고, 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층은 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않고 PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함하는 접착제 조성물에 의해 PVA 이색성 필름 편광 필름에 접착 부착된다.

본 발명에 따라 편광판을 제조하는 방법에서는, 두 보호 커버 시트를 제공하는데, 각 보호 커버 시트는 낮은 복굴절률의 중합체 필름 및 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진하는 층(이는 친수성 중합체를 포함함)을 포함한다. 상기 두 커버 시트 각각의 폴리(비닐 알콜)-함유 필름으로의 접착을 촉진시키는 층이 PVA 이색성 편광 필름과 접촉하도록, 커버 시트를 PVA 이색성 편광 필름과 접촉시킨다. 상기 PVA 이색성 편광 필름과 상기 커버 시트를 함께 접촉시킬 즈음에 접착제 조성물을 도포한다. 접착제 조성물은 용해된 중합체를 실질적으로 함유하지 않으며 PVA를 가교결합시키는 가교결합제를 포함한다. PVA를 가교결합시키는 가교결합제는 유기 가교결합제, 무기 가교결합제 또는 이들의 조합일 수 있다.

무기 가교결합제는 칼슘, 마그네슘, 바륨, 스트론튬, 붕소, 베릴륨, 알루미늄, 철, 구리, 코발트, 납, 은, 지르코늄 및 아연 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다가 이온을 포함할 수 있다. 다른 유용한 무기 가교결합제는 테트라메톡시실레이트, 테트라에톡시실레이트, 테트라부톡시실레인 및 이들의 가수분해된 올리고머 같은 알콕시실레인; 테트라알킬 티탄에이트 같은 유기 티탄에이트; 아세틸아세톤에이트 티탄에이트 킬레이트, 락트산 티탄에이트 킬레이트 암모늄 염 등과 같은 티탄에이트 킬레이트; 및 테트라알킬 지르코네이트 같은 유기 지르코네이트를 포함한다.

특히 바람직한 실시양태에서, 접착제 조성물은 붕소 화합물, 예컨대 붕산을 포함하는 무기 가교결합제를 포함한다.

PVA를 가교결합시키는 유기 가교결합제는 멜라민 폼알데하이드 수지, 글라이콜우릴 폼알데하이드 수지, 폴리카복실산 및 무수물, 폴리아민, 에피할로하이드린, 다이에폭사이드, 다이알데하이드, 다이올, 카복실산 할라이드 및 케텐, 이들의 조합 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함한다. 바람직하게는, PVA를 가교결합시키는 유기 가교결합제는 물 또는 물/알콜 혼합물에 가용성 또는 분산성이다. 바람직한 유기 가교결합제는 멜라민 폼알데하이드 수지, 글라이콜우릴 폼알데하이드 수지 및 에피할로하이드린이다. 멜라민 폼알데하이드 및 글라이콜우릴 폼알데하이드 수지는 각각 멜라민 및 글라이콜우릴을 폼알데하이드와 반응시킨(메틸올화 반응, 폼일화라고도 불림) 다음 알콜과 반응시킴으로써(에터화 반응, 알킬화라고도 불림) 제조된다. 상이한 폼일화도와 알킬화도 및 에터화 반응 동안의 상이한 알콜을 사용하여 제조되는 광범위한 멜라민 폼알데하이드 수지 및 글라이콜우릴 폼알데하이드 수지가 본 발명에 유용하다. 이들 수지는 이들의 제조동안 발생될 수 있는 자가 축합 반응의 한도로 인해 사실상 단량체 또는 중합체일 수 있다. 다양한 적합한 멜라민 폼알데하이드 및 글라이콜우릴 폼알데하이드 수지가 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries Inc.)로부터 시판되고 있다 [사이멜(CYME); 등록상표 수지]. 본 발명에 바람직한 에피할로하이드린은 헤르쿨레스 인코포레이티드(Hercules Inc.)로부터 시판되고 있는 폴리아마이드-에피클로로하이드린 가교결합제이다 [폴리컵(POLYCUP; 등록상표) 수지].

하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 유기 가교결합제는 멜라민 폼알데하이드 수지이고, 무기 가교결합제는 붕소 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 접착제 조성물은 또한 제 2의 무기 가교결합제, 특히 염화아연을 포함한다.

한 실시양태에서, 접착제 용액은 0.5 내지 60중량%의 수산화성 유기 용매, 0.05 내지 5중량%의 무기 가교결합제를 포함하고 친수성 중합체를 실질적으로 함유하지 않는 수용액이다. 바람직하게는, 접착제 용액은 친수성 중합체를 함유하지 않

거나 또는 적어도 본질적으로 함유하지 않는다. 예를 들어, 친수성 중합체가 존재한다면, 이는 도포되는 습윤 용액에 기초하여 1중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.05중량% 미만으로 존재한다. 임의적으로는, 염화아연(내수성을 위해) 또는 다른 첨가제가 포함될 수 있다.

본 발명에 사용되는 커버 시트는 임의적으로는 하나 이상의 보조 층을 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 보조 층은 내마모성 경질 코팅 층, 번쩍임 방지 층, 얼룩 방지 층 또는 오염 방지 층, 반사 방지 층, 저반사 층, 대전 방지 층, 시야각 보상 층 및 수분 차단 층을 포함한다.

다른 실시양태에서는, 본 방법에 사용하기 위하여, 캐리어 기관; 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름, 폴리(비닐 알콜) 필름으로의 접착을 촉진시키는 층 및 상기 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름과 상기 폴리(비닐 알콜) 필름으로의 접착을 촉진시키는 층 사이의 임의적인 결합 층을 포함하는 커버 시트; 및 상기 캐리어 기관의 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름과 동일한 면상의 하나 이상의 보조 층을 포함하는 방호된 커버 시트 복합체를 사용할 수 있다. 임의적으로, 방호된 커버 시트 복합체는 또한 커버 시트의 캐리어 기관 반대쪽 면에 스트립핑가능한 보호 층을 포함한다. 방호된 커버 시트 복합체는 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름이 얇을 때, 예를 들어 그 두께가 약 40 μ m 이하일 때 특히 효과적이다.

도 1을 보면, 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 커버 시트를 제조하는데 적합한 널리 공지되어 있는 예시적인 코팅 및 건조 시스템(10)의 개략도가 도시되어 있다. 코팅 및 건조 시스템(10)을 이용하여 매우 얇은 필름을 이동하는 캐리어 기관(12)에 적용시킨 후 건조기(14)에서 용매를 제거할 수 있다. 시스템(10)이 유일한 코팅 도포 지점 및 하나의 건조기(14)를 갖도록 단일 코팅 장치(16)가 도시되어 있으나, 얇은 복합체 필름을 제조함에 있어서 2개 또는 3개(심지어는 6개)의 추가적인 코팅 도포 지점 및 상응하는 건조 구획이 공지되어 있다. 연속적인 도포 및 건조 과정은 당해 분야에서 탠덤형(tandem) 코팅 공정으로 알려져 있다.

코팅 및 건조 시스템(10)은 코팅 장치(16)에 의해 코팅이 도포되는 백업 롤러(20) 둘레로 이동하는 기관(12)을 공급하기 위한 풀림 스테이션(18)을 포함한다. 이어, 코팅된 기관(22)은 건조기(14)를 통해 진행된다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 기관(12) 상에 커버 시트를 포함하는 방호된 커버 시트 복합체(24)가 권취 스테이션(26)에서 롤로 권취된다.

도시된 바와 같이, 예시적인 4층 코팅이 이동하는 웹(12)에 도포된다. 각 층의 코팅액은 개별적인 코팅 공급 용기(28, 30, 32, 34)에 보유된다. 펌프(36, 38, 40, 42)에 의해 코팅 공급 용기로부터 각각 도관(44, 46, 48, 50)을 거쳐 코팅 장치(16)로 코팅액이 전달된다. 또한, 코팅 및 건조 시스템(10)은 코팅을 도포하기 전에 기관(12)을 개질시키기 위하여 코로나 또는 글로우 방전 장치(52) 또는 극성 전하 보조 장치(54) 같은 방전 장치를 포함할 수 있다.

도 2를 보면, 스트립핑가능한 보호 층을 도포하기 위한 교대 권취 작업이 있는, 도 1에 도시된 것과 동일한 예시적인 코팅 및 건조 시스템(10)이 도시되어 있다. 따라서, 이 도면은 권취 작업 이전까지 동일하게 번호가 매겨져 있다. 본 발명을 실행함에 있어서는, 캐리어 기관(수지 필름, 종이, 수지-코팅된 종이 또는 금속일 수 있음) 및 그에 적용된 커버 시트를 포함하는 방호된 커버 시트 복합체(24)가 대향하는 닙 롤러(56, 58) 사이로 들어간다. 방호된 커버 시트 복합체(24)는 풀림 스테이션(62)으로부터 공급되는 미리 제조된 스트립핑가능한 보호 층(60)에 접착제에 의해 또는 정전기적으로 접착되고, 스트립핑가능한 보호 층(60)을 함유하는 방호된 커버 시트 복합체(24)가 권취 스테이션(64)에서 롤로 권취된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 미리 제조된 스트립핑가능한 보호 층(60)으로서 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 프탈레이트(PET)를 사용한다. 커버 시트/캐리어 기관 복합체(24) 또는 보호 층(60)을 전하 발생기로 전처리하여, 커버 시트/캐리어 기관 복합체(24)로의 보호 층(60)의 정전기적 인력을 향상시킬 수 있다.

이동하는 기관(12)에 코팅액을 전달하는데 사용되는 코팅 장치(16)는 러셀(Russell)의 미국 특허 제 2,761,791 호에 교시되어 있는 슬라이드 비이드 호퍼, 또는 휴즈(Hughes)의 미국 특허 제 3,508,947 호에 교시되어 있는 슬라이드 커튼 호퍼 같은 다층 도포기일 수 있다. 다르게는, 코팅 장치(16)는 슬롯 다이 비이드 호퍼 또는 제트 호퍼 같은 단일층 도포기일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 도포 장치(16)는 다층 슬라이드 비이드 호퍼이다.

상기 언급된 바와 같이, 코팅 및 건조 시스템(10)은 전형적으로 코팅된 필름으로부터 용매를 제거하기 위한 건조 오븐인 건조기(14)를 포함한다. 본 발명의 방법을 실행하는데 사용되는 예시적인 건조기(14)는 독립적으로 온도 및 공기 유동을 조절할 수 있는 제 1 건조 구획(66) 및 8개의 추가적인 건조 구획(68 내지 82)을 포함한다. 건조기(14)가 9개의 독립적인 건조 구획을 갖는 것으로 도시되어 있으나, 더 적은 구획을 갖는 건조 오븐이 널리 알려져 있으며 본 발명의 방법을 실행하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 건조기(14)는 둘 이상의 독립적인 건조 대역 또는 구획을 갖는다.

바람직하게는, 건조 구획(66 내지 82) 각각은 온도 및 공기 유동을 독립적으로 조절한다. 각 구획에서, 온도는 5 내지 150 $^{\circ}$ C로 조정될 수 있다. 습윤 층의 표면 경화 또는 스킨닝-오버(skinning-over) 같은 건조 결함을 최소화하기 위하여, 건

조기(14)의 초기 구획에는 최적의 건조 속도가 필요하다. 초기 건조 대역에서의 온도가 부적절할 때 다수의 가공물이 생성된다. 예를 들어, 대역(66, 68, 70)의 온도가 25℃로 설정될 때 셀룰로즈 아세테이트 필름이 흐릿해지거나(fogging) 붉어지는(blush) 현상이 관찰된다. 이 붉어지는 결함은 코팅액에 높은 증기압의 용매(메틸렌 클로라이드 및 아세톤)가 사용될 때 특히 문제가 된다. 초기 건조 구획(66, 68, 70)에서의 95℃의 침략적인 고온은 커버 시트를 캐리어 기관으로부터 너무 일찍 이송시키는 경향이 있다. 초기 건조 구획에서의 고온은 또한 커버 시트의 표면 경화, 망상 패턴 및 기포 발생 같은 다른 가공물을 수반한다.

바람직한 실시양태에서, 제 1 건조 구획(66)은 약 25℃ 이상 95℃ 미만에서 작동되며, 코팅된 기관(22)의 습윤 코팅에 공기가 직접 작용하지 않는다. 본 발명의 방법의 다른 바람직한 실시양태에서, 건조 구획(68, 70)은 또한 약 25℃ 이상 95℃ 미만에서 작동된다. 초기 건조 구획(66, 68)이 약 30 내지 약 60℃에서 작동되는 것이 바람직하다. 초기 건조 구획(66, 68)이 약 30 내지 약 50℃에서 작동되는 것이 가장 바람직하다. 건조 구획(66, 68)에서의 실제 건조 온도는 당해 분야의 숙련자에 의해 이들 범위 내에서 실험적으로 최적화될 수 있다.

도 3을 보면, 예시적인 코팅 장치(16)의 개략도가 상세하게 도시되어 있다. 측부 단면도로 개략적으로 도시된 코팅 장치(16)는 전방 구획(92), 제 2 구획(94), 제 3 구획(96), 제 4 구획(98) 및 후방 플레이트(100)를 포함한다. 코팅액을 펌프(106)를 통해 제 1 칭량 슬롯(104)으로 공급함으로써 최하층(108)을 생성시키기 위한 제 2 구획(94) 내로의 유입구(102)가 있다. 코팅액을 펌프(114)를 통해 제 2 칭량 슬롯(112)으로 공급함으로써 층(116)을 생성시키기 위한 제 3 구획(96) 내로의 유입구(110)가 있다. 코팅액을 펌프(122)를 통해 칭량 슬롯(120)으로 공급함으로써 층(124)을 생성시키기 위한 제 4 구획(98) 내로의 유입구(118)가 있다. 코팅액을 펌프(130)를 통해 칭량 슬롯(128)으로 공급함으로써 층(132)을 생성시키기 위한 후방 플레이트(100) 내로의 유입구(126)가 있다. 각 슬롯(104, 112, 120, 128)은 횡방향 분배 강을 포함한다. 전방 구획(92)은 경사진 슬라이드 표면(134) 및 코팅 넘(136)을 포함한다. 제 2 구획(94) 위에는 제 2의 경사진 슬라이드 표면(138)이 있다. 제 3 구획(96) 위에는 제 3의 경사진 슬라이드 표면(140)이 있다. 제 4 구획(98) 위에는 제 4의 경사진 슬라이드 표면(142)이 있다. 후방 플레이트(100)는 경사진 슬라이드 표면(142) 위로 연장되어 후방 접지 표면(144)을 형성한다. 코팅 장치 또는 호퍼(16)에 인접하여 코팅 백업 롤러(20)(그 주위로 웹(12)이 운송됨)가 존재한다. 코팅 층(108, 116, 124, 132)은 넘(136)과 기관(12) 사이에 코팅 비이드(146)를 형성하는 다층 복합체 시트를 형성한다. 전형적으로, 코팅 호퍼(16)는 비-코팅 위치에서 코팅 백업 롤러(20)를 향해 코팅 위치로 이동할 수 있다. 코팅 장치(16)가 4개의 칭량 슬롯을 갖는 것으로 도시되어 있으나, 더 많은 수의 칭량 슬롯(9개 이상)을 갖는 코팅 다이가 널리 공지되어 있고, 본 발명의 방법을 실행하는데 사용될 수 있다.

낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름용 코팅액은 주로 유기 용매에 용해된 중합체 결합제를 포함한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름은 셀룰로즈 에스테르이다. 이들은 다양한 분자량 크기 및 셀룰로즈 주쇄상의 하이드록실기의 유형 및 알킬 치환도로 시판되고 있다. 셀룰로즈 에스테르의 예는 아세틸, 프로피온일 및 뷰티릴기를 갖는 것을 포함한다. 특히 흥미로운 것은 셀룰로즈 아세테이트로 알려진, 아세틸 치환기를 갖는 셀룰로즈 에스테르 부류이다. 이들 중에서, 약 58.0 내지 62.5%의 합쳐진 아세트산 함량을 갖는 완전히 아세틸 치환된 셀룰로즈가 트리아세틸 셀룰로즈(TAC)로 알려져 있고, 전자 디스플레이에 사용되는 커버 시트를 제조하는데 일반적으로 바람직하다.

TAC에 대한 유기 용매 면에서, 적합한 용매는 예를 들어 염소화된 용매(메틸렌 클로라이드 및 1,2-다이클로로에테인), 알콜(메탄올, 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올, n-부탄올, 아이소부탄올, 디아세톤 알콜 및 사이클로헥산올), 케톤(아세톤, 메틸에틸 케톤, 메틸아이소부틸 케톤 및 사이클로헥산온), 에스테르(메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 아이소프로필 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 메틸아세토아세테이트), 방향족 화합물(톨루엔 및 자일렌) 및 에터(1,3-다이옥솔레인, 1,2-다이옥솔레인, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인 및 1,5-다이옥세인)를 포함한다. 몇몇 용도에서는, 소량의 물을 사용할 수 있다. 통상, 상기 용매 하나 이상의 블렌드로 TAC 용액을 제조한다. 바람직한 주요 용매는 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 메틸 아세테이트 및 1,3-다이옥솔레인을 포함한다. 주요 용매와 함께 사용하기 바람직한 보조-용매는 메탄올, 에탄올, n-부탄올 및 물을 포함한다.

코팅 제제는 또한 가소화제를 함유할 수 있다. TAC 필름에 적절한 가소화제는 프탈레이트 에스테르(다이메틸프탈레이트, 다이메톡시에틸 프탈레이트, 다이에틸프탈레이트, 다이부틸프탈레이트, 다이옥틸프탈레이트, 다이데실프탈레이트 및 부틸 옥틸프탈레이트), 아디페이트 에스테르(다이옥틸 아디페이트), 포스페이트 에스테르(트라이크레실 포스페이트, 바이페닐릴 다이페닐 포스페이트, 크레실 다이페닐 포스페이트, 옥틸 다이페닐 포스페이트, 트라이부틸 포스페이트 및 트라이페닐 포스페이트), 및 글라이콜산 에스테르(트리아이세틴, 트라이뷰티린, 부틸 프탈릴 부틸 글라이콜레이트, 에틸 프탈릴 에틸 글라이콜레이트 및 메틸 프탈릴 에틸 글라이콜레이트)를 포함한다. 비-방향족 에스테르 가소화제는 2004년 9월 20일자 출원되어 통상적으로 양도된 동시 계류중인 미국 특허원 제 10/945,305 호에 기재되어 있다. 가소화제는 통상 최종 필름의 물리적 및 기계적 특성을 개선시키기 위하여 사용된다. 특히, 가소화제는 셀룰로즈 아세테이트 필름의 가요성 및 치수 안정성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 그러나, 가소화제는 또한 본원에서 코팅 호퍼에서의 때이른 필름 응고를 최소화시키

고 습윤 필름의 건조 특징을 개선시키기 위하여 전환 작업에서의 코팅 보조제로서 사용된다. 본 발명의 방법에서, 가소화제는 건조 작업 동안 TAC 필름의 기포 발생, 말림(curl) 및 이층을 최소화하기 위하여 사용된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 최종 TAC 필름에서의 결함을 경감시키기 위하여 가소화제를 중합체의 농도에 대해 50중량% 이하의 총 농도로 코팅액에 첨가한다.

낮은 복굴절률의 보호 중합체용 코팅 제제는 또한 UV 필터 성분 성능을 제공하고/하거나 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름에 대해 UV 안정화제로서 작용하기 위하여 하나 이상의 UV 흡수 화합물도 함유할 수 있다. 자외선 흡수 화합물은 통상 자외선 흡수제를 함유하지 않은 중합체 100중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 20중량부의 양으로 중합체에 함유되고, 바람직하게는 0.01 내지 10중량부, 특히 0.05 내지 2중량부의 양으로 함유된다. 다양한 중합체 성분에 사용하는 것으로 기재된 다양한 자외선 흡수 화합물중 임의의 화합물, 예컨대 하이드록시페닐-s-트라이아진, 하이드록시페닐벤조트라이아졸, 폼아미딘 또는 벤조페논 화합물을 본 발명의 중합체 성분에 사용할 수 있다. 본원에 참고로 인용된, 2002년 5월 5일자로 출원되어 통상적으로 양도된 동시 계류중인 미국 특허원 제 10/150,634 호에 기재되어 있는 바와 같이, 상기 기재된 것과 같은 제 2 UV 흡수 화합물과 함께 다이벤조일메테인 자외선 흡수 화합물을 사용하면, UV광과 가시광 스펙트럼 영역에서의 흡수의 예리한 컷 오프(cut off) 및 더 많은 UV 스펙트럼에 걸쳐 증가된 보호력을 제공함과 관련하여 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 사용될 수 있는 추가적인 가능한 UV 흡수제는 4-3급-뷰틸페닐살리실레이트 같은 살리실레이트 화합물; 및 [2,2'-티오비스-(4-3급-옥틸페놀레이트)]n-뷰틸아민 니켈(II)을 포함한다. 가장 바람직한 것은 다이벤조일메테인 화합물과 하이드록시페닐-s-트라이아진 또는 하이드록시페닐벤조트라이아졸 화합물의 조합이다.

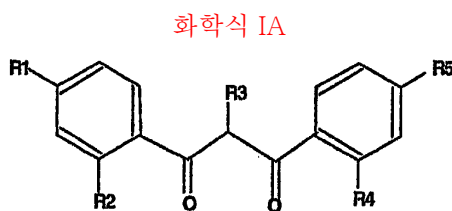
사용될 수 있는 다이벤조일메테인 자외선 흡수 화합물은 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다:



상기 식에서,

R1 내지 R5는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 나이트로 또는 하이드록실, 또는 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 알켄일, 아릴, 알콕시, 아실옥시, 에스터, 카복실, 알킬 티오, 아릴 티오, 알킬 아민, 아릴 아민, 알킬 나이트릴, 아릴 나이트릴, 아실설폰일, 또는 5 내지 6원 헤테로환 고리 기이다.

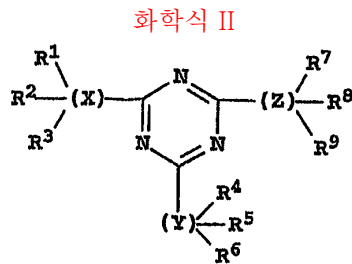
바람직하게는, 이들 기 각각은 20개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 화학식 I의 R1 내지 R5는 화학식 IA에 따라 위치된다:



특히 바람직한 것은 R1 및 R5가 탄소 원자 1 내지 6개의 알킬 또는 알콕시기를 나타내고, R2 내지 R4가 수소 원자를 나타내는 화학식 IA의 화합물이다.

본 발명의 성분에 따라 사용될 수 있는 대표적인 화학식 I의 화합물은 (I-1): 4-(1,1-다이메틸에틸)-4'-메톡시다이벤조일메테인[파솔(PARSOL; 등록상표) 1789], (I-2): 4-아이소프로필 다이벤조일메테인[유솔렉스(EUSOLEX; 등록상표) 8020], (I-3): 다이벤조일메테인[로디아스타브(RHODIASTAB; 등록상표) 83]을 포함한다.

본 발명의 성분에 사용될 수 있는 하이드록시페닐-s-트라이아진 자외선 흡수 화합물은 미국 특허 제 4,619,956 호에 기재되어 있는 트리스-아릴-s-트라이아진 화합물의 유도체일 수 있다. 이들 화합물은 하기 화학식 II로 표시될 수 있다:

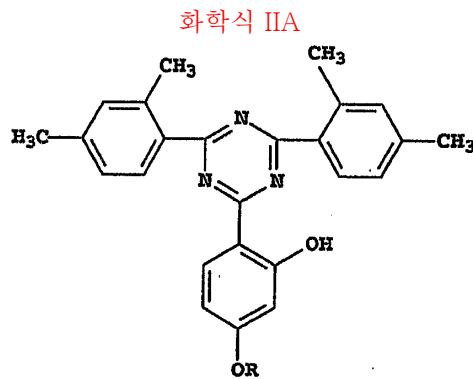


상기 식에서,

X, Y 및 Z는 각각 3개 미만의 6-원 고리의 방향족 탄소환상 라디칼이고, X, Y 및 Z중 하나 이상은 트리아진 고리의 부착 지점에 대해 오르토인 하이드록시기에 의해 치환되며;

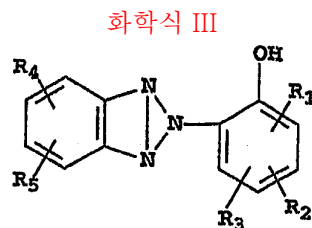
R1 내지 R9는 각각 수소, 하이드록시, 알킬, 알콕시, 설펜, 카복시, 할로, 할로알킬 및 아실아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다.

특히 바람직한 것은 하기 화학식 IIA의 하이드록시페닐-s-트리아진이다:



상기 식에서, R은 수소 또는 탄소 원자 1 내지 18개의 알킬이다.

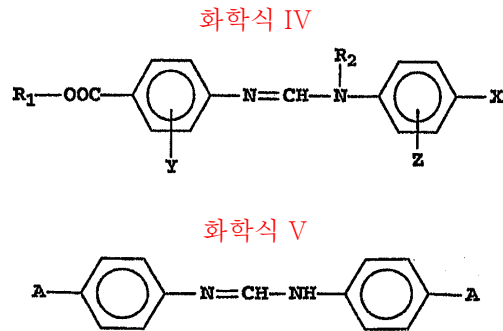
본 발명의 성분에 사용될 수 있는 하이드록시페닐벤조트리아아졸 화합물은 예를 들어 하기 화학식 III으로 표시되는 화합물의 유도체일 수 있다:



상기 식에서, R1 내지 R5는 독립적으로 수소, 할로젠, 나이트로, 하이드록시, 또는 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 알케일, 아릴, 알콕시, 아실옥시, 아릴옥시, 알킬티오, 모노 또는 다이알킬 아미노, 아실 아미노, 또는 헤테로환상 기일 수 있다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 벤조트리아아졸 화합물의 구체적인 예는 2-(2'-하이드록시-3'-3급-뷰틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아아졸; 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-3급-아틸페닐)벤조트리아아졸; 옥틸 5-3급-뷰틸-3-(5-클로로-2H-벤조트리아아졸-2-일)-4-하이드록시벤젠프로피온에이트; 2-(하이드록시-5-3급-옥틸페닐)벤조트리아아졸; 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아아졸; 2-(2'-하이드록시-3'-도데실-5'-메틸페닐)벤조트리아아졸; 및 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-3급-뷰틸페닐)-5-클로로벤조트리아아졸을 포함한다.

본 발명의 성분에 사용될 수 있는 폼아미딘 자외선 흡수 화합물은 예컨대 미국 특허 제 4,839,405 호에 기재되어 있는 폼아미딘 화합물일 수 있다. 이들 화합물은 하기 화학식 IV 또는 V로 표시될 수 있다:



상기 식에서,

R1은 1 내지 약 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고;

Y는 H, OH, Cl 또는 알콕시기이고;

R2는 페닐기 또는 1 내지 약 9개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이며;

X는 H, 카보알콕시, 알콕시, 알킬, 다이알킬아미노 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

Z는 H, 알콕시 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

A는 -COOR, -COOH, -CONR'R'', -NR'COR, -CN 또는 페닐기이고;

R은 1 내지 약 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

R' 및 R''은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 약 4개의 저급 알킬기이다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 폼아미딘 화합물의 구체적인 예는 미국 특허 제 4,839,405 호에 기재되어 있는 것을 포함하며, 구체적으로는 4-[[[(메틸페닐아미노)메틸렌]아미노]-에틸 에스터를 포함한다.

본 발명의 성분에 사용될 수 있는 벤조페논 화합물은 예컨대 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논 및 2-하이드록시-4-n-도데실옥시벤조페논을 포함할 수 있다.

코팅 제제는 또한 코팅 후 유동과 관련된 가공물을 조절하기 위한 코팅 보조제로서 계면활성제도 함유할 수 있다. 코팅 후 유동에 의한 가공물은 반점, 반발력, 오렌지-필[버나드 셀(Bernard cell)], 및 가장자리-움츠림을 포함한다. 코팅 후 유동 가공물을 조절하는데 사용되는 계면활성제는 실록세인 및 플루오로 화합물을 포함한다. 실록세인 유형의 시판중인 계면활성제의 예는 (1) 다우 코닝(Dow Corning)의 DC200(등록상표) 같은 폴리다이메틸실록세인, (2) 다우 코닝의 DC510(등록상표) 같은 폴리(다이메틸, 메틸페닐)실록세인, (3) 다우 코닝의 DC190(등록상표) 및 DC1248(등록상표), 및 유니온 카바이드(Union Carbide)의 L7000 실웨트(Silwet; 등록상표) 씨리즈(L7000, L7001, L7004 및 L7230) 같은 폴리알킬 치환된 폴리다이메틸실록세인, 및 (4) 제네럴 일렉트릭(General Electric)의 SF1023 같은 폴리알킬 치환된 폴리(다이메틸, 메틸페닐)실록세인을 포함한다. 시판되는 플루오로 화합물 계면활성제의 예는 (1) 쓰리엠 코포레이션(3M Corporation)의 플루오라드(Fluorad; 등록상표) 씨리즈(FC430 및 FC431) 같은 플루오르화 알킬 에스터; (2) 듀폰트(DuPont)의 조닐(Zonyl) 씨리즈(FSN, FSN100, FSO, FSO100) 같은 플루오르화 폴리옥시에틸렌 에터; (3) 엔오에프 코포레이션(NOF Corporation)의 F 씨리즈 같은 아크릴레이트:폴리퍼플루오로알킬 에틸아크릴레이트; 및 (4) 아사히 글래스 캠파니(Asahi Glass Company)의 서플론(Surflon; 등록상표) 씨리즈(S383, S393 및 S8405) 같은 퍼플루오로알킬 유도체를 포함한다. 본 발명의 방법에서, 계면활성제는 통상 비-이온성 형태이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 실록세인 또는 플루오르화 유형의 비-이온성 화합물을 최상층에 첨가한다.

계면활성제 분포 면에서, 계면활성제는 다층 코팅의 최상층에 존재할 때 가장 효과적이다. 최상층에서, 계면활성제의 농도는 바람직하게는 0.001 내지 1.000중량%, 가장 바람직하게는 0.010 내지 0.500%이다. 또한, 최하층으로의 계면활성제의 확산을 최소화하기 위하여 더 적은 양의 계면활성제를 두번째 최상층에 사용할 수 있다. 두번째 최상층에서의 계면활성제의 농도는 바람직하게는 0.000 내지 0.200중량%, 가장 바람직하게는 0.000 내지 0.100중량%이다. 계면활성제가 최상층에서만 필요하기 때문에, 최종 건조된 필름에 잔류하는 계면활성제의 총량은 적다.

계면활성제가 본 발명의 방법을 실행하는데 필요하지는 않지만, 계면활성제는 코팅된 필름의 균일성을 개선시킨다. 특히, 계면활성화제를 사용함으로써 얼룩 불균일성이 감소된다. 투명한 셀룰로즈 아세테이트 필름에서, 얼룩 불균일성은 가벼운 조사동안 용이하게 가시화되지 않는다. 얼룩 가공물을 가시화시키기 위하여, 유기 염료를 최상층에 첨가함으로써 코팅된 필름에 색상을 가할 수 있다. 이들 염색된 필름의 경우, 불균일성이 용이하게 눈에 띄고 정량된다. 이러한 방식으로, 최적 필름 균일성을 위해 효과적인 계면활성제 유형 및 수준을 선택할 수 있다.

낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름을 제조하기 위한 도 3의 예시적인 코팅 방법 및 장치에 대한 대체물로서, 캐스팅 방법 및 장치를 사용할 수 있다. 도 4를 보면, 본 발명에 사용되는 커버 시트를 제조하기에 적합한 예시적인 캐스팅 및 건조 시스템의 개략도가 도시되어 있다. 낮은 복굴절률의 보호 중합체를 포함하는 점성 도핑제를 펌프(206)에 의해 가압 탱크(204)로부터 공급 라인(200)을 통해 압출 호퍼(202)로 전달한다. 건조 오븐(212)의 제 1 건조 구획(210) 내에 위치된 고도로 연마된 금속 드럼(208) 상으로 도핑제를 캐스팅한다. 캐스트 중합체 필름(214)을 이동하는 금속 드럼(208) 상에서 부분적으로 건조시킨 다음 드럼(208)으로부터 박리시킨다. 이어, 캐스트 중합체 필름(214)을 최종 건조 구획(216)으로 운송하여 나머지 용매를 제거한다. 최종 건조된 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름(218)을 권취 스테이션(220)에서 롤로 권취한다. 캐스트 중합체 필름은 전형적으로 40 내지 200 μm 의 두께를 갖는다.

도 3에 도시된 것과 같은 코팅 방법은 각 기법에 필요한 공정 단계 면에서 도 4에 도시된 것과 같은 캐스팅 방법과 구분된다. 이들 공정 단계는 다시 각 방법에 독특한 유체 점도, 전환 보조제, 기관 및 하드웨어 같은 다수의 유형물에 영향을 끼친다. 일반적으로, 코팅 방법은 묽은 저점도 액체를 얇은 가요성 기관에 도포하고 용매를 건조 오븐에서 증발시킨 다음 건조된 필름/기관 복합체를 롤로 권취함을 포함한다. 대조적으로, 캐스팅 방법은 진한 점성 도핑제를 고도로 연마된 금속 드럼 또는 밴드에 도포하고 습윤 필름을 금속 기관 상에서 부분적으로 건조시킨 다음, 부분적으로 건조된 필름을 기관으로부터 스트립핑시키고 건조 오븐에서 부분 건조된 필름으로부터 추가적인 용매를 제거하며, 건조된 필름을 롤로 권취함을 포함한다. 점도 면에서, 코팅 방법은 5,000cp 미만의 매우 낮은 점도를 요구한다. 본 발명에서, 코팅되는 액체의 점도는 일반적으로 2000cp 미만이고, 가장 흔하게는 1500cp 미만이다. 뿐만 아니라, 코팅 방법에서는, 최하층의 점도가 200cp 미만인 것이 바람직하고, 고속 코팅 용도를 위해서는 100cp 미만인 것이 가장 바람직하다. 대조적으로, 캐스팅 방법은 실제 작업 속도에 있어서 10,000 내지 100,000cp 정도의 점도를 갖는 매우 진한 도핑제를 필요로 한다. 전환 보조제 면에서, 코팅 방법은 일반적으로 전환 보조제로서 계면활성제를 사용하여 코팅 후 유동 가공물(예컨대, 얼룩, 반발성, 오렌지 필 및 가장자리 움츠림)을 조절함을 포함한다. 대조적으로, 캐스팅 방법은 계면활성제를 필요로 하지 않는다. 대신, 캐스팅 방법에서는 스트립핑 작업을 보조하기 위해서만 전환 보조제를 사용한다. 예를 들어, TAC 필름을 캐스팅하는데 있어서 종종 n-뷰탄올을 전환 보조제로 사용하여 TAC 필름을 금속 드럼으로부터 용이하게 스트립핑시킨다. 기관 면에서, 코팅 방법에서는 일반적으로 얇은(10 내지 250 μm) 가요성 지지체를 사용한다. 대조적으로, 캐스팅 방법에서는 두껍고(1 내지 100mm) 연속적이고 고도로 연마된 금속 드럼 또는 경질 밴드를 사용한다. 공정 단계에서의 이러한 차이로 인해, 코팅에 사용되는 하드웨어는 각각 도 1 및 도 4에 도시된 개략도를 비교함으로써 볼 수 있는 바와 같이 캐스팅에 사용되는 것과 눈에 띄게 상이하다.

본 방법에 사용될 수 있는 커버 시트 또는 방호된 커버 시트 복합체의 제조는 또한 이미 제조된(코팅 또는 캐스팅 방법에 의해) 필름 상에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 도 1 및 도 2에 도시된 코팅 및 건조 시스템(10)을 사용하여 제 2 필름 또는 다층 필름을 기존의 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름 또는 커버 시트 복합체에 적용할 수 있다. 필름 또는 커버 시트 복합체를 후속 코팅하기 전에 롤로 권취하는 경우에는, 이 과정을 멀티-패스(multi-pass) 코팅 작업이라고 부른다. 복수개의 코팅 스테이션 및 건조 오븐을 갖는 기계에서 연속적으로 코팅 및 건조 작업을 수행하는 경우에는, 이 과정을 탠덤형 코팅 작업이라고 부른다. 이러한 방식으로, 매우 두꺼운 습윤 필름으로부터 다량의 용매를 제거하는데 수반되는 문제점 없이 낮은 복굴절률의 두꺼운 보호 중합체 필름을 높은 라인 속도로 제조할 수 있다. 다르게는, 탠덤형 또는 멀티-패스 코팅 작업을 통해 적용되는 보조 층의 다양한 조합을 갖는 다수의 상이한 커버 시트 구성을 제조할 수 있다. 뿐만 아니라, 멀티-패스 또는 탠덤형 코팅을 실행하면 또한 심한 줄무늬, 심한 얼룩 및 전체적인 필름 불균일성 같은 다른 가공물을 최소화하는 이점이 있다.

도 5 내지 도 8을 보면, 본 발명에 사용할 수 있는 다양한 커버 시트 및 방호된 커버 시트 복합체 구성을 보여주는 단면도가 도시되어 있다. 도 5는 최하층(186), 중간층(187, 188) 및 최상층(190)을 갖는 커버 시트(189)를 도시한다. 이 도면에서,

층(186)은 PVA로의 접착을 촉진시키는 층일 수 있고, 층(187)은 결합 층일 수 있고, 층(188)은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름일 수 있으며, 층(190)은 예를 들어 시야각 보상 층, 수분 차단 층, 내마모성 층 또는 다른 유형의 보조 층 같은 보조 층일 수 있다. 통상적인 캐스팅 방법에 의해 또는 상기 기재된 바와 같이 캐리어 기판을 사용하는 코팅 방법에 의해 커버 시트를 제조할 수 있다.

도 6에는, 최하층(162), 중간층(164) 및 최상층(168)을 갖는 3층 커버 시트(171)를 포함하는 방호된 커버 시트 복합체(151)가 캐리어 기판(170)으로부터 부분적으로 박리되어 도시되어 있다. 이 도면에서, 층(162)은 PVA로의 접착을 촉진시키는 층일 수 있고, 층(164)은 결합 층일 수 있으며, 층(168)은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름일 수 있다. 층(162, 164, 168)은 캐리어 기판(170)에 3개의 별도의 액체 층을 도포 및 건조시킴으로써, 또는 3개의 층중 둘 또는 모두를 동시에 도포한 다음 단일 건조 작업에서 동시 도포된 층을 건조시킴으로써 제조될 수 있다.

바람직한 실시양태에서는, 수성 코팅 제제를 사용하여 PVA로의 접착을 촉진시키는 층을 결합 층 및 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름과는 별도로 코팅 및 건조시킨다. 도 6에 도시된 바와 같이 캐리어 기판(170) 상에 코팅함으로써 커버 시트(171)를 제조하는 경우에는, 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름을 도포하기 전에 PVA로의 접착을 촉진시키는 층을 캐리어 기판(170) 상으로 코팅한 다음 건조시키는 것이 일반적으로 바람직하다. 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름과 동시에 또는 후속 코팅 및 건조 작업시에 보조 층을 적용할 수 있다.

도 7은 예를 들어 캐리어 기판(170)에 가장 가까운 최하층(162), 두 중간층(164, 166) 및 최상층(168)을 포함하는 4개의 조성이 구별되는 층으로 이루어진 커버 시트(173)를 포함하는 다른 방호된 커버 시트 복합체(153)를 도시한다. 도 7은 또한 전체 다층 커버 시트(173)를 캐리어 기판(170)으로부터 박리시킬 수 있음도 도시한다. 이 도면에서, 층(162)은 PVA로의 접착을 촉진시키는 층일 수 있고, 층(164)은 결합 층일 수 있으며, 층(166)은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름일 수 있고, 층(168)은 예컨대 내마모성 층 같은 보조 층일 수 있다.

도 8은 예컨대 캐리어 기판(182)에 가장 가까운 최하층(174), 두 중간층(176, 178) 및 최상층(180)을 포함하는 4개의 조성 면에서 구별되는 층으로 이루어진 커버 시트(179)를 포함하는 추가적인 방호된 커버 시트 복합체(159)를 도시한다. 캐리어 기판(182)은 커버 시트 최하층(174)과 기판(182) 사이의 접착을 개질시키기 위하여 릴리스 층(184)으로 처리하였다. 릴리스 층(184)은 폴리비닐부티랄, 셀룰로즈, 폴리아크릴레이트, 폴리카본에이트 및 폴리(아크릴로나이트릴-코-비닐리덴 클로라이드-코-아크릴산) 같은 다수의 중합체 물질로 구성될 수 있다. 릴리스 층에 사용되는 물질의 선택은 당해 분야의 숙련자에 의해 실험적으로 최적화될 수 있다.

도 5 내지 도 8은 상기 제공된 상세한 교시내용에 기초하여 제조될 수 있는 방호된 커버 시트 복합체중 몇몇을 도시하며, 본 발명의 모든 가능한 변형을 총망라할 의도는 아니다. 당해 분야의 숙련자는 디스플레이용 편광판을 제조하는데 사용하기 위한 방호된 커버 시트 복합체로서 유용한 다수의 다른 층 조합을 알아낼 수 있다.

이제 도 9를 보면, 본 발명의 한 실시양태에 따른 방호된 커버 시트 복합체로부터 편광판을 제조하는 방법의 개략도가 도시되어 있다. 커버 시트(171) 및 캐리어 기판(170)을 포함하는 방호된 커버 시트 복합체(151)(도 6 참조) 및 커버 시트(173) 및 캐리어 기판(170)을 포함하는 방호된 커버 시트 복합체(153)(도 7 참조)가 각각 공급 롤(232, 234)로부터 공급된다. PVA 이색성 필름이 공급 롤(236)로부터 공급된다. 대향하는 펀치 롤러(242, 244) 사이의 적층 닙에 들어가기 전에, 캐리어 기판(170)을 방호된 커버 시트 복합체(151, 153)로부터 박리시켜 최하층(도 6 및 도 7의 경우, 이는 층(162)이고, 예컨대 PVA로의 접착을 촉진시키는 층임)을 노출시킨다. 박리된 캐리어 시트(170)를 권취 롤(240)에서 롤로 권취시킨다. 시트와 필름이 펀치 롤러(232, 234) 사이의 닙에 들어가기 전에, PVA 이색성 필름의 양쪽 면에 또는 커버 시트(171, 173)의 최하층에 접착제 용액을 임의적으로 도포할 수 있다. 바람직하게는, 각 커버 시트상의 PVA로의 접착을 촉진시키는 층을 팽윤시키기 위하여, 커버 시트(171, 173)의 최하층에 접착제 용액을 도포한다. 필름에 도포되는 용액의 양은 그의 조성 에 따라 광범위하게 변할 수 있다. 예를 들어, 1 내지 100cc/m²의 습윤 필름 도포율(coverage)이 가능하다. 필요한 건조 시간을 감소시키기 위해서는 낮은 습윤 필름 도포율이 바람직하다.

이어, 커버 시트(171, 173)를 대향하는 펀치 롤러(242, 244) 사이에서 가압(및 임의적으로는 가열)함으로써 PVA 이색성 필름의 양쪽 면에 적층시켜, 시트 형태의 편광판(250)을 생성시킨다. 이어, 가열에 의해 편광판(250)을 건조시키고 필요할 때까지 롤로 권취할 수 있다. 사용되는 방호된 커버 시트 복합체의 특정 층 구성에 따라, 다양한 보조 층 조합과 함께 커버 시트를 갖는 매우 다양한 편광판을 제조할 수 있다.

임의적으로는, 캐리어 기판을 제거하지 않고서 방호된 커버 시트를 편광판에 적용할 수 있다(한쪽 면 또는 양쪽 면에). 예를 들어, 접착을 촉진시키는 층은 보호 층의 캐리어 기판 반대쪽 면에 위치할 수 있다. 이 실시양태는 수송하는 동안 편광판에 추가의 보호력을 제공하는 이점을 갖는다.

통상적인 캐스팅 방법(중합체 도평제를 연속적인 금속 휠 또는 드럼 상으로 캐스팅한 다음 건조 공정이 종결되기 전에 박리시킴)에 의해 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름을 제조하고 후속 코팅 작업시 결합 층 및 PVA로의 접착을 촉진하는 층을 적용시킨 커버 시트의 경우, 편광판 제조 방법은 도 9에 도시된 것에 비해 간단해진다. 이 경우, 캐리어 기판이 사용되지 않기 때문에 도 9에 도시된 바와 같은 캐리어 기판 박리 및 권취 단계가 필요하지 않다. 그대신, 롤 형태로 바람직하게 공급되는 커버 시트를 풀어서 도 9에 도시된 롤러(242, 244)와 유사한 한 쌍의 펀치 롤러 사이에 형성된 적층 nip에 공급하기만 하면 된다. 이전에서와 같이, 커버 시트와 필름이 펀치 롤러 사이의 nip에 들어가기 전에 PVA 이색성 필름의 양쪽 면에 또는 PVA로의 접착을 촉진시키는 층에 접착제 용액을 임의적으로 도포할 수 있다.

본 발명을 실행함에 따라, PVA로의 접착을 촉진시키는 층이 PVA 이색성 층과 접촉하는 커버 시트 면 상에 있도록 커버 시트를 PVA 이색성 필름에 적층시킨다.

본 발명에 사용하기 적합한 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름은 높은 광 투과율(즉, >85%)을 갖는 매우 투명한 필름을 형성하는 낮은 고유 복굴절률 Δn_{int} 을 갖는 중합체 물질을 포함한다. 바람직하게는, 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름은 약 1×10^{-4} 미만의 평면내 복굴절률 Δn_{in} 및 0.005 내지 -0.005의 평면외 복굴절률 Δn_{th} 을 갖는다.

낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름에 사용하기 위한 예시적인 중합체 물질은 특히 셀룰로즈 에스터(트라이아세틸 셀룰로즈(TAC), 셀룰로즈 다이아세테이트, 셀룰로즈 아세테이트 뷰티레이트, 셀룰로즈 아세테이트 프로피온에이트), 폴리카보네이트[제네랄 일렉트릭 코퍼레이션(General Electric Corp.)에서 시판중인 렉산(Lexan; 등록상표), 비스페놀-A-트라이메틸사이클로헥세인-폴리카보네이트, 비스페놀-A-프탈레이트-폴리카보네이트], 폴리설폰[아모코 퍼포먼스 프로덕츠 인코퍼레이티드(Amoco Performance Products Inc.)에서 시판중인 우델(Udel; 등록상표)], 폴리아크릴레이트 및 환상 올레핀 중합체[제이에스알 코퍼레이션(JSR Corp.)에서 시판중인 아톤(Artion; 등록상표), 닛폰 제온(Nippon Zeon)에서 시판중인 제오넥스(Zeonex; 등록상표) 또는 제오노르(Zeonor; 등록상표), 및 티코나(Ticona)에서 시판중인 토파스(Topas; 등록상표)]를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름은 시장에서의 구입가능성과 탁월한 광학 특성 때문에 TAC, 폴리카보네이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 또는 환상 올레핀 중합체를 포함한다.

낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름은 약 5 내지 200 μm , 바람직하게는 약 5 내지 80 μm , 가장 바람직하게는 약 20 내지 80 μm 의 두께를 갖는다. 비용, 취급성 및 보다 얇은 편광판 제조 가능성 때문에 20 내지 80 μm 의 두께를 갖는 필름이 가장 바람직하다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 커버 시트와 조합된 편광판은 120 μm 미만, 가장 바람직하게는 80 μm 미만의 총 두께를 갖는다.

바람직한 실시양태에서, PVA로의 접착을 촉진시키는 층은 친수성 중합체를 포함한다. 본 발명에 적합한 친수성 중합체는 합성 중합체 및 천연 중합체 둘 다를 포함한다. 천연 발생 중합체는 단백질, 단백질 유도체, 셀룰로즈 유도체(예컨대, 셀룰로즈 에스터), 폴리사카라이드, 카제인 등을 포함하고, 합성 중합체는 폴리(비닐 락탐), 아크릴아마이드 중합체, 폴리(비닐 알콜) 및 그의 유도체, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 알킬 및 설포알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 중합체, 폴리아마이드, 폴리비닐 피리딘, 아크릴산 중합체, 말레산 무수물 공중합체, 폴리알킬렌 옥사이드, 메타크릴아마이드 공중합체, 폴리비닐 옥사졸리딘온, 말레산 공중합체, 비닐 아민 공중합체, 메타크릴산 공중합체, 아크릴로일옥시알킬 설포산 공중합체, 비닐 이미다졸 공중합체, 비닐 설파이드 공중합체, 스타이렌 설포산을 함유하는 단독중합체 또는 공중합체 등을 포함한다.

바람직하게는, 친수성 중합체는 수용성이다. 가장 바람직한 친수성 중합체는 폴리(비닐 알콜) 및 그의 유도체이다. 특히 바람직한 폴리(비닐 알콜) 중합체는 75 내지 100%의 가수분해도를 갖고, 10,000보다 큰 중량평균 분자량을 갖는다.

한 특정 실시양태에서, 폴리(비닐 알콜) 필름으로의 접착을 촉진시키는 층은 수분산성 중합체 및 중합체 라텍스 같은 소수성 중합체 입자를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이들 중합체 입자는 하이드록실, 카복실, 아미노 또는 설포닐 잔기를 포함하는 수소-결합 수용 기를 함유한다. 적합한 중합체 입자는 아크릴산을 비롯한 아크릴레이트, 메타크릴산을 비롯한 메타크릴레이트, 아크릴아마이드 및 메타크릴아마이드, 이타콘산 및 그의 반에스터 및 다이에스터, 치환된 스타이렌을 비롯한 스타이렌, 아크릴로나이트릴 및 메타크릴로나이트릴, 비닐 아세테이트, 비닐 에터, 비닐 및 비닐리덴 할라이드 및 올레핀 같은 에틸렌성 불포화 단량체로부터 제조되는 부가-형 중합체 및 상호중합체(interpolymer)를 포함한다. 또한,

1,4-부틸렌글라이콜 메타크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐 벤젠 등과 같은 가교결합 및 그라프트-결합 단량체를 사용할 수 있다. 다른 적합한 중합체 분산액은 폴리우레탄 분산액 또는 폴리에스터 이오노머 분산액, 폴리우레탄/비닐 중합체 분산액 및 플루오로 중합체 분산액이다. 바람직하게는, 중합체 입자로 사용하기 위한 중합체는 약 10,000보다 큰 중량평균 분자량 및 약 25°C 미만의 유리 전이 온도 (T_g)를 갖는다. 일반적으로, 높은 분자량 및 낮은 T_g 의 중합체 입자는 PVA 이색성 필름 및 임의적인 결합 층 둘 다로의 층의 접착을 개선시킨다.

이들 중합체 입자는 10nm 내지 1마이크론, 바람직하게는 10 내지 500nm, 가장 바람직하게는 10 내지 200nm의 입자 크기를 갖는다. 적합하게는, 중합체 입자는 이러한 실시양태에서 PVA로의 접착을 촉진시키는 층의 10 내지 40중량%를 구성한다.

PVA로의 접착을 촉진시키는 층은 또한 가교결합제도 함유할 수 있다. 본 발명을 실행하는데 유용한 가교결합제는 수용성 중합체 및/또는 중합체 입자상에 존재하는 반응성 잔기와 반응할 수 있는 임의의 화합물을 포함한다. 이러한 가교결합제는 알데하이드 및 관련 화합물, 피리디늄, 비스(비닐설폰일 메틸) 에터 같은 올레핀, 카보다이이미드, 에폭사이드, 트리아진, 다작용성 아지리딘, 메톡시알킬 멜라민, 폴리아이소사이아네이트 등을 포함한다. 공개된 합성 절차 또는 합성 유기 화학 분야의 숙련자가 용이하게 알 수 있는 통상적인 변형법을 이용하여 이들 화합물을 용이하게 제조할 수 있다. PVA로의 접착을 촉진시키는 층에 성공적으로 사용될 수 있는 추가적인 가교결합제는 아연, 칼슘, 지르코늄 및 티탄 같은 다가 금속 이온을 포함한다.

PVA로의 접착을 촉진시키는 층을 전형적으로는 5 내지 300mg/ft²(50 내지 3000mg/m²), 바람직하게는 5 내지 100mg/ft²(50 내지 1000mg/m²)의 건조된 코팅 중량으로 적용시킨다. 층은 매우 투명하고, 바람직하게는 95%보다 큰 광 투과율을 갖는다.

본 발명에 사용되는 방호된 커버 시트의 경우, 바람직하게는 PVA로의 접착을 촉진시키는 층이 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름의 캐리어 기판과 동일한 면에 존재한다. 가장 바람직하게는, PVA로의 접착을 촉진시키는 층을 캐리어 기판에 또는 캐리어 기판상의 하도층에 직접 적용한다. PVA로의 접착을 촉진시키는 층을 별도의 코팅 적용시에 코팅할 수 있거나, 또는 하나 이상의 다른 층과 동시에 도포할 수 있다.

본 발명에 사용되는 커버 시트를 PVA 이색성 필름에 적층시키는데 사용될 수 있는 수성 접착제에 의해 우수하게 습윤시키기 위하여, PVA 접착 촉진 층이 20° 미만의 수 접촉각을 갖는 것이 바람직하다. 접착 촉진 층은 또한 바람직하게는 10 내지 1000%, 바람직하게는 20% 이상의 수 팽윤율(25°C에서)을 가져서, 접착 촉진 층 과 접착제 및/또는 PVA 이색성 필름의 우수한 접착 및 가능하게는 혼합을 촉진시킨다.

임의적인 결합 층은 바람직하게는 20 내지 300, 바람직하게는 50 내지 200의 산가를 갖는 중합체를 50중량% 이상의 양으로 포함한다. 이는 20°C에서 다양한 통상적인 유기 용매에 적합하게 가용성이다. 산 작용기는 카복실산(카복시기, 카복실기라고도 알려짐)이다. 결합 층에 사용하기 적합한 중합체는 카복실산기를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체(상호중합체 포함), 셀룰로즈 산 프탈레이트 및 셀룰로즈 아세테이트 트라이멜리테이트 같은 산-함유 셀룰로즈 중합체, 카복실산기를 갖는 폴리우레탄 등을 포함한다. 카복실산기를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체의 적합한 공중합체는 아크릴산을 비롯한 아크릴레이트, 메타크릴산을 비롯한 메타크릴레이트, 아크릴아마이드 및 메타크릴아마이드, 이타콘산 및 그의 반에스터 및 다이에스터, 치환된 스타이렌을 비롯한 스타이렌, 아크릴로나이트릴 및 메타크릴로나이트릴, 비닐 아세테이트, 비닐 에터, 비닐 및 비닐리덴 할라이드 및 올레핀을 포함한다. 바람직하게는, 카복시-작용성 중합체의 유리 전이 온도는 20°C보다 높다.

결합 층 중합체를 가용화 및 코팅시키는데 적합한 유기 용매는 염소화된 용매(메틸렌 클로라이드 및 1,2-다이클로로에테인), 알콜(메탄올, 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올, n-부탄올, 아이소부탄올, 다이아세톤 알콜 및 사이클로헥산올), 케톤(아세톤, 메틸에틸 케톤, 메틸아이소부틸 케톤 및 사이클로헥산올), 에스터(메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 아이소프로필 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 메틸아세토아세테이트), 방향족 화합물(톨루엔 및 자일렌) 및 에터(1,3-다이옥솔레인, 1,2-다이옥솔레인, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인 및 1,5-다이옥세인)를 포함한다. 몇몇 용도에서는, 소량의 물을 사용할 수 있다. 통상적으로는, 상기 용매의 블렌드를 사용하여 코팅 용액을 제조한다. 바람직한 주요 용매는 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 메틸 아세테이트 및 1,3-다이옥솔레인을 포함한다. 주요 용매와 함께 사용하기에 바람직한 보조-용매는 메탄올, 에탄올, n-부탄올 및 물을 포함한다. 바람직하게는, 낮은 복굴절률의 보호 중합체와 동일하거나 또는 적어도 그와 상용성인 용매 혼합물로부터 결합 층 중합체를 도포한다.

임의적인 결합 층은 또한 가교결합제도 함유할 수 있다. 본 발명을 실행하는데 유용한 가교결합제는 중합체에 존재하는 반응성 잔기, 특히 카복실산과 반응할 수 있는 임의의 화합물을 포함한다. 이러한 가교결합제는 보레이트 같은 붕소-함유 화합물, 알데하이드 및 관련 화합물, 피리디늄, 비스(비닐설폰일 메틸) 에터 같은 올레핀, 카보다이이미드, 다작용성 에폭사이드, 트리아진, 다작용성 아지리딘, 메톡시알킬 펄라민, 펄라민-폴알데하이드 수지, 폴리아이소시아나이트 등 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 공개된 합성 절차 또는 합성 유기 화학 분야의 숙련자가 용이하게 알 수 있는 통상적인 변형법을 이용하여 이들 화합물을 용이하게 제조할 수 있다. 층에 성공적으로 사용될 수 있는 추가적인 가교결합제는 아연, 칼슘, 지르코늄 및 티탄 같은 다가 금속 이온을 포함한다.

임의적인 결합 층은 전형적으로 5 내지 500mg/ft²(50 내지 5000mg/m²), 바람직하게는 50 내지 500mg/ft²(500 내지 5000mg/m²)의 건조된 코팅 중량으로 도포되며, 바람직하게는 0.5 내지 5 μ m의 두께를 갖는다. 이 층은 매우 투명하고, 바람직하게는 95%보다 큰 광 투과율을 갖는다.

일반적으로는, 이미 코팅 및 건조된 PVA로의 접착을 촉진시키는 층 상에 결합 층을 도포한다. 결합 층을 별도의 코팅 적용 시 코팅할 수 있거나, 또는 하나 이상의 다른 층과 동시에 도포할 수 있다. 바람직하게는, 가장 우수한 접착력을 위해, 결합 층을 낮은 복굴절률의 보호 중합체 층과 동시에 도포한다.

본 발명에 사용하기 적합한 캐리어 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리카본에이트, 폴리스타이렌 및 다른 중합체 필름을 포함한다. 추가적인 기판은 종이, 종기와 중합체 필름의 적층체, 유리, 천, 알루미늄 및 다른 금속 지지체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 캐리어 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)를 포함하는 폴리에스터 필름이다. 캐리어 기판의 두께는 약 20 내지 200 μ m, 전형적으로는 약 40 내지 100 μ m이다. 방호된 커버 시트 복합체 1롤당의 비용 및 중량 때문에 더 얇은 캐리어 기판이 바람직하다. 그러나, 약 20 μ m 미만의 캐리어 기판은 커버 시트에 대해 충분한 치수 안정성 또는 보호력을 제공할 수 없다.

하나 이상의 하도층으로 캐리어 기판을 코팅하거나 또는 방전 장치로 캐리어 기판을 전처리하여 코팅 용액에 의한 기판의 습윤을 향상시킬 수 있다. 커버 시트가 궁극적으로 캐리어 기판으로부터 박리되어야 하기 때문에, 커버 시트와 기판 사이의 접착력은 중요한 고려사항이다. 하도층 및 방전 장치를 이용하여 캐리어 기판에 대한 커버 시트의 접착력을 개선시킬 수도 있다. 따라서, 하도층은 습윤을 개선시키기 위한 하도층 또는 기판으로의 커버 시트의 접착력을 개선시키기 위한 릴리스 층으로서 작용할 수 있다. 캐리어 기판을 두 하도층, 즉 습윤을 개선시키기 위한 하도층으로서 작용하는 제 1 층 및 릴리스 층으로서 작용하는 제 2 층으로 코팅할 수 있다. 하도층의 두께는 전형적으로 0.05 내지 5 μ m, 바람직하게는 0.1 내지 1 μ m이다.

불량한 접착력을 갖는 커버 시트/기판 복합체는 멀티-패스 작업시 제 2 또는 제 3 습윤 코팅의 도포 후 기포가 발생되기 쉽다. 기포 발생 결함을 피하기 위하여, 커버 시트의 1회 패스 층과 캐리어 기판 사이의 접착력은 약 0.3N/m보다 커야 한다. 이미 언급한 바와 같이, 다양한 하도층 및 다양한 방전 처리를 비롯한 다양한 웹 처리법에 의해 접착력 수준을 개선시킬 수 있다. 그러나, 커버 시트와 기판 사이의 과도한 접착력은 후속 박리 작업 동안 커버 시트가 손상을 받을 수 있기 때문에 바람직하지 못하다. 특히, 지나치게 큰 접착력을 갖는 커버 시트/기판 복합체는 불량하게 박리될 수 있다. 허용가능한 박리 행태를 나타내는 최대 접착력은 커버 시트의 두께 및 인장 특성에 따라 달라진다. 전형적으로, 약 300N/m보다 큰 커버 시트와 기판 사이의 접착력으로 인해 불량하게 박리될 수 있다. 이러한 지나치게 잘 접착된 복합체로부터 박리된 커버 시트는 커버 시트의 인열 및/또는 시트 내에서의 밀착 파손으로 인해 결함을 나타낸다. 바람직한 실시양태에서, 커버 시트와 캐리어 기판 사이의 접착력은 250N/m 미만이다. 가장 바람직하게는, 커버 시트와 캐리어 기판 사이의 접착력은 0.5 내지 25N/m이다.

바람직한 실시양태에서, 캐리어 기판은 비닐리덴 클로라이드 공중합체를 포함하는 제 1 하도층(하도제 층) 및 폴리비닐 부티랄을 포함하는 제 2 하도층(릴리스 층)을 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이다. 다른 바람직한 실시양태에서, 캐리어 기판은 커버 시트를 적용하기 전에 코로나 방전으로 전처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이다.

기판은 또한 정전기적 하전 및 오염과 먼지 흡인을 조절하기 위하여 다양한 중합체 결합제 및 전도성 첨가제를 함유하는 대전 방지 층 같은 기능성 층도 가질 수 있다. 대전 방지 층은 캐리어 기판의 어느 면에나 있을 수 있으며, 바람직하게는 캐리어 기판의 커버 시트 반대쪽 면에 존재한다.

우수한 권취 및 운송 특징에 적절한 조도 및 마찰계수를 갖는 표면을 제공하기 위하여 기판의 커버 시트 반대쪽 면에 백킹 층을 사용할 수 있다. 구체적으로, 백킹 층은 폴리우레탄 같은 중합체 결합제 또는 실리카 또는 중합체 비이드 같은 아크릴

중합체 함유 광택 제거제(matting agent)를 포함한다. 광택 제거제는 방호된 커버 시트 복합체의 전면이 선적 및 저장 동안 배면에 들러붙지 않도록 하는데 도움을 준다. 백킹 층은 또한 윤활제도 포함하여 약 0.2 내지 0.4의 마찰계수를 제공할 수 있다. 전형적인 윤활제는 예를 들어 (1) 액체 파라핀, 및 카르나우바 왁스, 천연 및 합성 왁스, 석유 왁스, 광물 왁스 등과 같은 파라핀 또는 왁스 유사 물질; (2) 미국 특허 제 2,454,043 호, 제 2,732,305 호, 제 2,976,148 호, 제 3,206,311 호, 제 3,933,516 호, 제 2,588,765 호, 제 3,121,060 호, 제 3,502,473 호, 제 3,042,222 호 및 제 4,427,964 호, 영국 특허 제 1,263,722 호, 제 1,198,387 호, 제 1,430,997 호, 제 1,466,304 호, 제 1,320,757 호, 제 1,320,565 호 및 제 1,320,756 호, 및 독일 특허 제 1,284,295 호 및 제 1,284,294 호에 개시되어 있는, 고급 지방산 및 유도체, 고급 알콜 및 유도체, 고급 지방산의 금속 염, 고급 지방산 에스터, 고급 지방산 아마이드, 고급 지방산의 다가 알콜 에스터 등; (3) 퍼플루오로알킬 측기를 함유하는 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(트라이플루오로클로로에틸렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(트라이플루오로클로로에틸렌-코-비닐 클로라이드), 폴리(메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴아마이드 등을 포함하는, 퍼플루오로- 또는 플루오로- 또는 플루오로클로로-함유 물질을 포함한다. 그러나, 윤활성을 지속시키기 위해서는, 어디티브(Additive) 31, 즉 메타크릴록시-작용성 실리콘 폴리머 공중합체(다우 코닝 코포레이션 제품) 같은 중합가능한 윤활제가 바람직하다.

방호된 커버 시트 복합체는 커버 시트의 캐리어 기판 반대쪽 표면에 스트립핑가능한 보호 층을 포함한다. 스트립핑가능한 보호 층을 코팅함으로써 이를 적용할 수 있거나, 또는 미리 제조된 보호 층을 접착제 접착에 의해 또는 정전기적 접착에 의해 적용할 수 있다. 바람직하게는, 보호 층은 투명한 중합체 층이다. 한 특정한 실시양태에서, 보호 층은 보호 층을 제거할 필요 없이 커버 시트를 광학 조사할 수 있도록 하는 낮은 복굴절률의 층이다. 보호 층에 사용하기 특히 유용한 중합체는 셀룰로즈 에스터, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리에스터, 환상 올레핀 중합체, 폴리스타이렌, 폴리비닐 뷰티랄, 폴리카본에이트 등을 포함한다. 미리 제조된 보호 층을 사용하는 경우, 이는 바람직하게는 폴리에스터, 폴리스타이렌 또는 폴리올레핀 필름의 층이다.

스트립핑가능한 보호 층은 전형적으로 5 내지 100 μm 의 두께를 갖는다. 바람직하게는 보호 층은 적절한 내굽힘성 및 내마모성을 보장하고 보호 층의 제거 동안 용이하게 취급할 수 있게 하기 위하여 20 내지 50 μm 의 두께를 갖는다.

스트립핑가능한 보호 층을 코팅 방법에 의해 적용하는 경우에는, 이미 코팅 및 건조된 커버 시트에 이 보호 층을 적용할 수 있거나, 또는 커버 시트를 구성하는 하나 이상의 층과 동시에 이 보호 층을 코팅할 수 있다.

스트립핑가능한 보호 층이 미리 제조된 층인 경우, 이는 종래의 적층 기법을 이용하여 보호 층을 방호된 커버 시트 복합체에 접착 적층시킬 수 있도록 하는 감압성 접착제 층을 하나의 표면 상에 가질 수 있다. 다르게는, 커버 시트 또는 미리 제조된 보호 층의 표면에 정전하를 발생시킨 다음 두 물질을 롤러 nip에서 접촉시킴으로써, 미리 제조된 보호 층을 적용할 수 있다. 임의의 전하 발생기, 예컨대 코로나 차저(charger), 트라이보차저(tribocharger), 전도성 고전위 롤 전하 발생기 또는 접촉 차저, 정전하 발생기 등에 의해 정전하를 발생시킬 수 있다. 두 표면 사이에 적절한 수준의 전하 접촉을 발생시키기 위하여 커버 시트 또는 미리 제조된 보호 층을 DC 전하로 또는 DC 전하에 이어 AC 전하로 하전시킬 수 있다. 커버 시트와 미리 제조된 보호 층 사이에 충분한 결합을 제공하기 위하여 인가되는 정전하 수준은 50볼트 이상, 바람직하게는 200볼트 이상이다. 커버 시트 또는 보호 층의 하전된 표면은 정전하의 장기 지속성을 보장하기 위하여 약 $10^{12}\Omega/\text{스퀘어}$ 이상, 바람직하게는 약 $10^{16}\Omega/\text{스퀘어}$ 이상의 비저항을 갖는다.

각 보호 커버 시트는 액정 디스플레이의 성능을 개선시키는데 필요한 다양한 보조 층을 가질 수 있다. 액정 디스플레이는 전형적으로 액정 셀의 각 면에 있는 두 편광판을 사용한다. 각 편광판은 다시 PVA 이색성 필름의 각 면에 있는 두 커버 시트를 사용한다. 이들 커버 시트는 상이할 수 있으며, 예를 들어 가능한 보조 층의 상이한 세트를 함유할 수 있다.

본 방법 또는 소자에 사용되는 커버 시트에 사용되는 유용한 보조 층은 예를 들어 내마모성 경질 코팅 층, 번쩍임 방지 층, 얼룩 방지 층 또는 오염 방지 층, 반사 방지 층, 저반사 층, 대전 방지 층, 시야각 보상 층 및 수분 차단 층을 포함할 수 있다. 전형적으로, 관찰자에 가장 가까운 커버 시트는 하기 보조 층중 하나 이상을 함유한다: 내마모성 층, 얼룩 방지 또는 오염 방지 층, 반사 방지 층 및 번쩍임 방지 층. 액정 셀에 가장 가까운 커버 시트중 하나 또는 둘은 전형적으로 시야각 보상 층을 함유한다. LCD에 사용되는 4개의 커버 시트중 임의의 시트 또는 모두는 임의적으로 대전 방지 층 및 수분 차단 층을 함유할 수 있다.

커버 시트는 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름의 PVA로의 접착을 촉진시키는 층 반대쪽 면에 내마모성 층을 함유할 수 있다.

특히 효과적인 내마모성 층은 방사선 또는 열 경화되는 조성물을 포함하며, 바람직하게는 조성물은 방사선 경화된다. 자외선(UV) 및 전자 빔 선이 가장 통상적으로 사용되는 방사선 경화 방법이다. UV 경화성 조성물은 내마모성 층을 생성시키는 데 특히 유용하고, 경화 화학, 자유 라디칼 화학 및 양이온 화학중 두 주요 유형을 이용하여 경화될 수 있다. 아크릴레이트 단량체(반응성 희석제) 및 올리고머(반응성 수지 및 래커)는 자유 라디칼계 제제의 주성분이며, 경화된 코팅에 그의 물리적 특징의 대부분을 부여한다. UV 광 에너지를 흡수하기 위하여 광-개시제가 필요하며, 이는 분해되어 자유 라디칼을 형성하고, 아크릴레이트기 C=C 이중 결합을 공격하여 중합을 개시시킨다. 양이온 화학에서는 주성분으로서 지환족 에폭시 수지 및 비닐 에터 단량체를 이용한다. 광-개시제는 UV 광을 흡수하여 루이스산을 생성시키고, 이 루이스산은 에폭시 고리를 공격하여 중합을 개시시킨다. UV 경화란 자외선 경화를 의미하고, 280 내지 420nm, 바람직하게는 320 내지 410nm 파장의 UV 선을 사용함을 포함한다.

본 발명에 유용한 내마모성 층으로 사용할 수 있는 UV 선 경화성 수지 및 래커의 예는 다작용성 화합물(예: 다가 알콜)의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 올리고머(본원에 사용되는 "(메트)아크릴레이트"란 용어는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 일컬음) 및 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 이들의 유도체, 예를 들어 에톡실화된 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트 또는 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물; 저분자량 폴리에스터 수지, 폴리에터 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 알키드 수지, 스피로아세탈 수지, 에폭시 아크릴레이트, 폴리뷰타다이엔 수지 및 폴리테올-폴리엔 수지 등 및 이들의 혼합물로부터 유도되는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 올리고머 같은 광중합성 단량체 및 올리고머로부터 유도되는 것, 및 비교적 다량의 반응성 희석제를 함유하는 이온화선-경화성 수지이다. 본원에 사용될 수 있는 반응성 희석제는 에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스타이렌, 비닐톨루엔 및 N-비닐피롤리돈 같은 일작용성 단량체, 및 다작용성 단량체, 예를 들어 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트, 헥세인다이올 (메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트 또는 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트를 포함한다.

특히, 내마모성 층에 사용하기 위하여 통상적으로 사용되는 방사선 경화성 래커는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머를 포함한다. 이들은 올리고(폴리)에스터 또는 올리고(폴리)에터 폴리올과 다이아이소시아나네이트를 반응시켜 아이소시아나네이트 종결된 우레탄을 생성시킴으로써 유도된다. 이어, 하이드록시 종결된 아크릴레이트를 말단 아이소시아나네이트기와 반응시킨다. 이 아크릴화는 올리고머의 말단에 불포화를 제공한다. 다이아이소시아나네이트의 선택에 의해 우레탄 아크릴레이트의 지방족 또는 방향족 특성을 결정한다. 톨루엔 다이아이소시아나네이트 같은 방향족 다이아이소시아나네이트는 방향족 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 생성시킨다. 지방족 우레탄 아크릴레이트는 아이소포론 다이아이소시아나네이트 또는 헥실 메틸 다이아이소시아나네이트 같은 지방족 다이아이소시아나네이트를 선택함으로써 생성된다. 아이소시아나네이트의 선택을 뛰어넘어 폴리올 주쇄는 최종 올리고머의 성능을 결정하는데 중추적인 역할을 한다. 폴리올은 통상 에스터, 에터 또는 이들 둘의 조합으로 분류된다. 올리고머 주쇄는 자유 라디칼 개시되는 중합의 반응성 부위로서의 역할을 하는 둘 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단위로 종결된다. 아이소시아나네이트, 폴리올 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 종결 단위 중에서의 선택에 의해 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 개발에 상당한 위상이 허용된다. 대부분의 올리고머와 마찬가지로 우레탄 아크릴레이트는 전형적으로 분자량 및 점도가 높다. 이들 올리고머는 다작용성이고 복수개의 반응성 부위를 함유한다. 반응성 부위의 수가 증가되기 때문에, 경화 속도가 개선되고 최종 생성물이 가교결합된다. 올리고머 작용기는 2 내지 6개로 변할 수 있다.

특히, 내마모성 층에 사용하기 위하여 통상적으로 사용되는 방사선 경화성 수지는 또한 다가 알콜 및 이들의 유도체로부터 유도되는 다작용성 아크릴 화합물, 예를 들어 아이소포론 다이아이소시아나네이트로부터 유도되는 지방족 우레탄 작용화된 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 같은 펜타에리트리톨의 아크릴레이트 유도체의 혼합물도 포함한다. 본 발명을 실행하는데 사용되는 우레탄 아크릴레이트의 시판중인 몇몇 예는 사토머 캄파니(Sartomer Company)(펜실베이니아주 엑스턴)의 올리고머를 포함한다. 본 발명을 실행하는데 편리하게 사용되는 수지의 예는 사토머 캄파니 제품인 CN 968(등록상표)이다.

한 실시양태에서, 내마모성 층은 아세토페논 화합물, 벤조페논 화합물, 마이클러(Michler's) 벤조일 벤조에이트, α-아밀옥심 에스터 또는 티오잔톤 화합물 같은 광중합 개시제, 및 n-뷰틸 아민, 트라이에틸아민 또는 트라이-n-뷰틸 포스핀 같은 감광제를 포함하거나, 또는 이들의 혼합물이 자외선 경화 조성물에 혼입된다. 편리하게 사용되는 개시제는 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤 및 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노프로판온-1이다.

내마모성 층은 전형적으로 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름의 코팅 및 건조 후에 적용된다. 내마모성 층은 전형적으로 유기 용매도 포함하는 코팅 조성물로서 적용된다. 바람직하게는, 유기 용매의 농도는 전체 코팅 조성물의 1 내지 99중량%이다.

내마모성 층을 코팅하는데 사용될 수 있는 용매의 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥세인, 헵테인, 톨루엔 및 자일렌 같은 용매, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트 같은 에스터, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 용매를 적절하게 선택함으로써, 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름으로부터의 가소화제 및 다른 첨가제의 이동을 최소화시키면서 내마모성 층의 접착력을 개선시킬 수 있어, 내마모성 층의 경도를 유지할 수 있다. TAC 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름에 적합한 용매는 방향족 탄화수소 및 에스터 용매, 예컨대 톨루엔 및 프로필 아세테이트이다.

UV 중합가능한 단량체 및 올리고머를 코팅 및 건조시킨 다음, UV 선에 노출시켜 광학적으로 투명한 가교결합된 내마모성 층을 생성시킨다. 바람직한 UV 경화 투여량은 50 내지 1000mJ/cm²이다.

내마모성 층의 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 50 μ m, 바람직하게는 1 내지 20 μ m, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 μ m이다.

내마모성 층은 바람직하게는 무색이지만, 디스플레이의 제조 또는 상도막(overcoat)을 통한 디스플레이의 관찰에 유해하게 영향을 끼치지 않는다면, 이 층이 색상 보정 또는 특수 효과를 위해 약간의 색상을 가질 수 있음도 고려된다. 그러므로, 색상을 부여하는 염료를 중합체에 혼입할 수 있다. 또한, 층에 목적하는 특성을 부여하는 첨가제를 중합체에 혼입시킬 수 있다. 계면활성제, 유화제, 코팅 보조제, 윤활제, 광택 제거 입자, 레올로지 개질제, 가교결합제, 소포제, 무기 충전제(예: 전도성 및 비전도성 금속 산화물 입자), 안료, 자기 입자, 살생물제 등을 비롯한 다른 부가적인 화합물을 코팅 조성물에 첨가할 수 있다.

내마모성 층은 전형적으로 2H 이상, 바람직하게는 2H 내지 8H의 연필 경도(연필에 의한 경도 시험을 위한 규격 시험 방법 ASTM D3363을 이용함)를 갖는 층을 제공한다.

본 발명에 사용되는 커버 시트는 번쩍임 방지 층, 저반사 층 또는 반사 방지 층을 캐리어 기판의 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름과 같은 면에 함유할 수 있다. 번쩍임 방지 층, 저반사 층 또는 반사 방지 층은 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름의 PVA로의 접착을 촉진시키는 층 반대쪽 면에 위치한다. 특히 밝은 주위 광에서 관찰될 때 디스플레이의 관찰 특징을 개선시키기 위하여 이들 층을 LCD에 사용한다. 내마모성 경질 코팅의 굴절률은 약 1.50인 반면, 주위 공기의 굴절률은 1.00이다. 굴절률의 이러한 차이로 인해 약 4%의 표면으로부터의 반사가 생긴다.

번쩍임 방지 코팅은 거울 반사를 감소시키는데 사용되는 거친 또는 텍스처화된 표면을 제공한다. 원치 않은 반사광은 모두 여전히 존재하지만, 이는 거울 반사되기보다는 산란된다. 번쩍임 방지 코팅은 바람직하게는 유기 또는 무기 (광택 제거) 입자를 첨가하거나 또는 표면을 엠보싱시킴으로써 수득되는 텍스처화되거나 거친 표면을 갖는 방사선 경화되는 조성물을 포함한다. 내마모성 층용의 상기 기재된 방사선 경화되는 조성물이 번쩍임 방지 층에도 효과적으로 사용된다. 방사선 경화되는 조성물에 광택 제거 입자를 첨가함으로써 표면을 바람직하게 거칠게 만든다. 적합한 입자는 금속의 산화물, 질화물, 황화물 또는 할로겐화물을 갖는 무기 화합물을 포함하며, 금속 산화물이 특히 바람직하다. 금속 원자로서, Na, K, Mg, Ca, Ba, Al, Zn, Fe, Cu, Ti, Sn, In, W, Y, Sb, Mn, Ga, V, Nb, Ta, Ag, Si, B, Bi, Mo, Ce, Cd, Be, Pb 및 Ni가 적합하고, Mg, Ca, B 및 Si가 더욱 바람직하다. 두 유형의 금속을 함유하는 무기 화합물도 사용할 수 있다. 특히 바람직한 무기 화합물은 이산화규소, 즉 실리카이다.

번쩍임 방지 층에 사용하기 적합한 추가적인 입자는 2003년 10월 21일자로 출원되어 통상적으로 양도된 미국 특허원 제 10/690,123 호에 기재되어 있는 층상 점토를 포함한다. 가장 적합한 층상 입자는 높은 종횡비(이는 비대칭 입자에서 장축 방향 대 단축 방향의 비임)를 갖는 판상 물질을 포함한다. 바람직한 층상 입자는 천연 점토, 특히 몬모릴로나이트, 논트로나이트, 베이델라이트, 볼콘스코이트, 헥토라이트, 사포나이트, 소코나이트, 소보카이트, 스티븐사이트, 스빈포다이트, 할로이사이트, 마가다이트, 켄야이트 및 베어미쿨라이트 같은 천연 스�멕타이트 점토, 및 층상 이중 하이드록사이드 또는 하이드로탈사이트이다. 가장 바람직한 점토 물질은 시중에서의 입수가능성 때문에 천연 몬모릴로나이트, 헥토라이트 및 하이드로탈사이트를 포함한다.

번쩍임 방지 층에 적합한 층상 물질은 필로실리케이트, 예를 들어 몬모릴로나이트, 특히 소듐 몬모릴로나이트, 마그네슘 몬모릴로나이트 및/또는 칼슘 몬모릴로나이트, 논트로나이트, 베이델라이트, 볼콘스코이트, 헥토라이트, 사포나이트, 소코나이트, 소보카이트, 스티븐사이트, 스빈포다이트, 베어미쿨라이트, 마가다이트, 켄야이트, 활석, 운모, 카올리나이트 및

이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 유용한 층상 물질은 일라이트, 혼합된 층상 일라이트/스펙타이트 광물, 예컨대 레디 카이트 및 상기 언급된 층상 물질과 일라이트의 혼합물을 포함할 수 있다. 음이온성 매트릭스 중합체와 함께 특히 유용한 다른 유용한 층상 물질은 양으로 하전된 층 및 층간 공간에 교환가능한 음이온을 갖는 층상 이중 하이드록사이드 점토 또는 하이드로탈사이트, 예컨대 $Mg_6Al_3.4(OH)_{18.8}(CO_3)_{1.7}H_2O$ 를 포함할 수 있다. 바람직한 층상 물질은 다른 화합물, 통상 유기 이온 또는 분자가 벌어질 수 있도록(즉, 삽입되고/되거나 박리될 수 있도록) 팽윤될 수 있으며, 층상 물질은 무기 상의 바람직한 분산액을 생성시킨다. 이들 팽윤가능한 층상 물질은 문헌[예를 들어, "An introduction to clay colloid chemistry", 올펜(H. van Olphen), John Wiley & Sons Publishers]에 정의되어 있는 바와 같은 2:1 유형의 필로실리케이트를 포함한다. 100g당 50 내지 300밀리당량의 이온 교환능을 갖는 전형적인 필로실리케이트가 바람직하다. 일반적으로, 소판 입자를 변적임 방지 코팅에 도입하기 전에, 선택된 점토 물질을 처리하여 소판 입자의 응집체를 작은 결정(택토이드라고도 함)으로 분리시키는 것이 바람직하다. 소판 입자를 미리 분산시키거나 분리시키면 또한 결합체/소판 계면을 개선시킨다. 상기 목적을 달성하는 임의의 처리법을 이용할 수 있다. 유용한 처리법의 예는 수용성 또는 비수용성 중합체, 유기 시약 또는 단량체, 실레인 화합물, 금속 또는 유기 금속, 양이온 교환을 수행하는 유기 양이온 및 이들의 혼합물을 사용한 삽입을 포함한다.

변적임 방지 층에 사용하기 위한 추가적인 입자는 당해 분야에 널리 공지되어 있는 중합체 광택 제거 입자 또는 비이드를 포함한다. 중합체 입자는 고체 또는 다공성, 바람직하게는 가교결합된 중합체 입자일 수 있다. 변적임 방지 층에 사용하기 위한 다공성 중합체 입자는 2003년 11월 18일자로 출원되어 통상적으로 양도된 미국 특허원 제 10/715,706 호에 기재되어 있다.

바람직한 실시양태에서, 변적임 방지 층에 사용하기 위한 입자는 2 내지 $20\mu m$, 바람직하게는 2 내지 $15\mu m$, 가장 바람직하게는 4 내지 $10\mu m$ 의 평균 입자 크기를 갖는다. 이들은 2중량% 이상 50중량% 미만, 전형적으로는 약 2 내지 40중량%, 바람직하게는 2 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 10중량%의 양으로 층에 존재한다.

변적임 방지 층의 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 $50\mu m$, 바람직하게는 1 내지 $20\mu m$, 더욱 바람직하게는 2 내지 $10\mu m$ 이다.

바람직하게는, 변적임 방지 층은 10 미만, 바람직하게는 90 미만의 ASTM D523에 따른 60° 광택 값, 및 50% 미만, 바람직하게는 30% 미만의 ASTM D-1003 및 JIS K-7105 방법에 따른 투과 헤이즈 값을 갖는다.

본 발명에 따라 제조되는 소자의 다른 실시양태에서는, 내마모성 경질 코팅 층 또는 변적임 방지 층과 함께 저반사 층 또는 반사 방지 층을 사용한다. 저반사 코팅 또는 반사 방지 코팅을 내마모성 또는 변적임 방지 층 위에 적용한다. 전형적으로는, 저반사 층은 2% 미만의 평균 거울 반사율(분광 광도계에 의해 측정하고 450 내지 650nm의 파장 범위에 걸쳐 평균을 구함)을 제공한다. 반사 방지 층은 1% 미만의 평균 거울 반사율 값을 제공한다.

적합한 저반사 층은 1.48 미만, 바람직하게는 약 1.35 내지 1.40의 굴절률을 갖는 플루오르-함유 단독중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다. 적합한 플루오르-함유 단독중합체 및 공중합체는 플루오르-올레핀(예컨대, 플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오르-2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔), (메트)아크릴산의 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 알킬 에스터 유도체, 및 완전히 또는 부분적으로 플루오르화된 비닐 에터 등을 포함한다. 코팅 내에 간극 공기 공극을 유도하는 마이크론 미만의 크기를 갖는 무기 입자 또는 중합체 입자를 혼입시킴으로써 층의 효율을 개선시킬 수 있다. 이 기법은 미국 특허 제 6,210,858 호 및 제 5,919,555 호에 추가로 기재되어 있다. 2003년 11월 18일자로 출원되어 통상적으로 양도된 미국 특허원 제 10/715,655 호에 기재되어 있는 바와 같이, 공기 공극을 마이크론 미만의 크기를 갖는 중합체 입자의 내부 입자 공간으로 제한함으로써(코팅 헤이즈를 감소시키면서) 저반사 층의 효율을 추가로 개선시킬 수 있다.

저반사 층의 두께는 0.01 내지 $1\mu m$, 바람직하게는 0.05 내지 $0.2\mu m$ 이다.

반사 방지 층은 단일층 또는 다층을 포함할 수 있다. 단일층을 포함하는 반사 방지 층은 전형적으로 단일 파장에서(450 내지 650nm의 보다 넓은 범위 내에서) 1% 미만의 반사율 값을 제공한다. 본 발명에 사용하기 적합한, 통상적으로 사용되는 단일층 반사 방지 코팅은 플루오르화마그네슘(MgF_2) 같은 금속 플루오라이드의 층을 포함한다. 널리 공지되어 있는 진공 침착 기법 또는 졸-겔 기법에 의해 층을 적용할 수 있다. 전형적으로, 이들 층은 최소 반사율이 요구되는 파장에서 약 1/4 파장의 광학 두께(즉, 층의 반사율과 층 두께의 곱)를 갖는다.

단일층이 매우 좁은 파장 범위 내에서 광의 반사를 효과적으로 감소시킬 수 있지만, 넓은 파장 영역에 걸쳐 반사를 감소시키기 위하여(즉, 광역 반사 조절) 서로 위에 겹쳐진 수개의(전형적으로는 금속 산화물 기체) 투명한 층을 포함하는 다층을

더욱 흔히 사용한다. 이러한 구조의 경우에는, 1/2 파장 층을 1/4 파장 층과 교대시켜 성능을 개선시킨다. 다층 반사 방지 코팅은 2, 3, 4개 또는 그 이상의 층을 포함할 수 있다. 이 다층을 제조하는 데에는 전형적으로 다수의 증착 절차 또는 졸-겔 코팅을 포함하는 복잡한 과정이 필요하며, 이는 각각 소정의 굴절률 및 두께를 갖는 층의 수에 상응한다. 이들 간섭 층에 대해서는 각 층의 두께를 정밀하게 조절할 필요가 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 다층 반사 방지 코팅의 디자인은 특허 분야 및 기술 문헌에 널리 공지되어 있을 뿐만 아니라, 다양한 문헌[예컨대, 맥클레오드(H. A. Macleod), "Thin Film Optical Filters," Adam Hilger, Ltd., Bristol 1985 및 랜코트(James D. Rancourt), "Optical Thin Films User's Handbook", Macmillan Publishing Company, 1987]에 기재되어 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 커버 시트는 또한 수분 차단 층도 함유할 수 있다. 수분 차단 층은 낮은 수분 투과성을 갖는 비닐리덴 클로라이드 중합체, 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 플루오르화 폴리올레핀, 폴리카본에이트 등과 같은 소수성 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 소수성 중합체는 비닐리덴 클로라이드를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 소수성 중합체는 비닐리덴 클로라이드를 70 내지 90중량%로 포함한다. 유기 용매-기제 또는 수성 코팅 제제를 도포함으로써 수분 차단 층을 적용할 수 있다. 효과적인 수분 차단 특성을 제공하기 위하여, 층은 두께가 $1\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 1 내지 $10\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 2 내지 $8\mu\text{m}$ 이어야 한다. 수분 차단 층을 포함하는 이러한 커버 시트는 $1000\text{g}/\text{m}^2/\text{일}$ 미만, 바람직하게는 $800\text{g}/\text{m}^2/\text{일}$ 미만, 가장 바람직하게는 $500\text{g}/\text{m}^2/\text{일}$ 미만의 ASTM F-1249에 따른 수증기 투과율(MVTR)을 갖는다. 커버 시트에 이러한 차단 층을 사용하면, 특히 약 $40\mu\text{m}$ 미만의 두께를 갖는 TAC 커버 시트의 경우, 습도 변화에 대해 개선된 내성이 제공되고 커버 시트를 포함하는 편광판의 내구성이 증가된다.

본 발명에 사용되는 커버 시트는 또한 투명한 대전 방지 층도 함유할 수 있다. 대전 방지 층은 커버 시트 복합체의 제조 및 사용시 발생할 수 있는 정전기 하전을 조절하는데 도움이 된다. 정전기 하전을 효과적으로 조절하면, 커버 시트 복합체의 오물 및 먼지 흡인 경향을 감소시킨다. 방호된 커버 시트 복합체는 캐리어 기판으로부터 커버 시트를 박리시키는 동안 마찰전기로 하전되기 특히 쉬울 수 있다. 커버 시트와 기판을 분리시킴으로써 발생하는 소위 "분리 전하"는 약 $1 \times 10^{11}\Omega/\text{스퀘어}$ 미만, 바람직하게는 $1 \times 10^{10}\Omega/\text{스퀘어}$ 미만, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^9\Omega/\text{스퀘어}$ 미만의 비저항을 갖는 대전 방지 층에 의해 효과적으로 조절될 수 있다.

대전 방지 층에는 다양한 중합체 결합제 및 전도성 물질이 사용될 수 있다. 대전 방지 층에 유용한 중합체 결합제는 코팅 분야에서 통상적으로 사용되는 임의의 중합체, 예를 들어 에틸렌성 불포화 단량체의 상호중합체, 셀룰로즈 유도체, 폴리우레탄, 폴리에스터, 젤라틴 같은 친수성 콜로이드, 폴리(비닐 알콜), 폴리비닐 피롤리돈 등을 포함한다.

대전 방지 층에 사용되는 전도성 물질은 이온-전도성 또는 전자-전도성일 수 있다. 이온-전도성 물질은 단순한 무기 염, 계면활성제의 알칼리금속 염, 알칼리금속 염을 함유하는 중합체 전해질 및 콜로이드성 금속 산화물 졸(금속 염에 의해 안정화됨)을 포함한다. 이들 중에서, 미국 특허 제 4,070,189 호의 스타이렌 설폰산 공중합체의 음이온성 알칼리금속 염 및 양이온성 4급 암모늄 중합체 같은 이온-전도성 중합체, 및 실리카, 산화주석, 티타니아, 산화안티몬, 산화지르코늄, 알루미늄 나-코팅된 실리카, 알루미늄, 비마이트 및 스�멕타이트 점토를 비롯한 이온-전도성 콜로이드성 금속 산화물 졸이 바람직하다.

본 발명에 사용될 수 있는 대전 방지 층은 바람직하게는 습도 및 온도 의존성 전도성 때문에 전자-전도성 물질을 함유한다. 적합한 물질은 다음과 같은 것을 포함한다:

(1) 공여체-도핑된 금속 산화물, 산소가 결합된 금속 산화물 및 전도성 질화물, 탄화물 및 브롬화물을 비롯한 전자-전도성 금속-함유 입자. 특히 유용한 입자의 구체적인 예는 전도성 SnO_2 , In_2O_3 , ZnSb_2O_6 , InSbO_4 , TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB , MoB , WB , LaB_6 , ZrN , TiN , WC , HfC , HfN 및 ZrC 를 포함한다. 이들 전기 전도성 입자를 기재하는 특허의 예는 미국 특허 제 4,275,103 호; 제 4,394,441 호; 제 4,416,963호; 제 4,418,141 호; 제 4,431,764 호; 제 4,495,276 호; 제 4,571,361 호; 제 4,999,276 호; 제 5,122,445 호; 및 제 5,368,995 호를 포함한다;

(2) 예컨대 미국 특허 제 4,845,369 호 및 제 5,166,666 호에 기재되어 있는 비-전도성 티탄산칼륨 휘스커 상에 코팅된 안티몬-도핑된 산화주석, 미국 특허 제 5,719,016 호 및 제 5,073,119 호에 기재되어 있는 안티몬-도핑된 산화주석 섬유 또는 휘스커, 및 미국 특허 제 4,203,769 호에 기재되어 있는 은-도핑된 오산화바나듐 섬유를 포함하는 섬유상 전자 전도성 입자; 및

(3) 전자-전도성 폴리아세틸렌, 폴리티오펜 및 폴리피롤, 바람직하게는 미국 특허 제 5,370,981 호에 기재되어 있고 바이엘 코퍼레이션(Bayer Corp.)에서 베이트론(Baytron; 등록상표) P로 시판중인 폴리에틸렌 다이옥시티오펜.

대전 방지 층에 사용되는 전도성 시약의 양은 사용되는 전도성 시약에 따라 광범위하게 변할 수 있다. 예를 들어, 유용한 양은 약 0.5 내지 1000mg/m², 바람직하게는 약 1 내지 약 500mg/m²이다. 대전 방지 층은 높은 투명성을 보장하기 위하여 0.05 내지 5μm, 바람직하게는 0.1 내지 0.5μm의 두께를 갖는다.

본 발명에 사용되는 커버 시트는 미국 특허 제 5,583,679 호, 제 5,853,801 호, 제 5,619,352 호, 제 5,978,055 호, 및 제 6,160,597 호에 개시되어 있는 것과 같이, PVA 이색성 필름과 액정 셀 사이에 적절한 광학 특성을 갖는 시야각 보상 층(보상 층, 지연 층 또는 위상차 층으로도 일컬어짐)을 함유할 수 있다. 음의 복굴절율을 갖는 원반상형 액정을 기체로 하는, 미국 특허 제 5,583,679 호 및 제 5,853,801 호에 따른 보상 필름이 널리 사용된다.

보상 필름을 사용하여 상이한 시야각으로부터의 콘트라스트 비의 변화를 기재하는 시야각 특징을 개선시킨다. 시야각이 광범위하게 변해도 동일한 이미지를 볼 수 있는 것이 바람직하며, 이 능력은 액정 디스플레이 장치의 단점이었다. 액정 디스플레이의 콘트라스트를 한정하는 주요 인자는 어둡거나 "흑색" 화소 상태인 액정 소자 또는 셀을 통해 광이 "누출"되는 경향이다. 뿐만 아니라, 누출, 따라서 액정 디스플레이의 콘트라스트는 또한 디스플레이 스크린이 관찰되는 방향에 따라 달라진다. 전형적으로, 최적 콘트라스트는 디스플레이로의 수직 입사를 중심으로 하는 좁은 시야각 범위에서만 관찰되고, 관찰 방향이 디스플레이에 대한 수직으로부터 벗어남에 따라 급속히 떨어진다. 칼라 디스플레이에서는, 누출 문제가 콘트라스트를 열화시킬 뿐만 아니라 칼라 재생의 열화를 수반하면서 색상 또는 색조 변화를 야기한다.

본 발명에 유용한 시야각 보상 층은 광학 이방성 층이다. 광학 이방성의 시야각 보상 층은 양의 복굴절율을 갖는 물질 또는 음의 복굴절율을 갖는 물질을 포함할 수 있다. 보상 층은 광학적으로 1축 또는 2축일 수 있다. 보상 층은 층에 대해 수직인 평면에서 기울어진 광축을 가질 수 있다. 광축의 기울기는 층 두께 방향에서 일정할 수 있거나, 또는 광축의 기울기는 층 두께 방향에서 변할 수 있다.

본 발명에 유용한 광학 이방성의 시야각 보상 층은 미국 특허 제 5,583,679 호 및 제 5,853,801 호에 기재되어 있는 음의 복굴절율을 갖는 원반상형 액정; 미국 특허 제 6,160,597 호에 기재되어 있는 양의 복굴절율을 갖는 네마틱 액정; 2003년 12월 23일자로 출원되고 통상적으로 양도된 미국 특허 공고 제 2004/0021814A 호 및 미국 특허원 제 10/745,109 호에 기재되어 있는 음의 복굴절율을 갖는 비정질 중합체를 포함할 수 있다. 마지막 두 특허원은 중합체 주쇄에 비닐, 카본일, 아마이드, 이미드, 에스터, 카본에이트, 셀론, 아조 및 방향족 기(즉, 벤젠, 나프탈레이트, 바이페닐, 비스페놀 A) 같은 비-가시적인 발색단 기를 함유하고 바람직하게는 180℃보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 중합체를 포함하는 보상 층을 기재한다. 이러한 중합체는 보상 층에 특히 유용하다. 이들 중합체는 폴리에스터, 폴리카본에이트, 폴리이미드, 폴리에테리미드 및 폴리티오펜을 포함한다. 이들 중에서, 특히 바람직한 중합체는 (1) 폴리(4,4'-헥사플루오로아이스프로필리덴-비스페놀) 테레프탈레이트-코-아이소프탈레이트, (2) 폴리(4,4'-헥사하이드로-4,7-메타노인단-5-일리덴 비스페놀) 테레프탈레이트, (3) 폴리(4,4'-아이소프로필리덴-2,2',6,6'-테트라클로로비스페놀)테레프탈레이트-코-아이소프탈레이트, (4) 폴리(4,4'-헥사플루오로아이스프로필리덴)-비스페놀-코-(2-노본일리덴)-비스페놀 테레프탈레이트, (5) 폴리(4,4'-헥사하이드로-4,7-메타노인단-5-일리덴)-비스페놀-코-(4,4'-아이소프로필리덴-2,2',6,6'-테트라브로모)-비스페놀 테레프탈레이트, (6) 폴리(4,4'-아이소프로필리덴-비스페놀-코-4,4'-(2-노본일리덴) 비스페놀) 테레프탈레이트-코-아이소프탈레이트, (7) 폴리(4,4'-헥사플루오로아이스프로필리덴-비스페놀-코-4,4'-(2-노본일리덴)비스페놀) 테레프탈레이트-코-아이소프탈레이트, 또는 (8) 상기중 임의의 둘 이상의 공중합체를 포함한다. 이들 중합체를 포함하는 보상 층은 전형적으로 -20nm보다 더 음인 평면외 지연 R_{th}를 갖고, 바람직하게는 R_{th}는 -60 내지 -600nm이고, 가장 바람직하게는 R_{th}는 -150 내지 -500nm이다.

본 발명에 적합한 다른 보상 층은 일본 특허원 제 11095208A 호에 기재되어 있는 바와 같이 중합체 결합체에 박리된 무기 점토 물질을 포함하는 광학 이방성 층을 포함한다.

본 발명에 사용될 수 있는 보조 층은 침지 코팅, 막대 코팅, 블레이드 코팅, 공기 나이프 코팅, 그라비아 코팅, 마이크로그라비아 코팅, 역회전 롤 코팅, 슬롯 코팅, 압출 코팅, 슬라이드 코팅, 커튼 코팅 같은 다수의 널리 공지되어 있는 임의의 액체 코팅 기법 또는 진공 침착 기법에 의해 적용될 수 있다. 액체 코팅의 경우에는, 대류 가열 같은 공지 기법에 의해 가속화될 수 있는 단순 증발에 의해 습윤 층을 일반적으로 건조시킨다. 하도층 및 낮은 복굴절율의 보호 중합체 층 같은 다른 층과 동시에 보조 층을 적용시킬 수 있다. 슬라이드 코팅을 이용하여 수개의 상이한 보조 층을 동시에 코팅할 수 있다. 예를 들어, 대전 방지 층을 수분 차단 층과 동시에 코팅할 수 있거나, 또는 수분 차단 층을 시야각 보상 층과 동시에 코팅할 수 있다. 공지의 코팅 및 건조 방법은 문헌[Research Disclosure 308119, 1989년 12월 출간, 페이지 1007 내지 1008]에 더욱 상세하게 기재되어 있다.

본 방법에 사용될 수 있는 커버 시트 또는 편광판은 다양한 LCD 디스플레이 모드로, 예를 들어 트위스티드 네마틱(TN), 슈퍼 트위스티드 네마틱(STN), 광학 보상 굽힘(OCB), 평면 정렬 스위칭(IPS) 또는 수직 정렬(VA) 액정 디스플레이로 사용하기에 적합하다. 이들 다양한 액정 디스플레이 기법은 미국 특허 제 5,619,352 호[코흐(Koch) 등], 제 5,410,422 호[보스(Bos)] 및 제 4,701,028 호[클러크(Clerc) 등]에 개괄적으로 기재되어 있다.

도 10은 양쪽 면에 편광판(252, 254)을 갖는 전형적인 액정 셀(260)의 한 실시양태를 도시하는 단면도이다. 편광판(254)은 관찰자에게 가장 가까운 LCD 셀 면에 있다. 각 편광판은 2개의 커버 시트를 사용한다. 예시를 위해, 편광판(254)은 PVA로의 접착을 촉진시키는 층(261), 결합 층(262), 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름(264), 차단 층(266) 및 번쩍임 방지 층(268)을 포함하는 최상부 커버 시트(이는 관찰자에게 가장 가까운 커버 시트임)를 갖는 것으로 도시되어 있다. 편광판(264)에 함유된 최하부 커버 시트는 PVA로의 접착을 촉진시키는 층(261), 결합 층(262), 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름(264), 차단 층(266) 및 시야각 보상 층(272)을 포함한다. LCD 셀의 반대쪽 면에는 편광판(262)이 예시를 위해 PVA로의 접착을 촉진시키는 층(261), 결합 층(262), 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름(264), 차단 층(266) 및 시야각 보상 층(272)을 포함하는 최상부 커버 시트를 갖는 것으로 도시되어 있다. 편광판(252)은 또한 PVA로의 접착을 촉진시키는 층(261), 결합 층(262), 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름(264) 및 차단 층(266)을 포함하는 최하부 커버 시트도 갖는다.

하기 비한정적인 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

실시예

실시예 1

대전 방지 백킹 층(배면)을 갖는 100 μ m 두께의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 캐리어 기판을, 그의 전방 표면 상에서, 약 75mg/ft²(750mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서볼(Cervol; 등록상표) 205 PVA[약 88 내지 89%의 가수분해도를 갖는 폴리(비닐 알콜), 셀라니즈 코포레이션(Celanese Corp.) 제품] 및 약 25mg/ft²(250mg/m²)의 코팅 중량을 갖는 네오레즈(Neorez; 등록상표) R-600[네오레진즈 인코포레이티드(NeoResins Inc.)의 폴리우레탄 분산액]을 포함하는 PVA 필름으로의 접착을 촉진시키는 층으로 코팅한다. 이어, 건조된 층을, 하기 3개의 층을 포함하는 트라이아세틸 셀룰로즈(TAC) 제제로 상도시킨다: 약 208mg/ft²(2080mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S[이스트만 케미칼(Eastman Chemical)의 트라이아세틸 셀룰로즈], 약 20.8mg/ft²(208mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이에틸 프탈레이트 및 약 21mg/ft²(210mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50[세미 케미칼 캄파니 리미티드(Semi Chemical Co. Ltd.)의 플루오르화 계면활성제]를 포함하는 표면 층; 약 1899mg/ft²(18990mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S, 약 29.5mg/ft²(295mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50, 약 190mg/ft²(1900mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이에틸 프탈레이트, 약 84mg/ft²(840mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 티누빈(TINUVIN; 등록상표) 8515 UV 흡수제[2-(2'-하이드록시-3'-3급-뷰틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸과 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이3급-뷰틸페닐)-벤조트리아졸의 혼합물, 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals) 제품] 및 약 8.4mg/ft²(84mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 파솔(등록상표) 1789 UV 흡수제[4-(1,1-다이메틸에틸)-4'-메톡시다이벤조일메테인, 룩슈 비타민즈 인코포레이티드(Roche Vitamins Inc.) 제품]를 포함하는 중간층; 95:5 셀룰로즈 아세테이트 트라이멜리테이트[시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)]와 트라이메틸 보레이트의 혼합물을 포함하고 약 100mg/ft²(1000mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 결합 층으로서의 하부 층. 코팅 용매로서 메틸렌 클로라이드와 메탄올의 혼합물을 사용하여 다중-슬롯 슬라이드 호퍼로 TAC 제제를 적용하였다.

셀룰로즈 아세테이트 트라이멜리테이트는 182의 산가를 갖는다.

캐리어 기판의 전면과 PVA 필름의 접착을 촉진하는 층 사이의 계면에서 건조된 TAC 코팅을 PET 캐리어 기판으로부터 박리시켰다. 박리는 매우 순조로웠고, 박리된 TAC 필름은 주름을 갖지 않는 우수한 외관을 가졌다. 이어, 물 61.5%, 메탄올 38.3%, 봉산 0.13% 및 염화아연 0.07%를 포함하는 접착제 용액을 사용하여 약 75 μ m의 두께를 갖는 PVA 필름에 박리된 필름을 적층시킨다. 적층된 필름을 60 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조시켰다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 탁월하였다(수동 180 $^{\circ}$ 박리 시험을 이용함, 탁월한 접착력이란 TAC 필름이 찢어지지 않고서는 PVA 필름으로부터 분리될 수 없음을 의미함).

실시예 2

결합 층이 카보셋(Carboset; 등록상표) 525[노베온 인코포레이티드(Noveon Inc.)], 폴리(비닐 아세테이트-코-크로톤산)(시그마-알드리치) 및 트라이메틸 보레이트의 47.5:47.5:5 혼합물을 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 실시예 2를 제조하였다. 카보셋(등록상표) 525는 약 80의 산가를 가졌고, 폴리(비닐 아세테이트-코-크로톤산)은 약 65의 산가를 가졌다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 탁월하였다.

비교 실시예 3

결합 층이 0의 산가를 갖는 폴리(메틸 아크릴레이트-코-비닐리덴 클로라이드-코-하이드록시 에틸 메타크릴레이트)(20/78/2)와 사이테인(Cythane; 등록상표) 3174[사이텍 인코포레이티드(Cytec Inc.)의 가교결합제]의 9:1 혼합물을 포함한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 유사한 방식으로 실시예 3을 제조하였다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 불량하였다(수동 180° 박리 시험을 이용함, 불량한 접착력은 거의 또는 전혀 저항 없이 PVA 필름으로부터 TAC 필름을 분리시킬 수 있었음을 의미함).

비교 실시예 4

결합 층이 0의 산가를 갖는 폴리(에틸 아크릴레이트-코-비닐리덴 클로라이드-코-N,N-다이메틸 아크릴아마이드)(20/75/5)와 사이테인(등록상표) 3174(사이텍 인코포레이티드)의 9:1 혼합물을 포함한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 유사한 방식으로 실시예 4를 제조하였다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 불량하였다.

비교 실시예 5

결합 층이 0의 산가를 갖는 폴리우레탄 데스모콜(Desmocoll; 등록상표) 530HV(사이텍 인코포레이티드)를 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 실시예 5를 제조하였다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 불량하였다.

실시예 6

대전 방지 백킹 층(배면)을 갖는 100 μ m 두께의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 캐리어 기판을, 그의 전방 표면 상에서, 약 75mg/ft²(750mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서볼(등록상표) 205 PVA[약 88 내지 89%의 가수분해도를 갖는 폴리(비닐 알콜), 셀라니즈 코포레이션 제품] 및 약 25mg/ft²(250mg/m²)의 코팅 중량을 갖는 네오레즈(등록상표) R-600(네오레진즈 인코포레이티드 제품)을 포함하는 PVA 필름으로의 접착을 촉진시키는 층으로 코팅한다. 이어, 건조된 층을, 약 100mg/ft²(1000mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 폴리(에틸 메타크릴레이트-코-메타크릴산)(산가 130)을 포함하는 결합 층으로 상도시킨다. 결합 층을, 하기 3개의 층을 포함하는 트라이아세틸 셀룰로즈(TAC) 제제로 상도시킨다: 약 208mg/ft²(2080mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S(이스트만 케미칼의 트라이아세틸 셀룰로즈), 약 20.8mg/ft²(208mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이헥실 사이클로헥세인 다이카복실레이트 및 약 21mg/ft²(210mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50(세미 케미칼 캄파니 리미티드의 플루오르화 계면활성제)을 포함하는 표면 층; 약 1737mg/ft²(17370mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S, 약 29.5mg/ft²(295mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50, 약 193mg/ft²(1930mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이헥실 사이클로헥세인 다이카복실레이트, 약 65mg/ft²(650mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 티누빈(등록상표) 8515 UV 흡수제 및 약 6.5mg/ft²(65mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 파솔(등록상표) 1789 UV 흡수제를 포함하는 중간층; 카보셋(등록상표) 525(노베온 인코포레이티드), 폴리(비닐 아세테이트-코-크로톤산)(시그마-알드리치)과 트라이메틸 보레이트의 47.5:47.5:5 혼합물을 포함하고 약 100mg/ft²(1000mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 하부 층. 코팅 용매로서 메틸렌 클로라이드와 메탄올의 혼합물을 사용하여 다중-슬롯 슬라이드 호퍼로 TAC 제제를 적용하였다.

캐리어 기판의 전면과 PVA 필름의 접착을 촉진하는 층 사이의 계면에서 건조된 TAC 코팅을 PET 캐리어 기판으로부터 박리시켰다. 박리는 매우 순조로웠고, 박리된 TAC 필름은 주름을 갖지 않는 우수한 외관을 가졌다. 이어, 물 61.5%, 메탄올 38.3%, 붕산 0.13% 및 염화아연 0.07%를 포함하는 접착제 용액을 사용하여 약 75 μ m의 두께를 갖는 PVA 필름에 박리된 필름을 적층시킨다. 적층된 필름을 60℃의 오븐에서 10분간 건조시켰다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 탁월하였다.

실시예 7

결합 층이 폴리(에틸 아크릴레이트-코-비닐리덴 클로라이드-코-메타크릴산)(산가 65)을 포함한 것을 제외하고는 실시예 6과 유사한 방식으로 실시예 7을 제조하였다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 탁월하였다.

실시예 8

대전 방지 백킹 층(배면)을 갖는 100 μ m 두께의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 캐리어 기판을, 그의 전방 표면 상에서, 약 75mg/ft²(750mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서볼(등록상표) 205 PVA[약 88 내지 89%의 가수분해도를 갖는 폴리(비닐 알콜), 셀라니즈 코포레이션 제품] 및 약 25mg/ft²(250mg/m²)의 코팅 중량을 갖는 네오레즈(등록상표) R-600(네오레진즈 인코포레이티드 제품)을 포함하는 PVA 필름으로의 접착을 촉진시키는 층으로 코팅한다. 이어, 건조된 층을, 하기 4개의 층을 포함하는 트라이아세틸 셀룰로즈(TAC) 제제로 상도시킨다: 약 208mg/ft²(2080mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S(이스트만 케미칼의 트라이아세틸 셀룰로즈), 약 20.8mg/ft²(208mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이헥실 사이클로헥세인 다이카복실레이트 및 약 21mg/ft²(210mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50(세미 케미칼 캄파니 리미티드의 플루오르화 계면활성제)을 포함하는 표면 층; 약 1372mg/ft²(13720mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S, 약 21mg/ft²(210mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50, 약 137mg/ft²(1370mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이헥실 사이클로헥세인 다이카복실레이트, 약 65mg/ft²(650mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 티누빈(등록상표) 8515 UV 흡수제 및 약 6.5mg/ft²(65mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 파솔(등록상표) 1789 UV 흡수제를 포함하는 상부 중간층; 약 350mg/ft²(3500mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CAB-171-15(이스트만 케미칼의 셀룰로즈 아세테이트 뷰티레이트)를 포함하는 하부 중간층; 및 약 75mg/ft²(750mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 폴리(에틸 아크릴레이트-코-비닐리덴 클로라이드-코-메타크릴산)(산가 65)을 포함하는 결합 층으로서 작용하는 하부 층. 코팅 용매로서 메틸렌 클로라이드와 메탄올의 혼합물을 사용하여 다중-슬롯 슬라이드 호퍼로 TAC 제제를 적용하였다.

캐리어 기판의 전면과 PVA 필름의 접착을 촉진하는 층 사이의 계면에서 건조된 TAC 코팅을 PET 캐리어 기판으로부터 박리시켰다. 박리는 매우 순조로웠고, 박리된 TAC 필름은 주름을 갖지 않는 우수한 외관을 가졌다. 이어, 물 61.5%, 메탄올 38.3%, 붕산 0.13% 및 염화아연 0.07%를 포함하는 접착제 용액을 사용하여 약 75 μ m의 두께를 갖는 PVA 필름에 박리된 필름을 적층시킨다. 적층된 필름을 60℃의 오븐에서 10분간 건조시켰다. TAC 필름과 PVA 필름 사이의 접착력은 탁월하였다.

실시예 9(편광판 내구성 및 편광 효율)

대전 방지 백킹 층(배면)을 갖는 100 μ m 두께의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 캐리어 기판을, 그의 전방 표면 상에서, 약 75mg/ft²(750mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서볼(등록상표) 205 PVA[약 88 내지 89%의 가수분해도를 갖는 폴리(비닐 알콜), 셀라니즈 코포레이션 제품] 및 약 25mg/ft²(250mg/m²)의 코팅 중량을 갖는 네오레즈(등록상표) R-600(네오레진즈 인코포레이티드 제품)을 포함하는 PVA 필름으로의 접착을 촉진시키는 층으로 코팅한다. 이어, 건조된 층을, 하기 3개의 층을 포함하는 트라이아세틸 셀룰로즈(TAC) 제제로 상도시킨다: 약 208mg/ft²(2080mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S(이스트만 케미칼의 트라이아세틸 셀룰로즈), 약 20.8mg/ft²(208mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이에틸 프탈레이트 및 약 21mg/ft²(210mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50(세미 케미칼 캄파니 리미티드의 플루오르화 계면활성제)을 포함하는 표면 층; 약 1899mg/ft²(18990mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 CA-438-80S, 약 29.5mg/ft²(295mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 서플론(등록상표) S-8405-S50, 약 190mg/ft²(1900mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 다이에틸 프탈레이트, 약 42mg/ft²(420mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 티누빈(등록상표) 8515 UV 흡수제[2-(2'-하이드록시-3'-3급-뷰틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸과 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이3급-뷰틸페닐)-벤조트라이아졸의 혼합물, 시바 스페셜티 케미칼즈 제품] 및 약 4.2mg/ft²(42mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 파솔(등록상표) 1789 UV 흡수제[4-(1,1-다이메틸에틸)-4'-메톡시다이벤조일메테인, 룩슈 비타

민즈 인코포레이티드 제품]를 포함하는 중간층; 95:5 셀룰로즈 아세테이트 트라이멜리테이트(시그마-알드리치)와 트라이메틸 보레이트의 혼합물을 포함하고 약 100mg/ft²(1000mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 결합 층으로서의 하부 층. 코팅 용매로서 메틸렌 클로라이드와 메탄올의 혼합물을 사용하여 다중-슬롯 슬라이드 호퍼로 TAC 제제를 적용하였다.

캐리어 기관의 전면과 PVA 필름의 접착을 촉진하는 층 사이의 계면에서 건조된 TAC 코팅을 PET 캐리어 기관으로부터 박리시켰다. 박리는 매우 순조로웠고, 박리된 TAC 필름은 주름을 갖지 않는 우수한 외관을 가졌다. 이어, 박리된 필름을 편광 필름의 양쪽 면에 적층시킨다. 편광 필름은 I₂/KI로 염색되고 봉산으로 가교결합되며 약 25 μ m의 두께 및 약 99.9%의 초기 편광 효율을 갖는 배향된 폴리(비닐 알콜) 필름을 포함하였다. 물 61.5%, 메탄올 38.3%, 봉산 0.13% 및 염화아연 0.07%를 포함하는 접착제 용액을 사용하여 적층을 수행하였다. 적층된 필름을 60℃의 오븐에서 10분간 건조시켰다.

이어, 광학 등급의 감압성 접착제를 사용하여 코닝 타입 1737-G 유리의 한쪽 면에 적층된 편광판을 접착시키고, 60℃/90% RH 환경 챔버에 500시간동안 두었다. 500시간 후, 가장자리에서 이층 또는 박리가 일어나지 않았으며, 편광 효율은 99.6%보다 크다.

실시예 10(편광판 내구성 및 편광 효율)

다이에틸 프탈레이트 대신 뷰톡시카본일메틸 뷰틸 프탈레이트를 사용하였고, 중간층이 약 84mg/ft²(840mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 티누빈(등록상표) 8515 UV 흡수제 및 약 8.4mg/ft²(84mg/m²)의 건조 코팅 중량을 갖는 파솔(등록상표) 1789 UV 흡수제를 포함한 것을 제외하고는 실시예 9에서와 유사한 방식으로 실시예 10을 제조하였다.

적층된 편광판은 60℃/90% RH 환경 챔버에서 100시간동안 항온처리한 후에 가장자리로부터 너무 이르게 이층되지 않았으며 99.6%보다 큰 편광 효율을 유지한 것으로 밝혀졌다.

상기 실시예는 본 발명이 종래 기술의 편광판 커버 시트의 한계를 극복하였으며, 편광판을 제조하기 전에 비누화 같은 복잡한 표면 처리를 필요로 하지 않음을 입증한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법을 실행하는데 사용될 수 있는 예시적인 코팅 및 건조 장치의 개략도이다.

도 2는 교대하는 권취 작업이 스트립핑가능한 보호 층을 적용함을 추가로 포함하는, 도 1에서의 예시적인 코팅 및 건조 장치의 개략도이다.

도 3은 본 발명을 실행하는데 사용될 수 있는 예시적인 다중-슬롯 코팅 장치의 개략도이다.

도 4는 본 발명을 실행하는데 사용될 수 있는 예시적인 캐스팅 장치의 개략도이다.

도 5는 본 발명의 3층 커버 시트의 단면도이다.

도 6은 3층 커버 시트 및 부분적으로 박리된 캐리어 기관을 포함하는 본 발명의 방호된 커버 시트의 단면도이다.

도 7은 4층 커버 시트 및 부분적으로 박리된 캐리어 기관을 포함하는 본 발명의 방호된 커버 시트의 단면도이다.

도 8은 4층 커버 시트 및 부분적으로 박리되고 릴리스 층이 형성되어 있는 캐리어 기관을 포함하는 본 발명의 방호된 커버 시트의 단면도이다.

도 9는 본 발명의 방호된 커버 시트 복합체를 사용하여 편광판을 제조하는 방법의 개략도이다.

도 10은 본 발명에 따라 셀의 양쪽 면에 편광판을 갖는 액정 셀의 단면도이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- 10: 코팅 및 건조 시스템
- 12: 이동하는 기관/웹
- 14: 건조기
- 16: 코팅 장치
- 18: 풀림(unwinding) 스테이션
- 20: 백업 롤러
- 22: 코팅된 기관
- 24: 방호된 커버 시트 복합체
- 26: 권취 스테이션
- 28, 30, 32, 34: 코팅 공급 용기
- 36, 38, 40, 42: 펌프
- 44, 46, 48, 50: 도관
- 52: 방전 장치
- 54: 극성 전하 보조 장치
- 56, 58: 닢 롤러
- 60: 미리 제조된 보호 층
- 62: 풀림 스테이션
- 64: 권취 스테이션
- 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82: 건조 구획
- 92: 전방 구획
- 94: 제 2 구획
- 96: 제 3 구획
- 98: 제 4 구획
- 100: 후방 플레이트
- 102: 유입구
- 104: 제 1 청량 슬롯
- 106: 펌프

108: 최하층
110: 유입구
112: 제 2 청량 슬롯
114: 펌프
116: 층
118: 유입구
120: 청량 슬롯
122: 펌프
124: 층
126: 유입구
128: 청량 슬롯
130: 펌프
132: 층
134: 경사진 슬라이드 표면
136: 코팅 닢
138: 제 2의 경사진 슬라이드 표면
140: 제 3의 경사진 슬라이드 표면
142: 제 4의 경사진 슬라이드 표면
144: 후방 접지 표면
146: 코팅 비이드
151, 153, 159: 방호된 커버 시트 복합체
162: 최하층
164, 166: 중간층
168: 최상층
170: 캐리어 기관
171, 173: 커버 시트
174: 최하층

176, 178: 중간층

179: 커버 시트

180: 최상층

182: 캐리어 기관

184: 릴리스 층

186: 최하층

187, 188: 중간층

189: 커버 시트

190: 최상층

200: 공급 라인

202: 압출 호퍼

204: 가압 탱크

206: 펌프

208: 금속 드럼

210: 제 1 건조 구획

212: 건조 오븐

214: 캐스트 중합체 필름

216: 최종 건조 구획

218: 최종 건조된 필름

220: 권취 스테이션

232, 234: 방호된 커버 시트 복합체 공급 롤

236: PVA 이색성 필름 공급 롤

240: 캐리어 기관 권취 롤

242, 244: 핀치 롤러

250, 252, 254: 편광판

260: LCD 셀

261: PVA로의 접착을 촉진시키는 층

262: 결합 층

264: 낮은 복굴절률의 보호 중합체 필름

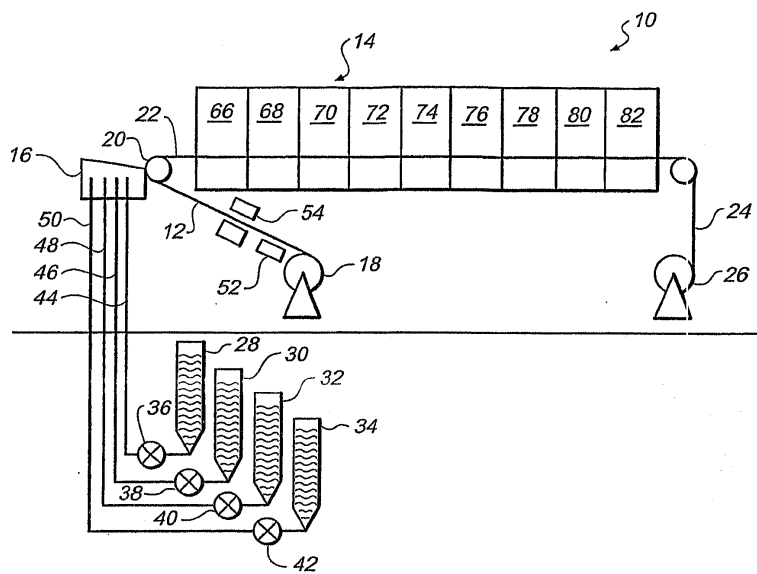
266: 차단 층

268: 변색임 방지 층

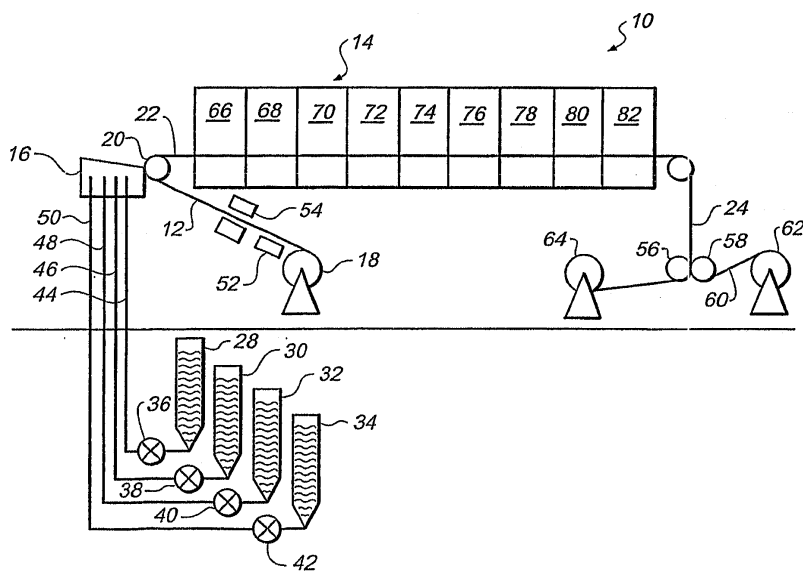
272: 시야각 보상 층

도면

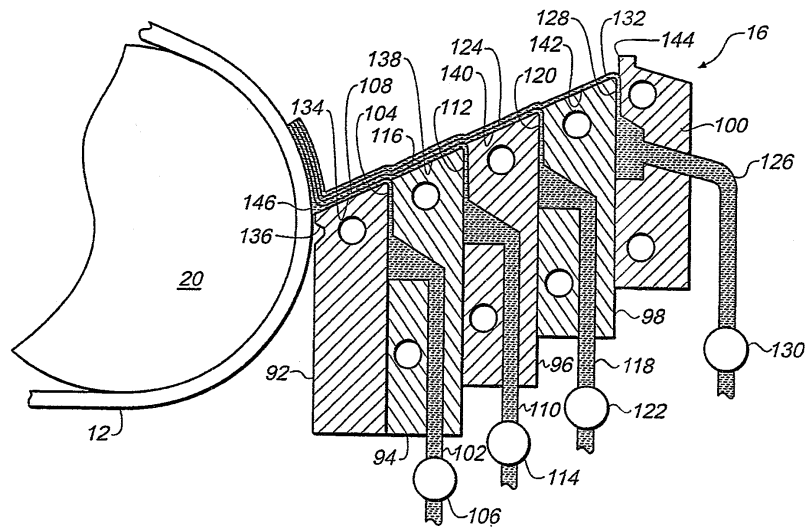
도면1



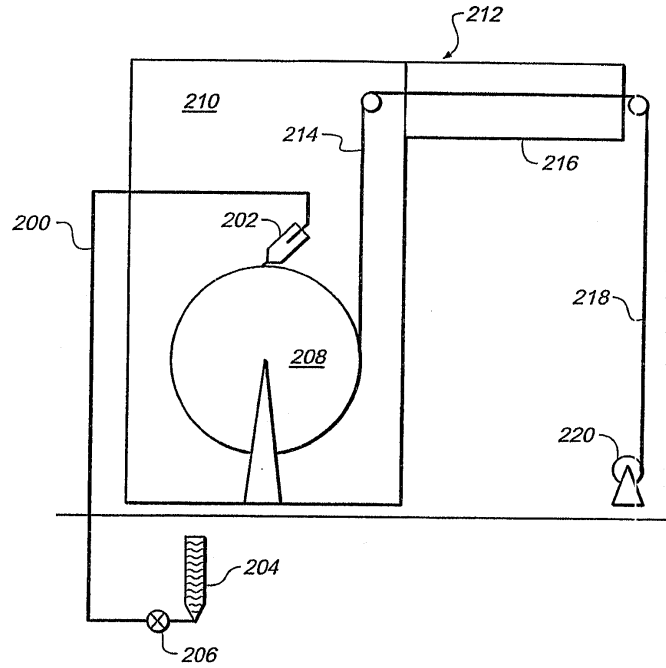
도면2



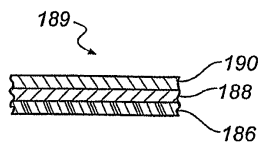
도면3



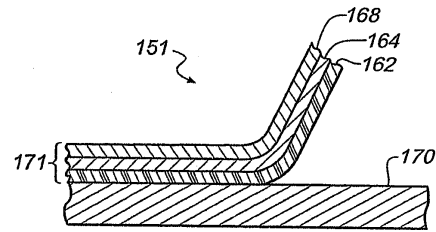
도면4



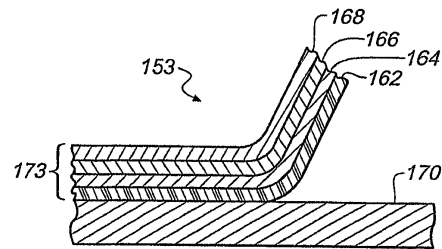
도면5



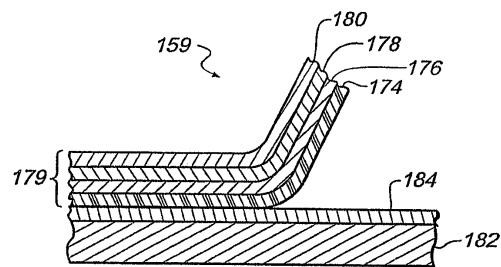
도면6



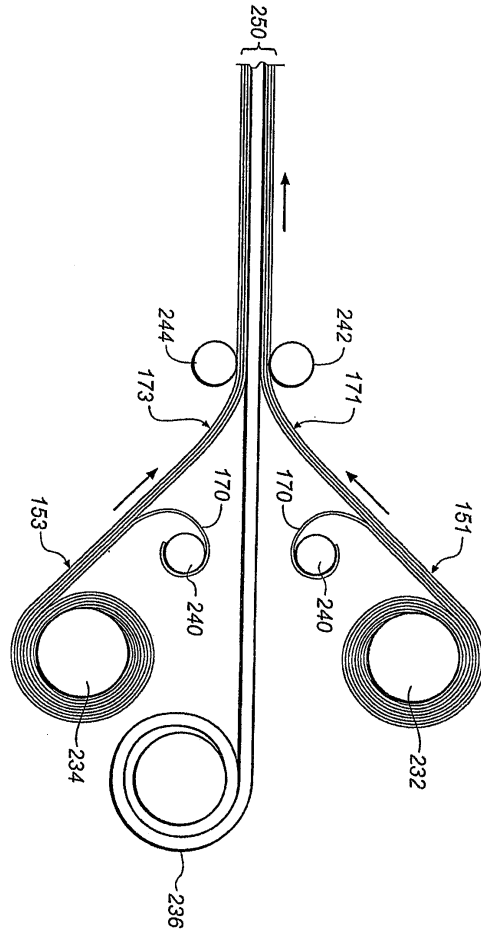
도면7



도면8



도면9



도면10

