



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월08일
 (11) 등록번호 10-1766579
 (24) 등록일자 2017년08월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 4/00 (2013.01)
B32B 7/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0015619
- (22) 출원일자 2016년02월11일
 심사청구일자 2016년07월11일
- (65) 공개번호 10-2016-0100832
- (43) 공개일자 2016년08월24일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-027495 2015년02월16일 일본(JP)
 JP-P-2015-208931 2015년10월23일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 US07087691 B2*
 KR1020140146243 A*
 JP2011116983 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1코
- (72) 발명자
 사카우에 치에
 일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1-1
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 나이
 나카가와 히로야
 일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1-1
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **경화성 접착제 조성물 및 그것을 이용한 편광판**

(57) 요약

라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물과 소정의 노르보넨계 화합물을 함유하는 경화성 접착제 조성물, 및 편광 필름과 그 적어도 한쪽 면에 접착제층을 통해 적층되는 열가소성 수지 필름을 포함하고, 이 접착제층이 상기 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 편광판이 제공된다.

대표도 - 도1



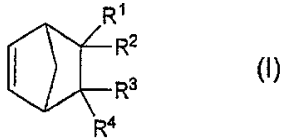
(52) CPC특허분류
G02B 5/305 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물과, 하기 식 (I):



(식 중, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 H 원자이거나, 또는 O 원자 및 N 원자에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 치환기이다)

로 표시되는 노르보넨계 화합물과 라디칼 중합개시제를 함유하고,

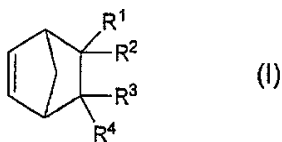
R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 어느 1개 또는 어느 2개는 상기 치환기이며,

상기 치환기는 -C(=O)-O-알킬, -C(=O)-NH-알킬, -C(=O)-알킬, -C(=O)-H, -C(=O)-OH, -C(=O)-NH₂, -O-C(=O)-알킬, -OH, -NH₂, -알킬렌-OH, 및 -알킬렌-NH₂로 이루어진 군에서 선택되는 기이고, 상기 알킬 및 알킬렌의 적어도 하나의 수소 원자는 -OH 및 -NH₂로 이루어진 군에서 선택되는 기로 치환되어 있어도 좋고,

상기 노르보넨계 화합물의 함유량은 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물 및 노르보넨계 화합물의 합계량 100 중량부에 대하여, 0.001 중량부 이상 10 중량부 이하인 것인 경화성 접착제 조성물.

청구항 2

라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물과, 하기 식 (I):



(식 중, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 H 원자이거나, 또는 O 원자 및 N 원자에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 치환기이다)

로 표시되는 노르보넨계 화합물을 함유하고,

상기 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물은 (메트)아크릴아미드 모노머를 포함하며,

R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 어느 1개 또는 어느 2개는 상기 치환기이고,

상기 치환기는 -C(=O)-NH-알킬, -NH₂, 및 -알킬렌-NH₂로 이루어진 군에서 선택되는 기이며, 상기 알킬 및 알킬렌의 적어도 하나의 수소 원자는 -OH 및 -NH₂로 이루어진 군에서 선택되는 기로 치환되어 있어도 좋은 경화성 접착제 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 편광 필름과 열가소성 수지 필름을 접착시키기 위한 경화성 접착제 조성물인 경화성 접착제 조성물.

청구항 5

편광 필름과, 그 적어도 한쪽 면에 접착제층을 통해 적층되는 열가소성 수지 필름을 포함하고, 상기 접착제층은 제1항 또는 제2항에 기재된 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 편광판.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 열가소성 수지 필름은 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지, 및 셀룰로오스에스테르계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 수지로 구성되는 편광판.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 편광 필름과 열가소성 수지 필름을 접착시키기 위한 경화성 접착제 조성물, 및 그것을 이용한 편광판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 장치로 대표되는 화상 표시 장치 등에 널리 이용되고 있는 편광판은 통상, 편광 필름의 편면 또는 양면에 보호 필름과 같은 열가소성 수지 필름을 적층 접합한 구성을 갖는다. 편광 필름과 열가소성 수지 필름의 접합에는 통상, 접착제가 이용되고, 이 접착제의 일례로서 라디칼 중합성 접착제가 종래 공지이다[예컨대, 일본 특허 공개 제2010-286737호 공보].

발명의 내용

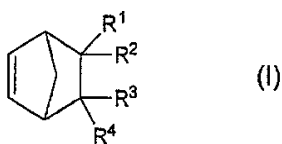
해결하려는 과제

[0003] 또한, 편광판이 적용되는 화상 표시 장치에는, 그것이 놓여지는 환경 하에서의 내구성이 요구되는 바, 편광판에도 한층 더한 내구성이 요구되고 있다. 그래서 본 발명은, 편광 필름과 열가소성 수지 필름을 접착시키기 위한 경화성 접착제 조성물로서, 내구성이 양호한 편광판을 부여할 수 있는 경화성 접착제 조성물, 및 이것을 이용한 내구성이 양호한 편광판의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은, 이하에 나타내는 경화성 접착제 조성물 및 편광판을 제공한다.

[0005] [1] 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물과, 하기 식 (I)로 표시되는 노르보넨계 화합물을 함유하는 경화성 접착제 조성물.



[0006]

- [0007] (식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H 원자이거나 또는 O 원자 및 N 원자에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 치환기이다. R^1 및 R^3 이 H 원자이고, R^2 및 R^4 가 상기 치환기일 때, R^2 및 R^4 는 이들이 결합되어 있는 노르보넨 고리의 2개의 C 원자와 함께 고리 구조를 형성하고 있어도 좋다.)
- [0008] [2] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 상기 치환기이고,
- [0009] 상기 치환기는 $-C(=O)-$, $-OH$, 및 $-NH_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 포함하는 [1]에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0010] [3] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 어느 하나 또는 어느 2개는 상기 치환기이고,
- [0011] 상기 치환기는 $-C(=O)-O$ -알킬, $-C(=O)-NH$ -알킬, $-C(=O)$ -알킬, $-C(=O)-H$, $-C(=O)-OH$, $-C(=O)-NH_2$, $-O-C(=O)$ -알킬, $-OH$, $-NH_2$, -알킬렌-OH, 및 -알킬렌- NH_2 로 이루어진 군에서 선택되는 기이며, 상기 알킬 및 알킬렌 중 적어도 하나의 수소 원자는 $-OH$ 및 $-NH_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 기로 치환되어 있어도 좋은 [2]에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0012] [4] 상기 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물은, (메트)아크릴아미드 모노머를 포함하고,
- [0013] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 어느 하나 또는 어느 2개는 상기 치환기이며,
- [0014] 상기 치환기는 $-C(=O)-NH$ -알킬, $-NH_2$, 및 -알킬렌- NH_2 로 이루어진 군에서 선택되는 기이고, 상기 알킬 및 알킬렌 중 적어도 하나의 수소 원자는 $-OH$ 및 $-NH_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 기로 치환되어 있어도 좋은 [2]에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0015] [5] 라디칼 중합개시제를 더 포함하는 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0016] [6] 편광 필름과 열가소성 수지 필름을 접착시키기 위한 경화성 접착제 조성물인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0017] [7] 편광 필름과, 그 적어도 한쪽 면에 접착제층을 통해 적층되는 열가소성 수지 필름을 포함하고,
- [0018] 상기 접착제층은, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 편광판.
- [0019] [8] 상기 열가소성 수지 필름은, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지, 및 셀룰로오스에스테르계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 수지로 구성되는 [7]에 기재된 편광판.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물에 의하면, 내구성이 양호한 편광판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 편광판의 층구성의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 편광판의 층구성의 다른 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] <경화성 접착제 조성물>

[0023] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 편광 필름과 보호 필름과 같은 열가소성 수지 필름을 접착시키기 위한 경화성 접착제 조성물이고, 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물과, 상기 식 (I)로 표시되는 노르보넨계 화합물(이하, 「노르보넨계 화합물(I)」이라고도 함)을 함유한다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 상세한 내용에 대해서는 후술한다. 노르보넨계 화합물(I)을 함유시킴으로써, 편광 필름의 편면 또는 양면에 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 접착제층을 통해 열가소성 수지 필름을 접합하여 이루어지는 편광판에 있어서 편광 필름과 열가소성 수지 필름의 밀착력(접착력)을 개선할 수 있고, 나아가서는 상기 편광판의 내구성을 개선할 수 있다. 또한, 상기 접착제층의 80℃에 있어서의 저장 탄성률을 높일 수 있기 때문에, 고온 조건과 저온 조건이 반복되는 환경 하에

놓여졌을 때의 편광판의 내구성(이하, 「내열충격성」이라고도 함)을 개선할 수도 있다.

- [0024] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 가열에 의해 경화하는 열경화성 접착제 조성물이어도 좋고, 자외선, 가시광, 전자선, X선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해 경화하는 활성 에너지선 경화성 접착제 조성물이어도 좋지만, 바람직하게는 활성 에너지선 경화성 접착제 조성물이며, 보다 바람직하게는 자외선 경화성 접착제 조성물이다.
- [0025] (1) 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물
- [0026] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 경화성(중합성) 화합물로서, 활성 에너지선의 조사나 가열에 의해 라디칼 중합 반응을 일으켜 경화하는 모노머 또는 올리고머인 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물을 함유한다. 본 명세서에 있어서 「라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물」이란, 분자 내에 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 말한다. 「(메트)아크릴로일기」란, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기에서 선택되는 적어도 한 쪽을 의미한다. 「(메트)아크릴로일옥시기」나 「(메트)아크릴」, 「(메트)아크릴레이트」 등이라고 할 때에 대해서도 동일하다. 경화성 접착제 조성물은, 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다.
- [0027] 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물로는, 분자 내에 적어도 1개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머, (메트)아크릴아미드 모노머, 및, 작용기 함유 화합물을 2종 이상 반응시켜 얻을 수 있고, 분자 내에 적어도 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴 올리고머 등을 들 수 있다. (메트)아크릴 올리고머는, 바람직하게는, 분자 내에 적어도 2개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 (메트)아크릴레이트 올리고머이다.
- [0028] (메트)아크릴레이트 모노머로는, 분자 내에 1개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 분자 내에 2개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 이작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 분자 내에 3개 이상의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 들 수 있다.
- [0029] 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머의 일례는, 알킬(메트)아크릴레이트이다. 알킬(메트)아크릴레이트의 구체예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, i-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, i-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 벤질(메트)아크릴레이트와 같은 아르알킬(메트)아크릴레이트; 이소보르닐(메트)아크릴레이트와 같은 테르펜알코올의 (메트)아크릴레이트; 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트와 같은 테트라히드로푸르푸릴 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트; 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜텐닐(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올모노(메트)아크릴레이트와 같은 알킬기 부위에 시클로알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트; N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트와 같은 아미노알킬(메트)아크릴레이트; 2-페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜텐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트와 같은 알킬 부위에 에테르 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트도 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머로서 이용할 수 있다.
- [0030] 또한, 알킬 부위에 수산기를 갖는 일작용성 알킬(메트)아크릴레이트나, 알킬 부위에 카르복실기를 갖는 일작용성 알킬(메트)아크릴레이트도 이용할 수 있다. 알킬 부위에 수산기를 갖는 일작용성 알킬(메트)아크릴레이트의 구체예는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2- 또는 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노(메트)아크릴레이트를 포함한다. 알킬 부위에 카르복실기를 갖는 일작용성 알킬(메트)아크릴레이트의 구체예는, 2-카르복시에틸(메트)아크릴레이트, ω-카르복시-폴리카프로락톤(n=2)모노(메트)아크릴레이트, 1-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]프탈산, 1-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]헥사히드로프탈산, 1-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]호박산, 4-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]트리멜리트산, N-(메트)아크릴로일옥시-N',N'-디카르복시메틸-p-페닐렌디아민을 포함한다.
- [0031] 이작용성 (메트)아크릴레이트 모노머로는, 알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리옥시알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 할로젠 치환 알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 지방족 폴리올의 디(메트)아크릴레이트, 수소 첨가 디시클로펜타디엔 또는 트리시클로데칸디아칸올의 디(메트)아크릴레이트, 디옥산글리콜 또는 디옥산디아칸올의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 또는 비스페놀 F의 알킬렌옥사이드 부가물의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 또는 비스페놀 F의 에폭시디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0032] 이작용성(메트)아크릴레이트 모노머의 보다 구체적인 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 실리콘디(메트)아크릴레이트, 히드록시피발린산네오펜틸글리콜에스테르의 디(메트)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(메트)아크릴로일옥시에톡시에톡시페닐]프로판, 2,2-비스[4-(메트)아크릴로일옥시에톡시에톡시시클로헥실]프로판, 수소 첨가 디시클로펜타디에닐디(메트)아크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 1,3-디옥산-2,5-디일디(메트)아크릴레이트[별칭: 디옥산글리콜디(메트)아크릴레이트], 히드록시피발알데히드와 트리메틸올프로판과의 아세탈 화합물[화학명: 2-(2-히드록시-1,1-디메틸에틸)-5-에틸-5-히드록시메틸-1,3-디옥산]의 디(메트)아크릴레이트, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트디(메트)아크릴레이트 등이다.
- [0033] 삼작용성 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머로는, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 알콕시화글리세린트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 삼작용성 이상의 지방족 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트; 삼작용성 이상의 할로젠 치환 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트; 글리세린의 알킬렌옥사이드 부가물의 트리(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판의 알킬렌옥사이드 부가물의 트리(메트)아크릴레이트; 1,1,1-트리스[(메트)아크릴로일옥시에톡시에톡시]프로판; 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0034] (메트)아크릴아미드 모노머는, 바람직하게는 N-위치에 치환기를 갖는 (메트)아크릴아미드이고, 그 N-위치의 치환기의 전형적인 예는 알킬기이지만, (메트)아크릴아미드의 질소 원자와 함께 고리를 형성하고 있어도 좋고, 이 고리는, 탄소 원자 및 (메트)아크릴아미드의 질소 원자에 덧붙여, 산소 원자를 고리 구성원으로서 가져도 좋다. 또한, 그 고리를 구성하는 탄소 원자에는, 알킬이나 옥소(=O)와 같은 치환기가 결합되어 있어도 좋다.
- [0035] N-치환 (메트)아크릴아미드의 구체예는, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N-n-프로필(메트)아크릴아미드, N-i-프로필(메트)아크릴아미드, N-n-부틸(메트)아크릴아미드, N-i-부틸(메트)아크릴아미드, N-t-부틸(메트)아크릴아미드, N-헥실(메트)아크릴아미드와 같은 N-알킬(메트)아크릴아미드; N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드와 같은 N,N-디알킬(메트)아크릴아미드를 포함한다. 또한, N-위치의 치환기는 수산기를 갖는 알킬기여도 좋고, 그 예로서, N-히드록시메틸(메트)아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N-(2-히드록시프로필)(메트)아크릴아미드 등이 있다. 또한, 전술한 N-위치의 치환기가 고리를 형성하는 경우로서, 5원환 또는 6원환을 형성하는 N-치환 (메트)아크릴아미드를 들 수 있고, 그 구체예로는, N-아크릴로일피롤리딘, 3-(메트)아크릴로일-2-옥사졸리딘, 4-(메트)아크릴로일모르폴린, N-(메트)아크릴로일피페리딘 등이 있다.
- [0036] 열가소성 수지 필름이 폴리올레핀계 수지 필름, (메트)아크릴계 수지 필름인 경우에는, 편광 필름과의 밀착성의 점에서, 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물은, (메트)아크릴아미드 모노머를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0037] 분자 내에 적어도 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴 올리고머에는, 우레탄(메트)아크릴 올리고머, 폴리에스테르(메트)아크릴 올리고머, 에폭시(메트)아크릴 올리고머 등이 있다.
- [0038] 우레탄(메트)아크릴 올리고머란, 분자 내에 우레탄 결합(-NHCOO-) 및 적어도 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이다. 구체적으로는, 분자 내에 적어도 1개의 (메트)아크릴로일기 및 적어도 1개의 수산기를 각각 갖는 수산기 함유 (메트)아크릴 모노머와 폴리이소시아네이트와의 우레탄화 반응 생성물이나, 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 얻어지는 말단 이소시아네이트기 함유 우레탄 화합물과, 분자 내에 적어도 1개의 (메트)아크릴로일기 및 적어도 1개의 수산기를 각각 갖는 (메트)아크릴 모노머와의 우레탄화 반응 생성물 등일 수 있다.
- [0039] 상기 우레탄화 반응에 이용되는 수산기 함유 (메트)아크릴 모노머는, 예컨대 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 모노머일 수 있고, 그 구체예는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메

트)아크릴레이트를 포함한다. 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 모노머 이외의 구체예는, N-히드록시에틸(메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 N-히드록시알킬(메트)아크릴아미드 모노머를 포함한다.

[0040] 수산기 함유 (메트)아크릴 모노머와의 우레탄화 반응에 제공되는 폴리이소시아네이트로는, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 이들 다이소시아네이트 중 방향족의 이소시아네이트류를 수소 첨가하여 얻어지는 다이소시아네이트(예컨대, 수소 첨가 톨릴렌다이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌다이소시아네이트 등), 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 디벤질벤젠트리이소시아네이트 등의 디- 또는 트리-이소시아네이트, 및, 상기한 다이소시아네이트를 다량화시켜 얻어지는 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0041] 또한, 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 말단 이소시아네이트기 함유 우레탄 화합물로 하기 위해서 이용되는 폴리올로는, 방향족, 지방족 또는 지환식의 폴리올 외에, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 등을 사용할 수 있다. 지방족 및 지환식의 폴리올로는, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 디메틸올헥탄, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산, 글리세린, 수소 첨가 비스페놀 A 등을 들 수 있다.

[0042] 폴리에스테르폴리올은, 상기한 폴리올과 다염기성 카르복실산 또는 그 무수물과의 탈수 축합 반응에 의해 얻어지는 것이다. 다염기성 카르복실산 또는 그 무수물의 예를, 무수물일 수 있는 것에 「(무수)」를 붙여 나타내면, (무수)호박산, 아디프산, (무수)말레산, (무수)이타콘산, (무수)트리멜리트산, (무수)피로멜리트산, (무수)프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 헥사히드로(무수)프탈산 등이 있다.

[0043] 폴리에테르폴리올은, 폴리알킬렌글리콜 외에, 상기한 폴리올 또는 디히드록시벤젠류와 알킬렌옥사이드와의 반응에 의해 얻어지는 폴리옥시알킬렌 변성 폴리올 등일 수 있다.

[0044] 폴리에스테르(메트)아크릴 올리고머란, 분자 내에 에스테르 결합과 적어도 2개의 (메트)아크릴로일기(전형적으로는 (메트)아크릴로일옥시기)를 갖는 화합물이다. 구체적으로는, (메트)아크릴산, 다염기성 카르복실산 또는 그 무수물, 및 폴리올을 이용한 탈수 축합 반응에 의해 얻을 수 있다. 탈수 축합 반응에 이용되는 다염기성 카르복실산 또는 그 무수물의 예를, 무수물일 수 있는 것에 「(무수)」를 붙여 나타내면, (무수)호박산, 아디프산, (무수)말레산, (무수)이타콘산, (무수)트리멜리트산, (무수)피로멜리트산, 헥사히드로(무수)프탈산, (무수)프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 등이 있다. 또한, 탈수 축합 반응에 이용되는 폴리올로는, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 디메틸올헥탄, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산, 글리세린, 수소 첨가 비스페놀 A 등을 들 수 있다.

[0045] 에폭시(메트)아크릴 올리고머는, 예컨대, 폴리글리시딜에테르와 (메트)아크릴산과의 부가 반응에 의해 얻을 수 있고, 분자 내에 적어도 2개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖고 있다. 부가 반응에 이용되는 폴리글리시딜에테르로는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 비스페놀 A 디글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0046] (2) 다른 경화성 화합물

[0047] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물 및 노르보넨계 화합물(I) 이외의 다른 라디칼 중합성 화합물을 포함할 수 있다. 다른 라디칼 중합성 화합물로는, 스티렌, 스티렌술폰산, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, N-비닐-2-피롤리돈과 같은 비닐 화합물을 대표예로 하고, 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 1개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. 경화성 접착제 조성물은, 다른 라디칼 중합성 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다.

[0048] 단, 편광 필름의 편면 또는 양면에 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 접착제층을 통해 열가소성 수지 필름을 접합하여 이루어지는 편광판의 내구성의 관점에서, 다른 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물 100 중량부에 대하여, 50 중량부 이하인 것이 바람직하고, 30 중량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 중량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0049] 또한, 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 경화성(중합성) 화합물로서, 라디칼 중합성 화합물에 덧붙여, 활성 에너지선의 조사나 가열에 의해 양이온 중합 반응을 일으켜 경화하는 모노머 또는 올리고머인 양이온 중합성 화합물을 함유하고 있어도 좋다. 양이온 중합성 화합물로는, 분자 내에 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물(예컨대, 지환식 에폭시 화합물, 방향족 에폭시 화합물, 수소화 에폭시 화합물,

지방족 에폭시 화합물 등), 분자 내에 1개 이상의 옥세탄 고리(옥세타닐기)를 갖는 옥세탄 화합물, 지방족 또는 지환식 비닐 화합물, 환상 락톤 화합물, 환상 아세탈 화합물, 환상 티오에테르 화합물, 스피로오르토에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 경화성 접착제 조성물은, 양이온 중합성 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다.

[0050] 단, 편광 필름의 편면 또는 양면에 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 접착제층을 통해 열가소성 수지 필름을 접합하여 이루어지는 편광판의 내구성의 관점에서, 양이온 중합성 화합물의 함유량은, 라디칼 중합성 화합물 100 중량부에 대하여, 100 중량부 이하인 것이 바람직하고, 50 중량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 30 중량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 중량부 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0051] (3) 라디칼 중합개시제

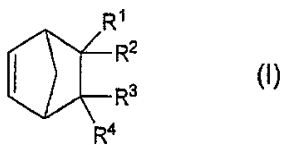
[0052] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 활성 에너지선 경화성인 경우에는 광라디칼 중합개시제를, 열경화성인 경우에는 열라디칼 중합개시제를 함유할 수 있다. 전자선 경화성인 경우에는 광라디칼 중합개시제는 필수는 아니지만, 자외선 경화성 등인 경우에는, 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 광라디칼 중합개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 활성 에너지선 경화성인 경우, 특히 자외선 경화성인 경우에 있어서, 광라디칼 중합개시제와 열라디칼 중합개시제를 병용하여도 좋다. 광라디칼 중합개시제는, 가시광선, 자외선, X선, 또는 전자선과 같은 활성 에너지선의 조사에 의해, 라디칼 경화성 화합물의 중합 반응을 개시시키는 것이다. 경화성 접착제 조성물은, 라디칼 중합개시제를 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다.

[0053] 광라디칼 중합개시제 및 열라디칼 중합개시제로는 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 광라디칼 중합개시제의 구체예는, 아세토페논, 3-메틸아세토페논, 벤질디메틸케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 등의 아세토페논계 개시제; 벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논 등의 벤조페논계 개시제; 벤조인프로필에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인에테르계 개시제; 4-이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 개시제; 그 밖에, 크산톤, 플루오레논, 캄파퀴논, 벤즈알데히드, 안트라퀴논을 포함한다.

[0054] 라디칼 중합개시제의 함유량은, 라디칼 중합성 화합물 100 중량부에 대하여, 통상 0.5~20 중량부이고, 바람직하게는 1~6 중량부이다. 라디칼 중합개시제를 0.5 중량부 이상 함유시킴으로써, 라디칼 중합성 화합물을 충분히 경화시킬 수 있고, 얻어지는 편광판에 높은 기계적 강도와 접착 강도를 부여할 수 있다. 한편, 그 양이 과도하게 많아지면, 편광판의 내구성이 반대로 저하될 우려가 있다.

[0055] (4) 노르보넨계 화합물(I)

[0056] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 하기 식 (I)로 표시되는 노르보넨계 화합물(I)을 함유한다. 식 (I)에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 H 원자이거나 또는 O 원자 및 N 원자에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 치환기이다. R¹, R², R³ 및 R⁴ 전부가 H 원자일 때, 노르보넨계 화합물(I)은 2-노르보넨이다.



[0057]

[0058] 노르보넨계 화합물(I)은, 바람직하게는, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나가 상기 치환기이고, 보다 바람직하게는, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 어느 하나 또는 어느 2개가 상기 치환기이다. 노르보넨계 화합물(I)이 적어도 하나의 상기 치환기를 포함하는 경우에 있어서, 상기 치환기는 각각 그 입체 배치가 endo여도 좋고, exo여도 좋으며, 이들의 혼합이어도 좋다.

[0059] 편광 필름의 편면 또는 양면에 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 접착제층을 통해 열가소성 수지 필름을 접합하여 이루어지는 편광판의 내구성의 관점에서, 상기 치환기는, -C(=O)-, -OH, 및 -NH₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 포함하는 것이 바람직하다. -C(=O)-[카르보닐기]의 구조를 포함하는 치환기의 구체예는, -C(=O)-O-알킬, -C(=O)-NH-알킬, -C(=O)-알킬, -C(=O)-H, -C(=O)-OH, -C(=O)-NH₂, -O-C(=O)-알킬이다. 이들 치환기 중의 「알킬」은 각각 독립적으로 예컨대 탄소수 1~8의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기일 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기이다. 상기 치환기 중의 「알킬」에 있어서의

적어도 하나의 수소 원자는, -OH 및 -NH₂로 이루어진 군에서 선택되는 기로 치환되어 있어도 좋다.

[0060] 또한, -OH의 구조를 포함하는 치환기의 구체예는, 노르보넨 고리에 직접 결합하는 -OH기, -알킬렌-OH이다. -NH₂의 구조를 포함하는 치환기의 구체예는, 노르보넨 고리에 직접 결합하는 -NH₂기, -알킬렌-NH₂이다. 치환기-알킬렌-OH 및 -알킬렌-NH₂ 중의 「알킬렌」은 각각 독립적으로 예컨대 탄소수 1~8의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기일 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기이다. 상기 치환기 중의 「알킬렌」에 있어서 적어도 하나의 수소 원자는, -OH 및 -NH₂로 이루어진 군에서 선택되는 기로 치환되어 있어도 좋다.

[0061] 상기 치환기를 갖는 노르보넨계 화합물(I)의 예를, 그 화학식과 함께 이하에 나타낸다.

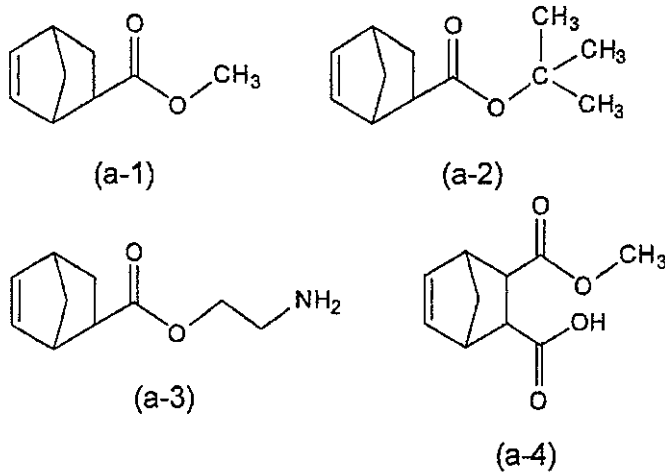
[0062] [a] 치환기-C(=O)-O-알킬을 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0063] a-1 : 5-노르보넨-2-카르복실산메틸,

[0064] a-2 : 5-노르보넨-2-카르복실산 t-부틸,

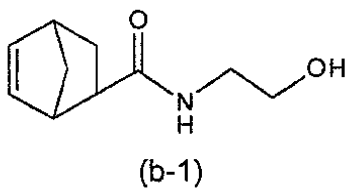
[0065] a-3 : 5-노르보넨-2-카르복실산(2-아미노에틸),

[0066] a-4 : 5-노르보넨-2,3-디카르복실산모노메틸.



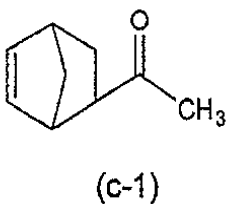
[0067] [b] 치환기-C(=O)-NH-알킬을 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0069] b-1 : 5-노르보넨-(N-2-히드록시에틸)-2-카르복사미드.



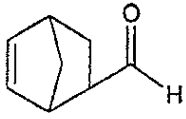
[0070] [c] 치환기-C(=O)-알킬을 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0072] c-1 : 5-아세틸-2-노르보넨.



[0074] [d] 치환기-C(=O)-H를 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0075] d-1 : 5-노르보넨-2-카르복시알데히드.



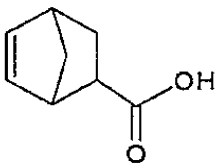
(d-1)

[0076]

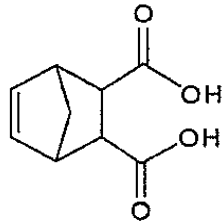
[0077] [e] 치환기-C(=O)-OH를 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0078] e-1 : 5-노르보넨-2-카르복실산,

[0079] e-2 : 5-노르보넨-2,3-디카르복실산.



(e-1)

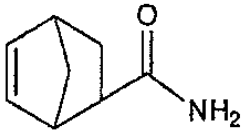


(e-2)

[0080]

[0081] [f] 치환기-C(=O)-NH₂를 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0082] f-1 : 5-노르보넨-2-카르복사미드.

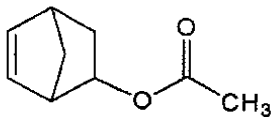


(f-1)

[0083]

[0084] [g] 치환기-O-C(=O)-알킬을 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0085] g-1 : 5-노르보넨-2-일 아세테이트.



(g-1)

[0086]

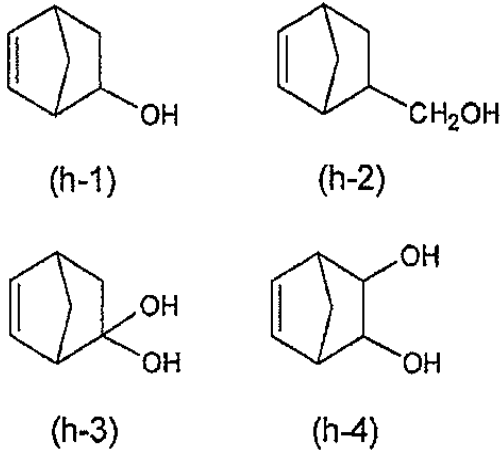
[0087] [h] 치환기-OH를 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0088] h-1 : 5-노르보넨-2-올,

[0089] h-2 : 5-노르보넨-2-메탄올,

[0090] h-3 : 5-노르보넨-2,2-디메탄올,

[0091] h-4 : 5-노르보넨-2,3-디메탄올(endo, endo체, 또는 exo, exo체 등).

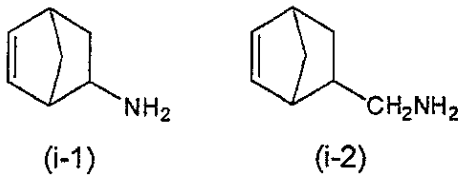


[0092]

[0093] [i] 치환기-NH₂를 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0094] i-1 : 5-아미노-2-노르보넨,

[0095] i-2 : 5-노르보넨-2-메틸아민.



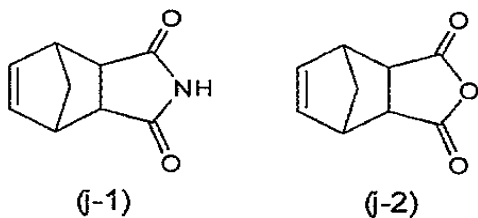
[0096]

[0097] 전술한 바와 같이, R¹ 및 R³이 H 원자이고, R² 및 R⁴가 상기 치환기일 때, R² 및 R⁴는 이들이 결합되어 있는 노르보넨 고리의 2개의 C 원자와 함께 고리 구조를 형성하고 있어도 좋다. 고리 구조로는, 환상 이미드 구조나 환상 산무수물 구조를 들 수 있다. 고리 구조를 형성하고 있는 치환기를 갖는 노르보넨계 화합물(I)의 예를, 그 화학식과 함께 이하에 나타낸다.

[0098] [j] 고리 구조를 형성하고 있는 치환기를 갖는 노르보넨계 화합물(I)

[0099] j-1 : 5-노르보넨-2,3-디카르복시이미드,

[0100] j-2 : 5-노르보넨-2,3-디카르복실산 무수물.



[0101]

[0102] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 노르보넨계 화합물(I)을 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다. 노르보넨계 화합물(I)을 2종 이상 함유하는 경우에는, 예컨대, 화학 조성은 서로 동일하지만, 어떤 치환기가 endo의 입체 배치인 화합물과, exo의 입체 배치인 화합물을 병용하는 경우도 포함된다. 그 중에서도, 편광 필름과 열가소성 수지 필름과의 접착 강도, 나아가서는 편광판의 내구성의 관점에서, -C(=O)-O-알킬, -C(=O)-NH-알킬, -알킬렌-NH₂, -OH, 및 -NH₂ 중 어느 1 이상(바람직하게는 어느 하나 또는 어느 2개)을 포함하는 치환기를 갖는 노르보넨계 화합물이 바람직하게 이용되고, 화합물 (a-1), (a-3), (b-1) 등이 보다 바람직하게 이용되며, 화합물 (a-

3), (b-1) 등이 특히 바람직하게 이용된다.

[0103] 편광 필름의 편면 또는 양면에 경화성 접착제 조성물의 경화물층인 접착제층을 통해 열가소성 수지 필름을 접합하여 이루어지는 편광판의 내구성의 관점에서, 노르보넨계 화합물(I)의 함유량은, 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물 및 노르보넨계 화합물(I)의 합계량 100 중량부에 대하여, 0.001 중량부 이상인 것이 바람직하고, 0.01 중량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.05 중량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 노르보넨계 화합물(I)의 함유량은, 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물 및 노르보넨계 화합물(I)의 합계량 100 중량부에 대하여, 통상 20 중량부 이하이고, 바람직하게는 10 중량부 이하이며, 보다 바람직하게는 6 중량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 5 중량부 이하이다.

[0104] (5) 첨가제

[0105] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 필요에 따라, 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제의 구체예는, 이온 트랩제, 산화방지제, 연쇄 이동제, 중합 촉진제, 증감제, 증감 보조제, 광 안정제, 점착 부여제, 열가소성 수지, 충전제, 유동 조정제, 가소제, 소포제, 레벨링제, 실란 커플링제, 색소, 대전방지제, 자외선흡수제, 광 또는 열 양이온 중합개시제를 포함한다. 광 또는 열 양이온 중합개시제는, 경화성 화합물로서 양이온 중합성 화합물을 병용하는 경우에 첨가된다. 이온 트랩제로는 분말형의 비스무트계, 안티몬계, 마그네슘계, 알루미늄계, 칼슘계, 티탄계 및 이들의 혼합계 등의 무기 화합물을 들 수 있고, 산화방지제로는 장애형 페놀계 산화방지제 등을 들 수 있다.

[0106] <편광판>

[0107] 상기 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 편광판을 구성하는 편광 필름과, 그 위에 적층되는 보호 필름과 같은 열가소성 수지 필름을 접착시키기 위한 접착제로서 적합하게 이용할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 편광판은, 편광 필름과, 그 적어도 한쪽 면에, 상기 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물로부터 형성되는 접착제층을 통해 적층되는 열가소성 수지 필름을 포함하는 것이다. 상기 접착제층은, 상기 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물이 경화하여 형성된 경화물의 층이다. 본 발명에 따른 편광판은, 편광 필름과 열가소성 수지 필름을 상기 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물을 이용하여 접착시키고 있기 때문에, 양호한 내구성(양 필름 사이의 접착 강도, 내열충격성)을 나타낸다.

[0108] (1) 편광판의 구성

[0109] 본 발명에 따른 편광판의 층구성의 예를 도 1 및 도 2에 나타낸다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 편광판은, 편광 필름(30)과, 그 한쪽 면에 제1 접착제층(15)을 통해 적층 접합되는 제1 열가소성 수지 필름(10)을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 편광판은, 편광 필름(30)과, 그 한쪽 면에 제1 접착제층(15)을 통해 적층 접합되는 제1 열가소성 수지 필름(10)과, 편광 필름(30)의 다른 쪽 면에 제2 접착제층(25)을 통해 적층 접합되는 제2 열가소성 수지 필름(20)을 포함하는 것이어도 좋다. 편광판이 제1 접착제층(15) 및 제2 접착제층(25)을 갖는 경우, 어느 한쪽이 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물로부터 형성되는 것이어도 좋고, 양 접착제층이 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물로부터 형성되는 것이어도 좋지만, 내구성의 관점에서, 바람직하게는 후자이다.

[0110] 도 1 및 도 2의 예에 한정되지 않고, 본 발명에 따른 편광판은, 상기 이외의 다른 층(또는 필름)을 포함할 수 있다. 다른 층의 구체예를 들면, 예컨대, 제1 열가소성 수지 필름(10), 제2 열가소성 수지 필름(20) 및/또는 편광 필름(30)의 외면에 적층되는 접착제층; 상기 접착제층의 외면에 적층되는 세퍼레이트 필름(「박리 필름」이라고도 함); 제1 열가소성 수지 필름(10), 제2 열가소성 수지 필름(20) 및/또는 편광 필름(30)의 외면에 적층되는 프로텍트 필름(「표면 보호 필름」이라고도 함); 제1 열가소성 수지 필름(10), 제2 열가소성 수지 필름(20) 및/또는 편광 필름(30)의 외면에 접착제층이나 접착제층을 통해 적층되는 광학 기능성 필름(또는 층) 등이다.

[0111] (2) 편광 필름

[0112] 편광 필름(30)은, 자연광으로부터 어느 한 방향의 직선 편광을 선택적으로 투과하는 기능을 갖는 필름이다. 예컨대, 폴리비닐알코올계 수지 필름에 이색성 색소로서의 요오드를 흡착·배향시킨 요오드계 편광 필름, 폴리비닐알코올계 수지 필름에 이색성 색소로서의 이색성 염료를 흡착·배향시킨 염료계 편광 필름, 및 리오토로픽 액정 상태의 이색성 염료를 코팅하고, 배향·고정화한 도포형 편광 필름 등을 들 수 있다. 이들 편광 필름은, 자연광으로부터 어느 한 방향의 직선 편광을 선택적으로 투과하고, 다른 한 방향의 직선 편광을 흡수하기 때문에 흡수형 편광 필름이라 부르고 있다. 편광 필름(30)은, 흡수형 편광 필름에 한정되지 않고, 자연광으로부터 어느 한 방향의 직선 편광을 선택적으로 투과하고, 다른 한 방향의 직선 편광을 반사하는 반사형 편광 필름, 또는 다

른 한 방향의 직선 편광을 산란하는 산란형 편광 필름이라도 상관없지만, 시인성이 우수하다는 점에서 흡수형 편광 필름이 바람직하다. 그 중에서도, 폴리비닐알코올계 수지로 구성되는 폴리비닐알코올계 편광 필름이 보다 바람직하고, 폴리비닐알코올계 수지 필름에 요오드나 이색성 염료 등의 이색성 색소를 흡착·배향시킨 폴리비닐알코올계 편광 필름이 더욱 바람직하며, 폴리비닐알코올계 수지 필름에 요오드를 흡착·배향시킨 폴리비닐알코올계 편광 필름이 특히 바람직하다.

- [0113] 폴리비닐알코올계 편광 필름을 구성하는 폴리비닐알코올계 수지로는, 폴리아세트산비닐계 수지를 비누화한 것을 이용할 수 있다. 폴리아세트산비닐계 수지로는, 아세트산비닐의 단독 중합체인 폴리아세트산비닐 외에, 아세트산비닐과 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다. 아세트산비닐에 공중합 가능한 다른 단량체의 예는, 불포화 카르복실산류, 올레핀류, 비닐에테르류, 불포화 술폰산류, 및 암모늄기를 갖는 (메트)아크릴아미드류 등을 포함한다.
- [0114] 폴리비닐알코올계 수지의 비누화도는 통상 85~100 mol% 정도이며, 98 mol% 이상이 바람직하다. 폴리비닐알코올계 수지는 변성되어 있어도 좋고, 예컨대, 알데히드류로 변성된 폴리비닐포르말 또는 폴리비닐아세탈 등을 이용할 수도 있다. 폴리비닐알코올계 수지의 평균 중합도는 통상 1000~10000 정도이며, 1500~5000 정도가 바람직하다. 폴리비닐알코올계 수지의 평균 중합도는, JIS K 6726에 준거하여 구할 수 있다.
- [0115] 이러한 폴리비닐알코올계 수지를 제막한 것이, 편광 필름(30)의 원반(原反) 필름으로서 이용된다. 폴리비닐알코올계 수지를 제막하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법이 채용된다. 폴리비닐알코올계 원반 필름의 두께는, 예컨대 150 μm 이하이고, 바람직하게는 100 μm 이하(예컨대 50 μm 이하)이다.
- [0116] 편광 필름(30)은, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 1축 연신하는 공정; 폴리비닐알코올계 수지 필름을 이색성 색소로 염색함으로써 이색성 색소를 흡착시키는 공정; 이색성 색소가 흡착된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 봉산 수용액으로 처리(가교 처리)하는 공정; 및 봉산 수용액에 의한 처리 후에 수세하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0117] 폴리비닐알코올계 수지 필름의 1축 연신은, 이색성 색소의 염색 전, 염색과 동시, 또는 염색 후에 행할 수 있다. 1축 연신을 염색 후에 행하는 경우, 이 1축 연신은, 봉산 처리 전 또는 봉산 처리 중에 행하여도 좋다. 또한, 이들 복수의 단계에서 1축 연신을 행하여도 좋다.
- [0118] 1축 연신에 있어서는, 주속(周速)이 상이한 롤 사이에서 1축으로 연신하여도 좋고, 열물을 이용하여 1축으로 연신하여도 좋다. 또한, 1축 연신은, 대기 중에서 연신을 행하는 건식 연신이어도 좋고, 용제나 물을 이용하여 폴리비닐알코올계 수지 필름을 팽윤시킨 상태에서 연신을 행하는 습식 연신이어도 좋다. 연신 배율은 통상, 3~8 배 정도이다.
- [0119] 폴리비닐알코올계 수지 필름을 이색성 색소로 염색하는 방법으로는, 예컨대, 상기 필름을 이색성 색소가 함유된 수용액에 침지하는 방법이 채용된다. 이색성 색소로는, 요오드나 이색성 유기 염료가 이용된다. 또한, 폴리비닐알코올계 수지 필름은, 염색 처리 전에 물에 대한 침지 처리를 행해 두는 것이 바람직하다.
- [0120] 요오드에 의한 염색 처리로는 통상, 요오드 및 요오드화칼륨을 함유하는 수용액에, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 침지하는 방법이 채용된다. 이 수용액에 있어서의 요오드의 함유량은, 물 100 중량부당 0.01~1 중량부 정도일 수 있다. 요오드화칼륨의 함유량은, 물 100 중량부당 0.5~20 중량부 정도일 수 있다. 또한, 이 수용액의 온도는, 20~40℃ 정도일 수 있다. 한편, 이색성 유기 염료에 의한 염색 처리로는 통상, 이색성 유기 염료를 함유하는 수용액에, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 침지하는 방법이 채용된다. 이색성 유기 염료를 함유하는 수용액은, 황산나트륨 등의 무기염을 염색 보조제로서 함유하고 있어도 좋다. 이 수용액에 있어서의 이색성 유기 염료의 함유량은, 물 100 중량부당 1×10^{-4} ~10 중량부 정도일 수 있다. 이 수용액의 온도는 20~80℃ 정도일 수 있다.
- [0121] 이색성 색소에 의한 염색 후의 봉산 처리로는 통상, 염색된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 봉산 함유 수용액에 침지하는 방법이 채용된다. 이색성 색소로서 요오드를 이용하는 경우, 이 봉산 함유 수용액은, 요오드화칼륨을 함유하는 것이 바람직하다. 봉산 함유 수용액에 있어서의 봉산의 양은, 물 100 중량부당 2~15 중량부 정도일 수 있다. 이 수용액에 있어서의 요오드화칼륨의 양은, 물 100 중량부당 0.1~20 중량부 정도일 수 있다. 이 수용액의 온도는, 50℃ 이상일 수 있으며, 예컨대 50~85℃이다.
- [0122] 봉산 처리 후의 폴리비닐알코올계 수지 필름은 통상, 수세 처리된다. 수세 처리는, 예컨대, 봉산 처리된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 물에 침지함으로써 행할 수 있다. 수세 처리에 있어서의 물의 온도는 통상 5~40℃ 정

도이다. 수세 후에 건조 처리를 행하여 편광 필름(30)을 얻을 수 있다. 건조 처리는, 열풍 건조기나 원적외선 히터를 이용하여 행할 수 있다. 이 편광 필름(30)의 편면 또는 양면에 보호 필름 등으로서의 열가소성 수지 필름을 경화성 접착제 조성물 등을 이용하여 접합함으로써, 편광판을 얻을 수 있다.

[0123] 또한, 편광 필름(30)의 제조 방법의 다른 예로서, 예컨대, 일본 특허 공개 제2000-338329호 공보나 일본 특허 공개 제2012-159778호 공보에 기재된 방법을 들 수 있다. 이 방법에서는, 기재 필름의 표면에 폴리비닐알코올계 수지를 함유하는 용액을 도포하여 수지층을 형성한 후, 기재 필름과 수지층으로 이루어진 적층 필름을 연신하고, 계속해서 염색 처리, 가교 처리 등을 행하여, 수지층으로부터 편광자층(편광 필름층)을 형성한다. 기재 필름과 편광자층으로 이루어진 이 편광성 적층 필름은, 편광자층면에 보호 필름 등으로서의 열가소성 수지 필름을 접합한 후, 기재 필름을 박리 제거하여, 도 1에 도시된 구성의 편광판으로 할 수 있다. 기재 필름의 박리에 의해 노출된 편광자층면에 열가소성 수지 필름을 더 접합하면, 도 2에 도시된 구성의 편광판이 된다.

[0124] 편광 필름(30)의 두께는, 40 μm 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 30 μm 이하(예컨대 20 μm 이하, 나아가서는 15 μm 이하, 더 나아가서는 10 μm 이하)이다. 일본 특허 공개 제2000-338329호 공보나 일본 특허 공개 제2012-159778호 공보에 기재된 방법에 따르면, 박막의 편광 필름(30)을 보다 용이하게 제조할 수 있어, 편광 필름(30)의 두께를, 예컨대 20 μm 이하, 나아가서는 15 μm 이하, 더 나아가서는 10 μm 이하로 하는 것이 보다 용이해진다. 편광 필름(30)의 두께는, 통상 2 μm 이상이다. 편광 필름(30)의 두께를 작게 하는 것은, 편광판, 나아가서는 화상 표시 장치의 박형화에 유리하다.

[0125] (3) 열가소성 수지 필름

[0126] 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)은 각각 투광성을 갖는(바람직하게는 광학적으로 투명한) 열가소성 수지, 예컨대, 쇄상 폴리올레핀계 수지(폴리프로필렌계 수지 등), 환상 폴리올레핀계 수지(노르보넨계 수지 등)와 같은 폴리올레핀계 수지; 트리아세틸셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스에스테르계 수지; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르계 수지; 폴리카보네이트계 수지; (메트)아크릴계 수지; 또는 이들의 혼합물, 공중합물 등으로 이루어진 필름일 수 있다. 그 중에서도, 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)은 각각 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지 및 셀룰로오스에스테르계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 수지로 구성되는 것이 바람직하다.

[0127] 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)은 각각 연신되어 있지 않은 필름, 또는 1축 혹은 2축 연신된 필름 중 어느 것이어도 좋다. 2축 연신은, 2개의 연신 방향으로 동시에 연신하는 동시 2축 연신이라도 좋고, 소정 방향으로 연신한 후에 다른 방향으로 연신하는 순차 2축 연신이라도 좋다. 제1 열가소성 수지 필름(10) 및/또는 제2 열가소성 수지 필름(20)은, 편광 필름(30)을 보호하는 역할을 수행하는 보호 필름이어도 좋고, 위상차 필름과 같은 광학 기능을 겸비한 보호 필름일 수도 있다. 위상차 필름은, 화상 표시 소자인 액정 셀에 의한 위상차의 보상 등을 목적으로 사용되는 광학 기능성 필름이다. 예컨대, 상기 열가소성 수지로 이루어진 필름을 연신(1축 연신 또는 2축 연신 등)하거나, 상기 열가소성 수지 필름 상에 액정층 등을 형성함으로써, 임의의 위상차값이 부여된 위상차 필름으로 할 수 있다.

[0128] 쇄상 폴리올레핀계 수지로는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지와 같은 쇄상 올레핀의 단독 중합체 외에, 2종 이상의 쇄상 올레핀으로 이루어진 공중합체를 들 수 있다.

[0129] 환상 폴리올레핀계 수지는, 노르보넨이나 테트라시클로도데센(별칭: 디메타노옥타히드로나프탈렌) 또는 이들 유도체를 대표예로 하는 환상 올레핀을 중합 단위로서 포함하는 수지의 총칭이다. 환상 폴리올레핀계 수지의 구체 예를 들면, 환상 올레핀의 개환 (공)중합체 및 그 수소 첨가물, 환상 올레핀의 부가 중합체, 환상 올레핀과 에틸렌, 프로필렌과 같은 쇄상 올레핀 또는 비닐기를 갖는 방향족 화합물과의 공중합체, 그리고 이들을 불포화 카르복실산이나 그 유도체로 변성한 변성 (공)중합체 등이다. 그 중에서도, 환상 올레핀으로서 노르보넨이나 다환 노르보넨계 단량체 등의 노르보넨계 단량체를 이용한 노르보넨계 수지가 바람직하게 이용된다.

[0130] 셀룰로오스에스테르계 수지는, 셀룰로오스에 있어서의 수산기의 적어도 일부가 아세트산에스테르화되어 있는 수지이며, 일부가 아세트산에스테르화되고, 일부가 다른 산으로 에스테르화되어 있는 혼합 에스테르여도 좋다. 셀룰로오스에스테르계 수지는, 바람직하게는 아세틸셀룰로오스계 수지이다. 아세틸셀룰로오스계 수지의 구체예로서, 트리아세틸셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 등을 들 수 있다.

[0131] 폴리에스테르계 수지는, 에스테르 결합을 갖는, 상기 셀룰로오스에스테르계 수지 이외의 수지이며, 다가 카르복

실산 또는 그 유도체와 다가 알코올과의 중축합체로 이루어진 것이 일반적이다. 폴리에스테르계 수지의 구체예는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌나프탈레이트, 폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트, 폴리시클로헥산디메틸나프탈레이트를 포함한다. 그 중에서도, 기계적 성질, 내용제성, 내스크래치성, 비용 등의 관점에서 폴리에틸렌테레프탈레이트가 바람직하게 이용된다. 폴리에틸렌테레프탈레이트란, 반복 단위의 80 몰% 이상이 에틸렌테레프탈레이트로 구성되는 수지를 의미하며, 다른 공중합 성분에서 유래되는 구성 단위를 포함하고 있어도 좋다.

[0132] 다른 공중합 성분으로는, 디카르복실산 성분이나 디올 성분을 들 수 있다. 디카르복실산 성분으로는, 이소프탈산, 4,4'-디카르복시디페닐, 4,4'-디카르복시벤조페논, 비스(4-카르복시페닐)에탄, 아디프산, 세바신산, 5-나트륨술포이소프탈산, 1,4-디카르복시시클로헥산 등을 들 수 있다. 디올 성분으로는, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 시클로헥산디올, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등을 들 수 있다. 디카르복실산 성분이나 디올 성분은, 필요에 따라 각각 2종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 또한, 상기 디카르복실산 성분이나 디올 성분과 함께 p-히드록시안식향산, p-β-히드록시에톡시안식향산과 같은 히드록시카르복실산을 병용하는 것도 가능하다. 다른 공중합 성분으로서, 아미드 결합, 우레탄 결합, 에테르 결합, 카르보네이트 결합 등을 갖는 디카르복실산 성분 및/또는 디올 성분이 소량 이용되어도 좋다.

[0133] 폴리카보네이트계 수지는, 탄산과 글리콜 또는 비스페놀로부터 형성되는 폴리에스테르이다. 그 중에서도, 분자쇄에 디페닐알칸을 갖는 방향족 폴리카보네이트는, 내열성, 내후성 및 내산성의 관점에서 바람직하게 사용된다. 폴리카보네이트로서, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(별칭 비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)이소부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄과 같은 비스페놀로부터 유도되는 폴리카보네이트가 예시된다.

[0134] (메트)아크릴계 수지는, 메타크릴산에스테르를 주된 단량체로 하는(50 중량% 이상 함유함) 중합체일 수 있고, 이것에 소량의 다른 공중합 성분이 공중합되어 있는 공중합체인 것이 바람직하다. (메트)아크릴계 수지는, 보다 바람직하게는 메타크릴산메틸과 아크릴산메틸과의 공중합체이며, 제3 일작용성 단량체를 더 공중합시켜도 좋다.

[0135] 제3 일작용성 단량체로는, 예컨대, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n-, i- 또는 t-부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산2-히드록시에틸과 같은 메타크릴산메틸 이외의 메타크릴산에스테르류; 아크릴산에틸, 아크릴산 n-, i- 또는 t-부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산2-히드록시에틸과 같은 아크릴산에스테르류; 2-(히드록시메틸)아크릴산메틸, 2-(1-히드록시에틸)아크릴산메틸, 2-(히드록시메틸)아크릴산에틸, 2-(히드록시메틸)아크릴산 n-, i- 또는 t-부틸과 같은 히드록시알킬아크릴산에스테르류; 메타크릴산, 아크릴산과 같은 불포화산류; 클로로스티렌, 브로모스티렌과 같은 할로젠화스티렌류; 비닐톨루엔, α-메틸스티렌과 같은 치환 스티렌류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴과 같은 불포화 니트릴류; 무수 말레산, 무수 시트라콘산과 같은 불포화 산무수물류; 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드와 같은 불포화 이미드류 등을 예를 들 수 있다. 제3 일작용성 단량체는, 1종만을 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0136] (메트)아크릴계 수지에는, 다작용성 단량체를 더 공중합시켜도 좋다. 다작용성 단량체로는, 예컨대, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라데카에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트와 같은 에틸렌글리콜 또는 그 올리고머의 양 말단 수산기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화한 것; 프로필렌글리콜 또는 그 올리고머의 양 말단 수산기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화한 것; 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥산디올디(메트)아크릴레이트, 부탄디올디(메트)아크릴레이트와 같은 2가 알코올의 수산기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화한 것; 비스페놀 A, 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드 부가물, 또는 이들의 할로젠 치환체의 양 말단 수산기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화한 것; 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨과 같은 다가 알코올을 (메트)아크릴산으로 에스테르화한 것, 그리고 이들 말단 수산기에 글리시딜(메트)아크릴레이트의 에폭시기를 개환 부가시킨 것; 호박산, 아디프산, 테레프탈산, 프탈산, 이들의 할로젠 치환체 등의 이염기산, 및 이들의 알킬렌옥사이드 부가물 등에 글리시딜(메트)아크릴레이트의 에폭시기를 개환 부가시킨 것; 아릴(메트)아크릴레이트; 디비닐벤젠과 같은 방향족 디비닐 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트가 바람직하게 이용된다.

[0137] (메트)아크릴계 수지는, 공중합체가 갖는 작용기 사이의 반응을 더 행하여, 변성된 것이어도 좋다. 그 반응으로

는, 예컨대, (메트)아크릴산메틸의 메틸에스테르기와 2-(히드록시메틸)아크릴산메틸의 수산기와의 고분자쇄내 탈메탄을 촉합 반응, (메트)아크릴산의 카르복실기와 2-(히드록시메틸)아크릴산메틸의 수산기와의 고분자쇄내 탈수 촉합 반응 등을 들 수 있다.

[0138] (메트)아크릴계 수지의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 80~160℃이다. 유리 전이 온도는, 메타크릴산에스테르계 단량체와 아크릴산에스테르계 단량체의 중합비, 각각의 에스테르기의 탄소쇄 길이 및 이들이 갖는 작용기의 종류, 그리고 단량체 전체에 대한 다작용성 단량체의 중합비의 조정에 의해 제어 가능하다.

[0139] 또한, (메트)아크릴계 수지의 유리 전이 온도를 높이기 위한 수단으로서, 고분자의 주쇄에 고리 구조를 도입하는 것도 유효하다. 고리 구조는, 환상 산무수물 구조, 환상 이미드 구조 및 락톤 구조 등의 복소환 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 무수 글루타르산 구조, 무수 호박산 구조 등의 환상 산무수물 구조, 글루타미드 구조, 호박이미드 구조 등의 환상 이미드 구조, 부티로락톤 및 발레로락톤 등의 락톤 고리 구조를 들 수 있다. 주쇄 중의 고리 구조의 함유량을 크게 할수록 (메트)아크릴계 수지의 유리 전이 온도를 높게 할 수 있다. 환상 산무수물 구조 및 환상 이미드 구조는, 무수 말레산 및 말레이미드 등의 환상 구조를 갖는 단량체를 공중합함으로써 도입하는 방법, 중합 후 탈수·탈메탄을 촉합 반응에 의해 환상 산무수물 구조를 도입하는 방법, 아미노 화합물을 반응시켜 환상 이미드 구조를 도입하는 방법 등에 의해 도입할 수 있다. 락톤 고리 구조를 갖는 수지(중합체)는, 고분자쇄에 히드록실기와 에스테르기를 갖는 중합체를 조제한 후, 얻어진 중합체에 있어서의 히드록실기와 에스테르기를, 가열에 의해, 필요에 따라 유기인 화합물과 같은 촉매의 존재 하에서 고리화 촉합시켜 락톤 고리 구조를 형성하는 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0140] (메트)아크릴계 수지는, 필요에 따라 첨가제를 함유하고 있어도 좋다. 첨가제로는, 예컨대, 윤활제, 블로킹 방지제, 열 안정제, 산화방지제, 대전방지제, 내광제, 내충격성 개량제, 계면활성제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 열가소성 수지 필름을 구성하는 열가소성 수지로서, (메트)아크릴계 수지 이외의 다른 열가소성 수지를 이용하는 경우에도 사용할 수 있다.

[0141] (메트)아크릴계 수지는, 필름에 대한 제막성이나 필름의 내충격성 등의 관점에서, 충격성 개량제인 아크릴계 고무 입자를 함유하고 있어도 좋다. 아크릴계 고무 입자란, 아크릴산에스테르를 주체로 하는 탄성 중합체를 필수 성분으로 하는 입자이며, 실질적으로 이 탄성 중합체만으로 이루어진 단층 구조의 것이나, 이 탄성 중합체를 하나의 층으로 하는 다층 구조의 것을 들 수 있다. 이 탄성 중합체의 예로서, 아크릴산알킬을 주성분으로 하고, 이것에 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 및 가교성 단량체를 공중합시킨 가교 탄성 공중합체를 들 수 있다. 탄성 중합체의 주성분이 되는 아크릴산알킬로는, 예컨대, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산 2-에틸헥실 등, 알킬기의 탄소수가 1~8 정도인 것을 들 수 있고, 탄소수 4 이상의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬이 바람직하게 이용된다. 이 아크릴산알킬에 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체로는, 분자 내에 중합성 탄소-탄소 이중결합을 1개 갖는 화합물을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 메타크릴산메틸과 같은 메타크릴산에스테르, 스티렌과 같은 방향족 비닐 화합물, 아크릴로니트릴과 같은 비닐시안 화합물 등을 들 수 있다. 가교성 단량체로는, 분자 내에 중합성 탄소-탄소 이중결합을 적어도 2개 갖는 가교성의 화합물을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부탄디올디(메트)아크릴레이트와 같은 다가 알코올의 (메트)아크릴레이트류, 알릴(메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산의 알케닐에스테르, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다.

[0142] 고무 입자를 포함하지 않는 (메트)아크릴계 수지로 이루어진 필름과, 고무 입자를 포함하는 (메트)아크릴계 수지로 이루어진 필름의 적층물을 보호 필름으로 할 수도 있다. 또한, (메트)아크릴 수지와는 상이한 수지로 이루어진 위상차 발현층의 편면 또는 양면에, (메트)아크릴계 수지층이 형성되고, 위상차가 발현된 것을 보호 필름으로 할 수도 있다.

[0143] 제1 열가소성 수지 필름(10) 및/또는 제2 열가소성 수지 필름(20)은, 자외선 흡수제를 함유하고 있어도 좋다. 편광판을 액정 표시 장치와 같은 화상 표시 장치에 적용하는 경우, 자외선 흡수제를 함유하는 보호 필름을 화상 표시 소자(예컨대 액정 셀)의 시인층에 배치함으로써, 화상 표시 소자의 자외선에 의한 열화를 억제할 수 있다. 자외선 흡수제로는, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물 등을 들 수 있다.

[0144] 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)은, 동일한 열가소성 수지로 구성되는 필름이어도 좋고, 서로 상이한 열가소성 수지로 구성되는 필름이어도 좋다. 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)은, 두께, 첨가제의 유무나 그 종류, 위상차 특성 등에 있어서 동일하여도 좋고, 상이하여도 좋다.

- [0145] 제1 열가소성 수지 필름(10) 및/또는 제2 열가소성 수지 필름(20)은, 그 외면(편광 필름(30)과는 반대측 표면)에 하드 코트층, 방편층, 반사방지층, 광확산층, 대전방지층, 방오층, 도전층과 같은 표면 처리층(코팅층)을 구비하고 있어도 좋다.
- [0146] 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)의 두께는 각각 통상 5~200 μm 이고, 바람직하게는 10~120 μm , 보다 바람직하게는 10~85 μm 이다. 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)의 두께를 작게 하는 것은, 편광판, 나아가서는 화상 표시 장치의 박형화에 유리하다.
- [0147] (4) 편광판의 제조
- [0148] 편광 필름(30)의 한쪽 면에 제1 접착제층(15)을 통해 제1 열가소성 수지 필름(10)을 적층 접착시킴으로써, 도 1에 도시된 구성의 편광판을 얻을 수 있고, 편광 필름(30)의 다른 쪽 면에 제2 접착제층(25)을 통해 제2 열가소성 수지 필름(20)을 더 적층 접착시킴으로써, 도 2에 도시된 구성의 편광판을 얻을 수 있다. 제1 열가소성 수지 필름(10) 및 제2 열가소성 수지 필름(20)(이하, 이들을 총칭하여 단순히 「열가소성 수지 필름」이라고도 함) 양쪽 모두를 갖는 편광판을 제조하는 경우, 이들 열가소성 수지 필름은, 단계적으로 한 면씩 적층 접착시켜도 좋고, 양면의 열가소성 수지 필름을 동시에 적층 접착시켜도 좋다.
- [0149] 도 1에 도시된 구성의 편광판에 있어서 제1 접착제층(15)은, 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물의 경화물층이다. 도 2에 도시된 구성의 편광판에 있어서 제1 접착제층(15) 및 제2 접착제층(25)은, 이들 중 적어도 어느 한쪽이 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물의 경화물층이지만, 내구성의 관점에서, 바람직하게는 양 접착제층이 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물의 경화물층이다. 또한, 내구성, 특히 내열충격성의 관점에서, 편광판이 갖는 접착제층(제1 접착제층(15) 및 제2 접착제층(25)을 갖는 경우에는, 적어도 어느 한쪽이며, 바람직하게는 양 접착제층)의 80℃에 있어서의 저장 탄성률은, 800 MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0150] 편광 필름(30)과 열가소성 수지 필름의 접착은, 구체적으로는, 편광 필름(30)의 접합면 및/또는 열가소성 수지 필름의 접합면에 접착제 조성물을 도공하고, 접착제 조성물의 도공층을 통해 양쪽의 필름을 겹쳐, 예컨대 접합롤 등을 이용하여 상하에서 눌러 접합한 후, 활성 에너지선을 조사하여 경화시키거나(활성 에너지선 경화성 접착제 조성물의 경우), 또는 가열하여 경화시킴으로써(열경화성 접착제 조성물의 경우) 행할 수 있다. 활성 에너지선 경화성 접착제 조성물을 이용하는 경우에 있어서도, 활성 에너지선의 조사와 동시에, 또는 활성 에너지선의 조사 후에, 가열 처리를 행하여도 좋다. 접착제 조성물의 도공층을 형성하기 전에, 편광 필름(30) 및 열가소성 수지 필름의 접합면의 한쪽 또는 양쪽에 대하여, 비누화 처리, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 화염 처리, 프라이머 처리, 앵커 코팅 처리와 같은 용이한 접착 처리를 행하여도 좋다.
- [0151] 접착제 조성물의 도공층의 형성에는, 예컨대, 닥터 블레이드, 와이어 바, 다이 코터, 콤팩트 코터, 그라비아 코터 등의 여러 가지 도공 방식을 이용할 수 있다. 또한, 편광 필름(30) 및 열가소성 수지 필름을 양쪽 접합면이 내측이 되도록 연속적으로 공급하면서, 그 사이에 접착제 조성물을 유연시키는 방식을 채용할 수도 있다.
- [0152] 도공성의 관점에서, 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은, 그 점도가 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 25℃에 있어서의 점도가, 바람직하게는 1000 mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 500 mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 100 mPa·s 이하이다. 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은 무용제형일 수 있지만, 채용하는 도공 방식에 적합한 점도로 조정하기 위해서 유기 용제를 함유시켜도 좋다.
- [0153] 또한, 접착제 조성물의 도공층을 형성하는 공정, 또는 편광 필름(30)과 열가소성 수지 필름을 겹쳐 접합하는 공정에 있어서, 열가소성 수지 필름 및 접착제 조성물의 적어도 한쪽을 가열하여도 좋다. 이에 따라, 편광 필름(30)과 열가소성 수지 필름과의 밀착성, 특히 열가소성 수지 필름과 접착제층과의 밀착성이 향상된다. 가열의 구체적인 양태로는, 열가소성 수지 필름의 가열, 접착제 조성물의 가열, 편광 필름(30)과 열가소성 수지 필름이 미경화의 접착제층을 통해 적층된 적층체의 가열 등이 있다. 열가소성 수지 필름이나 적층체를 가열하는 방법으로는, 예컨대, 장척(長尺)의 열가소성 수지 필름이나 적층체를 순차적으로, 적외선 히터 등의 복사열을 발생하는 장치를 통과시키는 방법, 장척의 열가소성 수지 필름이나 적층체에, 송풍기 등을 이용하여 가열한 가스를 분사하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 접착제 조성물을 가열하는 방법으로는, 예컨대, 미리 저장조 내에서 접착제 조성물을 가열, 보온해 두고, 가열된 접착제 조성물을 도공 장치에 공급하는 방법을 들 수 있다. 열가소성 수지 필름, 접착제 조성물 또는 적층체를 가열하는 온도는, 30~80℃인 것이 바람직하고, 40~60℃인 것이 보다 바람직하다. 가열 온도가 80℃를 초과하면, 열가소성 수지 필름, 접착제 조성물 또는 적층체가 열에 의해 열화될 우려가 있다. 또한, 가열 온도가 30℃ 미만이면, 열가소성 수지 필름과 편광 필름(30)과의 밀착성의 향상 효과가 불충분해지는 경향이 있다.

- [0154] 활성 에너지선의 광원은, 예컨대, 자외선, 전자선, X선 등을 발생하는 것이면 좋다. 활성 에너지선은, 바람직하게는 자외선이다. 자외선 광원으로는, 파장 400 nm 이하에 발광 분포를 갖는 광원이 바람직하고, 예컨대, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 화학 램프, 블랙 라이트 램프, 마이크로파 여기 수은등, 메탈 할라이드 램프 등을 들 수 있다.
- [0155] 접착제층에 대한 활성 에너지선 조사 강도는, 접착제 조성물마다 결정되지만, 광중합개시제의 활성화에 유효한 파장 영역의 광조사 강도가 0.1~1000 mW/cm²가 되도록 하는 것이 바람직하다. 광조사 강도가 지나치게 작으면, 반응 시간이 너무 길어지고, 한편 그 광조사 강도가 지나치게 크면, 램프로부터 복사되는 열 및 접착제 조성물의 중합시의 발열에 의해, 접착제층의 황변이나 편광 필름(30)의 열화, 또는 열가소성 수지 필름의 표면 불량을 일으킬 가능성이 있다. 또한, 접착제층에 대한 광조사 시간도, 접착제 조성물마다 제어되지만, 광조사 강도와 광조사 시간의 곱으로 표시되는 적산 광량이 10~5000 mJ/cm²가 되도록 설정되는 것이 바람직하다. 적산 광량이 지나치게 작으면, 광중합개시제 유래의 활성종의 발생이 충분하지 않아 얻어지는 접착제층의 경화가 불충분해질 가능성이 있고, 한편 그 적산 광량이 지나치게 크면, 광조사 시간이 매우 길어져서 생산성 향상에는 불리해지기 쉽다.
- [0156] 도 2에 도시된 구성의 편광판을 제조하는 경우에 있어서, 열가소성 수지 필름을 접착제 조성물의 도공층을 통해 편광 필름(30)에 적층하는 타이밍과 도공층을 경화시키는 타이밍은 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 한쪽의 열가소성 수지 필름을 적층한 후, 계속해서 도공층을 경화시키고, 그 후, 다른 쪽의 열가소성 수지 필름을 적층하여, 도공층을 경화시킬 수 있다. 혹은, 순차적으로 또는 동시에 양쪽의 열가소성 수지 필름을 적층한 후, 양면의 도공층을 동시에 경화시켜도 좋다. 또한, 활성 에너지선의 조사는 어느 쪽의 열가소성 수지 필름층에서 행하여도 좋다. 예컨대, 한쪽의 열가소성 수지 필름이 자외선 흡수제를 함유하고, 다른 쪽의 열가소성 수지 필름이 자외선 흡수제를 함유하지 않는 경우에는, 자외선 흡수제를 함유하지 않는 열가소성 수지 필름층에서 활성 에너지선을 조사하는 것이 바람직하다. 이와 같이 조사함으로써, 조사되는 활성 에너지선을 유효하게 이용하여, 경화 속도를 높일 수 있다.
- [0157] 활성 에너지선은, 편광 필름(30)과 열가소성 수지 필름이 미경화의 접착제층을 통해 적층된 적층체에 장력을 걸어, 롤에 안기면서 조사하여도 좋다. 또한, 접착제 조성물의 반응성을 높이기 위해서, 활성 에너지선 조사와 동시에, 또는 활성 에너지선 조사 후에 편광판을 가열하여도 좋다. 가열 온도는 특별히 제한은 없지만, 통상은 열가소성 수지 필름의 유리 전이 온도 이하이다.
- [0158] 경화 후의 제1 및 제2 접착제층(15, 25)의 두께는, 통상 20 μm 이하, 바람직하게는 10 μm 이하, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하, 특히 바람직하게는 3 μm 이하이다. 제1 및 제2 접착제층(15, 25)의 두께가 과도하게 크면, 접착제 조성물의 반응률이 저하되고, 편광판의 내습열성이 악화되는 경향이 있다. 제1 및 제2 접착제층(15, 25)의 두께는, 통상 0.01 μm 이상이며, 바람직하게는 0.1 μm 이상이다. 제1 접착제층(15)과 제2 접착제층(25)은 두께가 동일하여도 좋고, 상이하여도 좋다.
- [0159] (5) 편광판의 기타 구성 요소
- [0160] (5-1) 광학 기능성 필름
- [0161] 편광판은, 원하는 광학 기능을 부여하기 위한, 편광 필름(30) 이외의 다른 광학 기능성 필름을 구비할 수 있고, 그 적합한 일례는 위상차 필름이다. 전술한 바와 같이, 제1 열가소성 수지 필름(10) 및/또는 제2 열가소성 수지 필름(20)이 위상차 필름을 겸할 수도 있지만, 열가소성 수지 필름과는 별도로 위상차 필름을 적층할 수도 있다. 후자의 경우, 위상차 필름은, 접착제층이나 접착제층을 통해 제1 열가소성 수지 필름(10) 및/또는 제2 열가소성 수지 필름(20)의 외면에 적층할 수 있다. 또한, 열가소성 수지 필름 대신에 위상차 필름을 적층할 수도 있다. 그 구체예를 들면, 예컨대 도 1에 도시된 편광 필름(30)의 한쪽 면에 제1 열가소성 수지 필름(10)이 접합된 편면 보호 편광판에 있어서의 편광 필름(30)의 다른 쪽 면에, 위상차 필름을 접합한 구성이다. 이 경우, 위상차 필름은, 접착제층 또는 접착제층을 통해 편광 필름(30)의 표면에 적층할 수 있다.
- [0162] 위상차 필름의 구체예는, 투광성을 갖는 열가소성 수지의 연신 필름으로 구성되는 복굴절성 필름, 디스코틱 액정 또는 네마틱 액정이 배향 고정된 필름, 기재 필름 상에 상기한 액정층이 형성된 것을 포함한다. 기재 필름은 통상, 열가소성 수지로 이루어진 필름이며, 열가소성 수지로는 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스에스테르계 수지가 바람직하게 이용된다.
- [0163] 복굴절성 필름을 형성하는 열가소성 수지로는, 제1 및 제2 열가소성 수지 필름(10, 20)에 대해서 기술한 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 셀룰로오스에스테르계 수지를 사용하는 경우를 예로 들면, 셀룰로오스에스테르계 수지

에 위상차 조정 기능을 갖는 화합물을 함유시킨 것으로부터 필름을 형성하는 방법, 셀룰로오스에스테르계 수지 필름의 표면에 위상차 조정 기능을 갖는 화합물을 도포하는 방법, 셀룰로오스에스테르계 수지를 1축 또는 2축으로 연신하는 방법에 의해 복굴절성 필름을 얻을 수 있다. 복굴절성 필름을 형성하는 열가소성 수지로서, 폴리비닐알코올계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리아릴레이트계 수지, 폴리아미드계 수지와 같은 다른 열가소성 수지를 이용할 수도 있다.

[0164] 위상차 필름은, 광대역화 등, 광학 특성의 제어를 목적으로, 2장 이상을 조합하여 사용하여도 좋다. 또한, 광학 이방성을 갖는 필름에 한정되지 않고, 위상차 필름으로서 실질적으로 광학적으로 등방인 제로 리타레이션 필름을 사용할 수도 있다. 제로 리타레이션 필름이란, 면내 위상차값 R_e 및 두께 방향 위상차값 R_{th} 가 모두 $-15 \sim 15$ nm인 필름을 말한다. 여기서 말하는 면내 위상차값 R_e 및 두께 방향 위상차값 R_{th} 는, 파장 590 nm에 있어서의 값이다.

[0165] 면내 위상차값 R_e 및 두께 방향 위상차값 R_{th} 는, 각각 하기 식으로 정의된다. 식에서, n_x 는 필름면 내의 지상축 방향(x축 방향)의 굴절률이고, n_y 는 필름면 내의 진상축 방향(면내에서 x축에 직교하는 y축 방향)의 굴절률이며, n_z 는 필름 두께 방향(필름 면에 수직인 z축 방향)의 굴절률이고, d는 필름의 두께이다.

[0166] $R_e = (n_x - n_y) \times d$

[0167] $R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$

[0168] 제로 리타레이션 필름에는 제1 및 제2 열가소성 수지 필름(10, 20)이나 복굴절성 필름에 대해서 기술한 열가소성 수지를 사용할 수 있고, 예컨대, 셀룰로오스에스테르계 수지, 쇄상 폴리올레핀계 수지 및 환상 폴리올레핀계 수지와 같은 폴리올레핀계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르계 수지로 이루어진 열가소성 수지 필름을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 위상차값의 제어가 용이하고, 입수도 용이하기 때문에, 셀룰로오스에스테르계 수지, 폴리올레핀계 수지가 바람직하게 이용된다.

[0169] 편광관에 포함될 수 있는 다른 광학 기능성 필름(광학부재)의 예는, 집광관, 휘도 향상 필름, 반사층(반사 필름), 반투과 반사층(반투과 반사 필름), 광확산층(광확산 필름) 등이다. 이들은 일반적으로, 편광관이 액정 셀의 배면층(백라이트층)에 배치되는 편광관인 경우에 형성된다.

[0170] 집광관은, 광로 제어 등을 목적으로 이용되는 것으로, 프리즘 어레이 시트나 렌즈 어레이 시트, 도트 부설 시트 등일 수 있다.

[0171] 휘도 향상 필름은, 편광관을 적용한 액정 표시 장치에 있어서의 휘도를 향상시킬 목적으로 사용된다. 구체적으로는, 굴절률의 이방성이 서로 상이한 박막 필름을 복수 장 적층하여 반사율에 이방성이 생기도록 설계된 반사형 편광 분리 시트, 콜레스테릭 액정 폴리머의 배향 필름이나 그 배향 액정층을 기재 필름 상에 지지한 원편광 분리 시트 등을 들 수 있다.

[0172] 반사층, 반투과 반사층, 광확산층은, 편광관을 반사형, 반투과형, 확산형의 광학 부재로 하기 위해서 각각 형성된다. 반사형의 편광관은, 시인층으로부터의 입사광을 반사시켜 표시하는 타입의 액정 표시 장치에 이용되고, 백라이트 등의 광원을 생략할 수 있기 때문에, 액정 표시 장치를 박형화하기 쉽다. 반투과형의 편광관은, 명소에서는 반사형으로서, 암소에서는 백라이트로부터의 광으로 표시하는 타입의 액정 표시 장치에 이용된다. 또한, 확산형의 편광관은, 광확산성을 부여하여 무아레(moire) 무늬 등의 표시 불량을 억제한 액정 표시 장치에 이용된다. 반사층, 반투과 반사층 및 광확산층은, 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0173] (5-2) 점착제층

[0174] 본 발명에 따른 편광관은, 이것을 액정 셀 등의 화상 표시 소자, 또는 다른 광학 부재에 접합하기 위한 점착제층을 포함할 수 있다. 점착제층은, 도 1에 도시된 구성의 편광관에 있어서는 편광 필름(30)의 외면, 도 2에 도시된 구성의 편광관에 있어서는 제1 열가소성 수지 필름(10) 또는 제2 열가소성 수지 필름(20)의 외면에 적층할 수 있다.

[0175] 점착제층에 이용되는 점착제로는, (메트)아크릴계 수지나, 실리콘계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리에테르계 수지 등을 베이스 폴리머로 하는 것을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 투명성, 점착력, 신뢰성, 내후성, 내열성, 리워크성 등의 관점에서, (메트)아크릴계 점착제가 바람직하게 이용된다. (메트)아크릴계 점착제에는, 메틸기나 에틸기나 n-, i- 또는 t-부틸기 등의 탄소수가 20 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산

알킬에스테르와, (메트)아크릴산이나 (메트)아크릴산히드록시에틸 등의 작용기 함유 (메트)아크릴계 모노머를, 유리 전이 온도가 바람직하게는 25℃ 이하, 보다 바람직하게는 0℃ 이하가 되도록 배합한, 중량 평균 분자량이 10만 이상인 (메트)아크릴계 수지가 베이스 폴리머로서 유용하다.

[0176] 편광판에 대한 점착제층의 형성은, 예컨대, 툴루엔이나 아세트산에틸 등의 유기 용매에 점착제 조성물을 용해 또는 분산시켜 10~40 중량%의 용액을 조제하고, 이것을 편광판의 대상면에 직접 도공하여 점착제층을 형성하는 방식이나, 이형 처리가 행해진 세퍼레이트 필름 상에 점착제층을 시트형으로 형성해 두고, 그것을 편광판의 대상면으로 이착(移着)하는 방식 등에 의해 행할 수 있다. 점착제층의 두께는, 그 점착력 등에 따라 결정되지만, 1~50 μm 정도의 범위가 적당하며, 바람직하게는 2~40 μm이다.

[0177] 편광판은, 상기한 세퍼레이트 필름을 포함할 수 있다. 세퍼레이트 필름은, 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌 등의 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지 등으로 이루어진 필름일 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 연신 필름이 바람직하다.

[0178] 점착제층에는, 필요에 따라, 유리 섬유, 유리 비드, 수지 비드, 금속 분말이나 다른 무기 분말로 이루어진 충전제, 안료, 착색제, 산화방지제, 자외선흡수제, 대전방지제 등이 배합되어 있어도 좋다.

[0179] 대전방지제로는, 예컨대, 이온성 화합물, 도전성 미립자, 도전성 고분자 등을 들 수 있지만, 이온성 화합물이 바람직하게 이용된다. 이온성 화합물을 구성하는 양이온 성분은 무기 양이온이라도 좋고 유기 양이온이라도 좋다. 유기 양이온으로는, 피리디늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 암모늄 양이온, 술포늄 양이온, 포스포늄 양이온, 피페리디늄 양이온, 피리디늄 양이온 등을 들 수 있고, 무기 양이온으로는 리튬 이온, 칼륨 이온 등을 들 수 있다. 한편, 이온성 화합물을 구성하는 음이온 성분으로는, 무기 음이온이라도 좋고 유기 음이온이라도 좋지만, 대전방지 성능이 우수한 이온성 화합물을 부여하기 때문에, 불소 원자를 포함하는 음이온 성분이 바람직하다. 불소 원자를 포함하는 음이온 성분으로는, 헥사플루오로포스페이트 음이온[(PF₆)⁻], 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온[(CF₃SO₂)₂N⁻] 음이온, 비스(플루오로술포닐)이미드 음이온[(FSO₂)₂N⁻] 음이온 등을 들 수 있다.

[0180] (5-3) 프로텍트 필름

[0181] 본 발명에 따른 편광판은, 그 표면(전형적으로는 열가소성 수지 필름 표면)을 임시 부착 보호하기 위한 프로텍트 필름을 포함할 수 있다. 프로텍트 필름은, 예컨대 화상 표시 소자나 다른 광학 부재에 편광판이 접합된 후, 그것이 갖는 점착제층마다 박리 제거된다.

[0182] 프로텍트 필름은, 기재 필름과 그 위에 적층되는 점착제층으로 구성된다. 점착제층에 대해서는 전술한 기술이 인용된다. 기재 필름을 구성하는 수지는, 예컨대, 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌과 같은 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트와 같은 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지 등의 열가소성 수지일 수 있다. 바람직하게는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지이다.

[0183] 실시예

[0184] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 예에 의해 한정되는 것은 아니다. 예에서, 함유량 내지 사용량을 나타내는 % 및 부는, 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[0185] (제조예 1: 보호 필름의 제작)

[0186] 펠릿형의 하기 수지 [A]와 펠릿형의 하기 수지 [B]를, 75:25의 중량비로 압출기에 투입하여 (메트)아크릴계 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물을 가열에 의해 용융 혼련하여 액상의 용융 혼련물을 얻었다. 얻어진 용융 혼련물을 T 다이로부터 필름형으로 연속적으로 압출하면서, 냉각 물을 이용하여 고화시킴으로써, 두께 120 μm의 장척의 (메트)아크릴계 수지 필름을 제작하였다.

[0187] [A] 아케마(ARKEMA)사 제조의 메타크릴산메틸계 수지인 「알투글라스(ALTUGLAS) HT121」(유리 전이 온도 Tg: 124℃, 중량 평균 분자량 Mw: 78200, 수 평균 분자량 Mn: 41200, 분자량 분산 Mw/Mn: 1.9),

[0188] [B] 메타크릴산메틸계 수지(유리 전이 온도 Tg: 110℃, 중량 평균 분자량 Mw: 162000, 수 평균 분자량 Mn: 84500, 분자량 분산 Mw/Mn: 1.9).

- [0189] 얻어진 (메트)아크릴계 수지 필름에 세로 연신 처리를 행한 후, 가로 연신 처리(순차 2축 연신 처리)를 행하여, 두께 40 μm 의 연신된 보호 필름을 얻었다. 또한, 연신 온도는, 세로 연신 및 가로 연신 모두 (메트)아크릴계 수지 필름의 유리 전이 온도+10 $^{\circ}\text{C}$ 로 하고, 세로 연신 및 가로 연신의 연신 배율은 각각 (메트)아크릴계 수지 필름의 2.2배, 2.0배로 하였다.
- [0190] <실시예 1~3, 비교예 1>
- [0191] (1) 경화성 접착제 조성물의 조제
- [0192] 표 1에 나타내는 성분의 각각을 표 1에 나타내는 중량부로 혼합하여, 경화성 접착제 조성물을 조제하였다. 표 1에 나타내는 성분의 상세한 내용은 하기와 같다. 표 1에 기재된 「라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물」이란, 하기에 기재된 「DMAA」, 「DCPA」, 「A-DPH」 및 「UV3700B」의 혼합물이며, 그 혼합비는 중량비로 DMAA/DCPA/A-DPH/UV3700B=65/14/1/20이다.
- [0193] DMAA : N,N-디메틸아크릴아미드(KJ 케미컬(주)로부터 입수),
- [0194] CPA : 디시클로펜타닐아크릴레이트(히타치카세이고교(주)로부터 입수),
- [0195] A-DPH : 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(신나카무라카가쿠고교(주)로부터 입수),
- [0196] UV3700B : 이작용성의 우레탄아크릴레이트(닛폰고세이카가쿠고교(주)로부터 입수),
- [0197] 광라디칼 중합개시제 : 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(BASF 재팬(주)으로부터 입수한 「DAROCUR 1173」),
- [0198] 노르보넨계 화합물(I) : 5-노르보넨-2-카르복실산메틸(도쿄카세이고교(주)로부터 입수).
- [0199] (2) 경화성 접착제 조성물의 경화물의 80 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률의 측정 두께 50 μm 의 환상 폴리올레핀계 수지 필름의 편면에, 도공기[바 코터, 다이이치리카(주) 제조]를 이용하여, 경화성 접착제 조성물을 경화 후의 막 두께가 약 30 μm 가 되도록 도공하고, 그 위에 두께 50 μm 의 환상 폴리올레핀계 수지 필름을 더 적층시켰다. 다음에, 한쪽의 환상 폴리올레핀계 수지 필름측으로부터, 퓨전 UV 시스템사 제조의 「D 벌브」에 의해 자외선을 적산 광량이 3000 mJ/cm^2 가 되도록 조사하여, 경화성 접착제 조성물을 경화시키고, 경화성 접착제 조성물이 필름 형상으로 경화하여 형성된 경화 필름의 양면에 환상 폴리올레핀계 수지 필름이 적층된 구성의 적층 필름을 얻었다. 이 적층 필름을 5 mm \times 30 mm의 크기로 재단하고, 환상 폴리올레핀계 수지 필름을 박리하여 경화성 접착제 조성물의 경화 필름을 얻었다. 얻어진 경화 필름을 그 장변이 인장 방향이 되도록, 아이티케이소쿠세이고(주) 제조의 동적 점탄성 측정 장치 「DVA-220」을 이용하여 손잡이의 간격 2 cm로 파지하고, 인장과 수축의 주파수를 10 Hz, 승온 속도를 3 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 설정하여, 온도 80 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률을 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 온도 80 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률의 값은 높은 쪽이 좋고, 높을수록 냉열충격 시험시에 편광 필름의 균열을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0200] (3) 편광판의 제작
- [0201] 제조예 1에서 제작한 보호 필름의 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 그 코로나 방전 처리면에, 상기 (1)에서 조제한 경화성 접착제 조성물을 바 코터를 이용하여 경화 후의 막 두께가 약 2.5 μm 가 되도록 도공하였다. 그 도공면에, 두께 25 μm 의 폴리비닐알코올-요오드계 편광 필름을 접합하였다. 계속해서, 환상 폴리올레핀계 수지로 이루어진 두께 50 μm 의 위상차 필름[상품명 「ZEONOR」, 닛폰제온(주) 제조]의 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 그 코로나 방전 처리면에, 상기 (1)에서 조제한 경화성 접착제 조성물(상기 보호 필름 접합용 접착제와 같은 것)을 경화 후의 막 두께가 약 2.5 μm 가 되도록 바 코터를 이용하여 도공하였다. 그 도공면에, 위에서 얻어진 보호 필름이 부착된 편광 필름을 그 편광 필름측에서 접합하여 적층체를 얻었다. 이 적층체에 있어서의 보호 필름측으로부터, 벨트 컨베이어를 구비한 자외선 조사 장치[램프는 퓨전 UV 시스템사 제조의 「D 벌브」 사용]를 이용하여 적산 광량이 250 mJ/cm^2 (UVB)가 되도록 자외선을 조사하고, 경화성 접착제 조성물을 경화시켜, 편광판을 제작하였다.
- [0202] (4) 박리력(밀착력)의 평가
- [0203] 얻어진 편광판에 있어서의 (메트)아크릴계 수지로 이루어진 보호 필름 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 계속해서 그 코로나 방전 처리면에 (메트)아크릴계 접착제 시트를 접합하여 접착체층을 구비한 편광판으로 하였다. 얻어진 접착체층을 구비한 편광판으로부터, 폭 25 mm, 길이 약 200 mm의 시험편을 재단하고, 그 접착체층면을 소다 유리에 접합하였다. 계속해서, 편광 필름과 보호 필름 사이에 커터 날을 넣어, 길이 방향으로 끝으로부터

30 mm 박리하고, 그 박리 부분을 만능 인장 시험기[(주)시마즈세이사쿠쇼 제조의 「AG-1」]의 그립부로 잡았다. 이 상태의 시험편을, 온도 23℃ 및 상대습도 55%의 분위기 중에서, JIS K 6854-2: 1999 「접착제-박리 접착 강도 시험 방법-제2부: 180도 박리」에 준하여, 그립 이동 속도 300 mm/분으로 180도 박리 시험을 행하고, 그립부의 30 mm를 제외한 170 mm의 길이에 걸친 평균 박리력을 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

| [0204] | | 실시에 | | | 비교예 |
|---|----------------------|-------|-------|-------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 |
| 경화성 접착제 조성물의 조성 | 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물 | 99.50 | 98.96 | 95.01 | 100 |
| | 노르보넨계 화합물(I) | 0.50 | 1.04 | 4.99 | 0 |
| | 광라디칼 중합개시제 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 80℃에서의 저장 탄성률(MPa) | | 837 | 882 | 879 | 781 |
| 평균 박리력(N/25 mm) [(메트)아크릴 수지 필름 - 편광 필름 사이] | | 1.31 | 1.36 | 1.50 | 1.28 |

[0206] <실시에 4~13, 비교예 2>

[0207] (5) 경화성 접착제 조성물의 조제

[0208] 표 2 또는 표 3에 나타내는 성분의 각각을 표 2 또는 표 3에 나타내는 중량부로 혼합하여, 경화성 접착제 조성물을 조제하였다. 표 2 및 표 3에 나타내는 성분의 상세한 내용은 하기와 같다. 표 2에 기재된 「라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물(I)」이란, 하기에 기재된 「DMAA」, 「DCPA」, 「A-DPH」 및 「UV3700B」의 혼합물이며, 그 혼합비는 중량비로 DMAA/DCPA/A-DPH/UV3700B=65/14/1/20이고, 표 3에 기재된 「라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물(II)」이란, 하기에 기재된 「HEAA」이다.

[0209] DMAA : N,N-디메틸아크릴아미드(KJ 케미컬(주)로부터 입수),

[0210] DCPA : 디시클로펜타닐아크릴레이트(히타치카세이고교(주)로부터 입수),

[0211] A-DPH : 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(신나카무라카가쿠고교(주)로부터 입수),

[0212] UV3700B : 이작용성의 우레탄아크릴레이트(닛폰고세이카가쿠고교(주)로부터 입수),

[0213] HEAA : N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드(KJ 케미컬(주)로부터 입수),

[0214] 광라디칼 중합개시제 : 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(BASF 재팬(주)으로부터 입수한 「DAROCUR1173」),

[0215] 노르보넨계 화합물(I) : 5-노르보넨-2-카르복실산메틸(도쿄카세이고교(주)로부터 입수),

[0216] 노르보넨계 화합물(II) : 5-노르보넨-(N-2-히드록시에틸)-2-카르복사미드(ENAMINE사로부터 입수),

[0217] 노르보넨계 화합물(III) : 5-노르보넨-2-메탄아민(이성체 혼합물)(도쿄카세이고교(주)로부터 입수).

[0218] (6) 경화성 접착제 조성물의 경화물의 80℃에 있어서의 저장 탄성률의 측정

[0219] 실시예 4~6에서 얻어진 경화성 접착제 조성물에 대해서, 상기 (1)과 동일하게 하여, 그 경화물의 80℃에 있어서의 저장 탄성률을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0220] (7) 편광판의 제작(실시에 4~6)

[0221] 제조예 1에서 제작한 보호 필름의 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 그 코로나 방전 처리면에, 상기 (5)에서 조제한 경화성 접착제 조성물을 바 코터를 이용하여 경화 후의 막 두께가 약 2.5 μm가 되도록 도공하였다. 그 도공면에, 두께 25 μm의 폴리비닐알코올-요오드계 편광 필름을 접합하였다. 계속해서, 환상 폴리올레핀계 수지로 이루어진 두께 50 μm의 위상차 필름[상품명 「ZEONOR」, 닛폰세온(주) 제조]의 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 그 코로나 방전 처리면에, 상기 (5)에서 조제한 경화성 접착제 조성물(상기 보호 필름 접합용 접착제와 같은 것)을 경화 후의 막 두께가 약 2.5 μm가 되도록 바 코터를 이용하여 도공하였다. 그 도공면에, 위에서 얻어진 보호 필름이 부착된 편광 필름을 그 편광 필름측에서 접합하여 적층체를 얻었다. 이 적층체에 있어서의 보호 필름측으로부터, 벨트 컨베이어를 구비한 자외선 조사 장치[램프는 퓨전 UV 시스템사 제조의 「D 벌브」 사용]를 이용하여 적산 광량이 250 mJ/cm²(UVB)가 되도록 자외선을 조사하고, 경화성 접착제 조성물을 경화시켜,

편광판을 제작하였다.

[0222] (8) 편광판의 제작(실시에 7~13, 비교예 2)

[0223] 환상 폴리올레핀계 수지로 이루어진 두께 50 μm의 위상차 필름[상품명 「ZEONOR」, 닛폰제온(주) 제조]의 표면에 코로나 처리를 행하고, 그 코로나 방전 처리면에, 상기 (5)에서 조제한 경화성 접착제 조성물을 바 코터를 이용하여 경화 후의 막 두께가 약 2.5 μm가 되도록 도공하였다. 그 도공면에, 두께 25 μm의 폴리비닐알코올-요오드계 편광 필름을 접합하였다. 계속해서, 셀룰로오스에스테르계 수지로 이루어진 두께 80 μm의 보호 필름[상품명 「코니카타크 KC8UX2MW」, 코니카미놀타오토(주) 제조]의 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 그 코로나 방전 처리면에, 상기 (5)에서 조제한 경화성 접착제 조성물(상기 위상차 필름 접합용 접착제와 같은 것)을 경화 후의 막 두께가 약 2.5 μm가 되도록 바 코터를 이용하여 도공하였다. 그 도공면에, 위에서 얻어진 위상차 필름이 부착된 편광 필름을 그 편광 필름측에서 접합하여 적층체를 얻었다. 이 적층체에 있어서의 위상차 필름측으로부터, 벨트 컨베이어를 구비한 자외선 조사 장치[랩프는 퓨전 UV 시스템사 제조의 「D 벌브」 사용]를 이용하여 적산 광량이 250 mJ/cm²(UVB)가 되도록 자외선을 조사하고, 경화성 접착제 조성물을 경화시켜, 편광판을 제작하였다.

[0224] (9) 박리력(밀착력)의 평가(실시에 4~6)

[0225] 얻어진 편광판에 있어서의 (메트)아크릴계 수지로 이루어진 보호 필름 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 계속해서 그 코로나 방전 처리면에 (메트)아크릴계 접착제 시트를 접합하여 접착체층을 구비한 편광판으로 하였다. 얻어진 접착체층을 구비한 편광판으로부터, 폭 25 mm, 길이 약 200 mm의 시험편을 재단하고, 그 접착체층면을 소다 유리에 접합하였다. 이 샘플을 온도 80℃ 상대습도 90%의 환경 하에서 24시간 동안 보관한 후, 온도 23℃ 상대습도 55%의 환경 하에서 밤새 보관하였다. 계속해서, 편광 필름과 보호 필름 사이에 커터 날을 넣어, 길이 방향으로 끝으로부터 30 mm 박리하고, 그 박리 부분을 만능 인장 시험기[(주)시마즈세이사쿠쇼 제조의 「AG-1」]의 그립부로 잡았다. 이 상태의 시험편을, 온도 23℃ 및 상대습도 55%의 분위기 중에서, JIS K 6854-2:1999 「접착제-박리 접착 강도 시험 방법-제2부: 180도 박리」에 준하여, 그립 이동 속도 300 mm/분으로 180도 박리 시험을 행하고, 그립부의 30 mm를 제외한 170 mm의 길이에 걸친 평균 박리력을 구하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 온도 80℃ 상대습도 90%의 환경 하에서 보관한 후의 박리력의 값은 높은 쪽이 좋고, 높을수록 습열 환경 하에서의 내구 시험시에, 편광 필름과 열가소성 수지 필름 사이의 들뜸이나 벗겨짐을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0226] (10) 박리력(밀착력)의 평가

[0227] (실시에 7~13, 비교예 2)

[0228] 얻어진 편광판에 있어서의 위상차 필름 표면에 코로나 방전 처리를 행하고, 계속해서 그 코로나 방전 처리면에 (메트)아크릴계 접착제 시트를 접합하여 접착체층을 구비한 편광판으로 하였다. 얻어진 접착체층을 구비한 편광판으로부터, 폭 25 mm, 길이 약 200 mm의 시험편을 재단하고, 그 접착체층면을 소다 유리에 접합하였다. 이 샘플을 온도 80℃ 상대습도 90%의 환경 하에서 24시간 동안 보관한 후, 온도 23℃ 상대습도 55%의 환경 하에서 밤새 보관하였다. 계속해서, 편광 필름과 위상차 필름 사이에 커터 날을 넣어, 길이 방향으로 끝으로부터 30 mm 박리하고, 그 박리 부분을 만능 인장 시험기[(주)시마즈세이사쿠쇼 제조의 「AG-1」]의 그립부로 잡았다. 이 상태의 시험편을, 온도 23℃ 및 상대습도 55%의 분위기 중에서, JIS K 6854-2:1999 「접착제-박리 접착 강도 시험 방법-제2부: 180도 박리」에 준하여, 그립 이동 속도 300 mm/분으로 180도 박리 시험을 행하고, 그립부의 30 mm를 제외한 170 mm의 길이에 걸친 평균 박리력을 구하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 온도 80℃ 상대습도 90%의 환경 하에서 보관한 후의 박리력의 값은 높은 쪽이 좋고, 높을수록 습열 환경 하에서의 내구 시험시에, 편광 필름과 열가소성 수지 필름 사이의 들뜸이나 벗겨짐을 억제할 수 있는 경향이 있다.

표 2

| | | 실시예 | | |
|--------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| | | 4 | 5 | 6 |
| 경화성 접착제 조성물의 조성 | 라디칼 중합성 (메트)아크릴계 화합물(I) | 98.96 | 98.47 | 98.98 |
| | 노르보넨계 화합물(I) | 1.08 | - | - |
| | 노르보넨계 화합물(II) | - | 0.53 | 1.02 |
| | 광라디칼 중합개시제 | 3 | 3 | 3 |
| 80℃에서의 저장 탄성률(MPa) | | 882 | 920 | 979 |

| | | | |
|---|------|------|------|
| 평균 박리력(N/25 mm) 80°C 90%RH x 24hr 보관 후 [(메트)아크릴 수지 필름 - 편광 필름 사이] | 1.48 | 1.79 | 1.45 |
|---|------|------|------|

표 3

[0231]

| | | 실시예 | | | | | | | 비교예 |
|--|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| 경화성 접착제 조성물의 조성 | 라디칼 중합성 (메트)아 크릴계 화합물(II) | 99.45 | 98.98 | 99.64 | 99.00 | 95.07 | 99.50 | 98.98 | 100 |
| | 노르보넨계 화합물(I) | 0.55 | 1.02 | - | - | - | - | - | - |
| | 노르보넨계 화합물(II) | - | - | 0.36 | 1.00 | 4.93 | - | - | - |
| | 노르보넨계 화합물(III) | - | - | - | - | - | 0.50 | 1.02 | - |
| | 광라디칼 중합개시제 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 평균 박리력(N/25 mm) 80°C 90%RH x 24hr 보관 후 [환상 폴리올레핀계 수지 필름 - 편광 필름 사이] | | 1.55 | 1.66 | 1.76 | 1.88 | 1.92 | 2.27 | 2.76 | 1.41 |

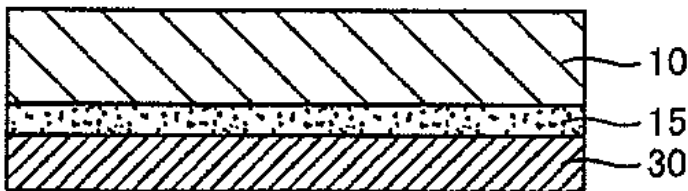
부호의 설명

[0233]

- 10 : 제1 열가소성 수지 필름
- 15 : 제1 접착제층
- 20 : 제2 열가소성 수지 필름
- 25 : 제2 접착제층
- 30 : 편광 필름.

도면

도면1



도면2

