



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0121977
(43) 공개일자 2018년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02B 5/30 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7028931
(22) 출원일자(국제) 2017년03월28일
심사청구일자 2018년10월05일
(85) 번역문제출일자 2018년10월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/012600
(87) 국제공개번호 WO 2017/170527
국제공개일자 2017년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-066424 2016년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
닛토덴코 가부시키키가이샤
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2
(72) 발명자
이시하라, 야스타카
일본 오오사카후 567-8680 이바라기시 시모호즈미
1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
우에노, 토모노리
일본 오오사카후 567-8680 이바라기시 시모호즈미
1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
키시, 아츠시
일본 오오사카후 567-8680 이바라기시 시모호즈미
1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인 광장리앤코

전체 청구항 수 : 총 17 항

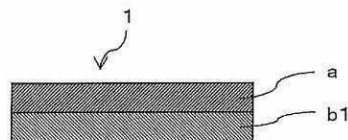
(54) 발명의 명칭 플렉서블 편광막, 그 제조 방법 및 화상 표시 장치

(57) 요약

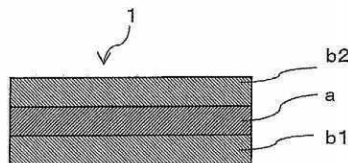
본 발명은, 폴리비닐알코올계 수지가 한 방향으로 배향하고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 수지에 요오드 또는 이색성 색소가 흡착 배향하여 이루어진 두께 10 μ m 이하의 폴리비닐알코올계 편광자를 갖고, 또한 상기 폴리비닐알콜계 편광자의 적어도 편면에 상기 폴리비닐알콜계 편광자에 밀착한 보강막을 갖는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막에 관한 것이다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 폴리비닐알코올계 편광자를 이용하고 있음에도 불구하고, 고도의 유연성(플렉서블성)을 갖는다.

대표도 - 도1

(A)



(B)



(52) CPC특허분류

C08J 7/042 (2013.01)

G02F 1/1335 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리비닐알코올계 수지가 한 방향으로 배향하고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 수지에 요오드 또는 이색성(二色性) 색소가 흡착 배향하여 이루어지는 두께 $10\mu\text{m}$ 이하의 폴리비닐알코올계 편광자를 갖고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 편광자의 적어도 편면에 상기 폴리비닐알코올계 편광자에 밀착한 보강막을 갖는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 보강막의 두께가 $15\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 폴리비닐알코올계 편광자의 제1 편면에 두께 $15\mu\text{m}$ 이하의 제1 보강막을 갖고, 다른 쪽의 제2 편면에 두께 $15\mu\text{m}$ 이하의 제2 보강막을 갖는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 제1 보강막과 제2 보강막의 두께 차이가 $10\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리비닐알코올계 편광자의 두께에 대한 보강막의 두께의 비는 0.4 이상인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 보강막은 23°C 에서의 압축 탄성률이 1MPa 이상인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 보강막은 실질적으로 배향하지 않은 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 보강막이 수지막인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 수지막은 열 경화형 수지 또는 활성 에너지선 경화형 수지의 형성물인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 방향으로 비트는 비틀림(염회, 捻回) 시험을 실시한 후에 있어서, 균열, 접힌 자국 및 누광(light leakage)이 없는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향 및 상기 배향 방향에 대하여 직교하는 방향으로 U자 상으로 신축을 반복하는 U자 신축 시험을 실시한 후에 있어서, 어느 방향으로든 균열, 접힌 자국 및 누광이 없는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향 및 상기 배향 방향에 대하여 직교하는 방향으로 절곡하여 유지하는 절곡 유지 시험을 실시한 후에 있어서, 어느 방향으로든 절곡 형상이 유지됨과 동시에, 균열이 발생하지 않는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향 및 상기 배향 방향에 대하여 직교하는 방향으로의 강연성 시험에 있어서, 강연도(mm)가 60mm 이하인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

인장 시험에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향에 대하여 직교하는 방향의 인장 강도가 5N/10mm 이상인 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리비닐알코올계 편광자는 단체 투과율(T) 및 편광도(P)에 의해 표시되는 광학 특성이, 하기 식

$$P > -(10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3 \text{)}, \text{ 또는}$$

$P \geq 99.9 \text{ (단, } T \geq 42.3 \text{)}$ 의 조건을 만족하도록 구성된 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 플렉서블 편광막의 제조 방법으로서,

폴리비닐알코올계 수지가 한 방향으로 배향하고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 수지에 요오드 또는 이색성 색소가 흡착 배향하여 이루어지는 두께 10 μ m 이하의 폴리비닐알코올계 편광자를 준비하는 공정(1),

상기 폴리비닐알코올계 편광자의 적어도 편면에 수지 성분 또는 수지막을 구성할 수 있는 경화성 성분을 포함하는 액상물을 도공하고, 그 후에 상기 액상물을 고화 또는 경화함으로써 보강막을 형성하는 공정(2)을 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 플렉서블 편광막을 갖는 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플렉서블 편광막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 상기 플렉서블 편광막은 이를 단독으로 또는 이를 적층한 광학 필름으로서 액정 표시 장치(LCD), 유기 EL 표시 장치 등의 화상 표시 장치를 형성할 수 있다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 장치에는 그 화상 형성 방식으로부터 액정 패널 표면을 형성하는 유리 기관의 양측에 편광자를 배치하는 것이 필요 불가결이다. 편광자로서는, 일반적으로는 폴리비닐알코올계 수지가 한 방향으로 배향하고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 수지에 요오드 또는 이색성(二色性) 색소가 흡착 배향하여 이루어지는 폴리비닐알코올계 편광자가 이용되고 있다. 그러나, 폴리비닐알코올계 편광자는 단체(單體)로는 무르고 찢어지기 쉽다는 문제가 있다. 특히, 폴리비닐알코올계 편광자는 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 방향(흡수축 방향)으로 평행하게 찢어지기 쉽고, 예를 들면, 흡수축 방향으로 수축시키려는 외력이 가해지면 아주 간단하게 찢어져 버린다.

[0003] 따라서, 폴리비닐알코올계 편광자는 그 편면 또는 양면에 투명 보호 필름을 접합(接合)한 편광 필름으로서 이용되는 것이 일반적이다.

[0004] 기타의 편광자로서는, 폴리비닐알코올계 편광자 외에 그리드 편광자가 알려져 있다(특허 문헌 1,2).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특개2005-316495호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특개2007-232792호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 폴리비닐알코올계 편광자를 이용한 일반적인 편광 필름은 투명 보호 필름이 첩합되어 있기 때문에, 강성(탄성)을 갖고 있으며 유연성(플렉서블성)이 결여되어 있다. 따라서, 당해 편광 필름에 비틀림을 가한 경우에는 필름 전체에 균열이 발생하거나, 접힌 자국(접힌 흔적)이 남거나, 또한 상기 편광자에 누광(light leakage)이 발생하는 등으로 인하여 용도가 제약되어 있었다. 한편, 그리드 편광자는 유연성을 갖는 것이지만 범용성이 결여된 것이었다.

[0007] 본 발명은 폴리비닐알코올계 편광자를 이용하고 있음에도 불구하고, 고도의 유연성을 갖는 플렉서블 편광막 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 플렉서블 편광막을 갖는 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원 발명자들은, 예의 검토한 결과, 하기의 플렉서블 편광막 등에 의해 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하고 본 발명에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은, 폴리비닐알코올계 수지가 한 방향으로 배향하고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 수지에 요오드 또는 이색성 색소가 흡착 배향하여 이루어지는 두께 10 μ m 이하의 폴리비닐알코올계 편광자를 갖고, 또한 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 편광자의 적어도 편면에 상기 폴리비닐알코올계 편광자에 밀착한 보강막을 갖는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막에 관한 것이다.

[0011] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 보강막의 두께는 15 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 편광자의 제1 편면에 두께 15 μ m 이하의 제1 보강막을 갖고, 다른 쪽의 제2 편면에 두께 15 μ m 이하의 제2 보강막을 갖는 것이 바람직하다. 상기 제1 보강막과 제2 보

강막의 두께 차이가 $10\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.

- [0013] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 편광자의 두께에 대한 보강막의 두께의 비는 0.4 이상인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 보강막은 23°C 에서의 압축 탄성률이 1MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 보강막은 실질적으로 배향하지 않은 것을 이용할 수 있다.
- [0016] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 보강막으로서 수지막을 이용할 수 있다. 상기 수지막은 열 경화형 수지 또는 활성 에너지선 경화형 수지의 형성물인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 방향으로 비트는 비틀림(염회, 捻回) 시험을 실시한 후에 있어서, 균열, 접힌 자국 및 누광이 없는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향 및 상기 배향 방향에 대하여 직교하는 방향으로 U자 상으로 신축을 반복하는 U자 신축 시험을 실시한 후에 있어서, 어느 방향으로도 균열, 접힌 자국 및 누광이 없는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향 및 상기 배향 방향에 대하여 직교하는 방향으로 절곡하여 유지하는 절곡 유지 시험을 실시한 후에 있어서, 어느 방향으로도 절곡 형상이 유지되는 것과 동시에 균열이 발생하지 않는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향 및 상기 배향 방향에 대하여 직교하는 방향으로의 강연성(剛軟性) 시험에 있어서, 강연도(mm)가 60mm 이하인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 인장 시험에서의 상기 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향에 대하여 직교하는 방향의 인장 강도가 $5\text{N}/10\text{mm}$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 플렉서블 편광막에 있어서, 상기 폴리비닐알코올계 편광자는 단체 투과율(T) 및 편광도(P)에 의해 표시되는 광학 특성이, 하기 식
- [0023]
$$P > -(10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100 \text{ (단, } T < 42.3 \text{)}, \text{ 또는}$$
- [0024]
$$P \geq 99.9 \text{ (단, } T \geq 42.3 \text{)} \text{의 조건을 만족하도록 구성된 것이 바람직하다.}$$
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 플렉서블 편광막의 제조방법으로서,
- [0026] 폴리비닐알코올계 수지가 한 방향으로 배향하고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 수지에 요오드 또는 이색성 색소가 흡착 배향하여 이루어지는 두께 $10\mu\text{m}$ 이하의 폴리비닐알코올계 편광자를 준비하는 공정(1),
- [0027] 상기 폴리비닐알코올계 편광자의 적어도 편면에 수지 성분 또는 수지막을 구성할 수 있는 경화성 성분을 포함하는 액상물을 도공하고, 그 후에 상기 액상물을 고화 또는 경화함으로써 보강막을 형성하는 공정(2)을 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉서블 편광막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상기 플렉서블 편광막을 갖는 화상 표시 장치에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 플렉서블 편광막은 폴리비닐알코올계 편광자를 이용하는 것이며, 범용성을 만족시킬 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올계 편광자는 두께 $10\mu\text{m}$ 이하이며, 박형화되어 있는 점에서도 바람직하다.
- [0030] 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막은 단체로는 무르고 찢어지기 쉬운 폴리비닐알코올계 편광자를 이용하고 있음에도 불구하고 고도의 유연성을 갖고 있고, 비틀림을 가하여 형상에 변형이 이루어진 경우에도 필름 전체에 균열이 발생하거나 접힌 자국(접힌 흔적)이 남거나 상기 편광자에 누광이 발생하지 않는다. 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막은 신축, 절곡 등의 다양한 변형에 대한 유연성을 가질 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 플렉서블 편광막은 당해 편광막 스스로가 플렉서블성을 갖고 있으며, 통상적인 폴리비닐알코올계 편광자가 단체로는 인장 파단 응력이 현저히 작아져서 실질적으로 취급이 불가능한 것에 대하여, 얇고 핸들링성이 우수하다.
- [0031] 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막은 유연성을 활용하여 다른 부재와 병용하거나 또는 첩합하여 이용하는 경우에도 플렉서블성을 갖고 있으며, 상기 편광자의 크랙을 억제 가능하고, 각종 용도에 이용할 수 있다. 따라서, 플렉서블 편광막 단체로의 용도 확대나, 프로세스 중에서의 허용도의 확대 등에 의해 사용 용도가 대폭 넓어진다.

따라서, 본 발명의 플렉서블 편광막은 편광자의 대체(代替)로서, 예를 들어 종래의 편광자로는 무르고 찢어지기 쉬워서 적용할 수 없었던 설계에 대응할 수 있고, 편광 필름(편광자에 투명 보호 필름을 설치한 것)의 대체로서, 예를 들어 종래의 편광 필름이 갖는 강성 때문에 적용할 수 없었던 다양한 변형 형상에 대응할 수 있으며, 용도 전개의 확대를 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 플렉서블 편광막의 개략 단면도의 일례이다.
- 도 2는 비틀림(염회, 捻回) 시험에서의 비틀림의 상태를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 U자 신축 시험에서의 U자의 상태를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 절곡 유지 시험에서의 절곡 상태를 나타내는 개략도이다.
- 도 5는 강연성 시험에서의 강연도를 나타내는 개략도이다.
- 도 6은 인장 시험을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에, 본 발명의 플렉서블 편광막을 설명한다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 폴리비닐알코올계 편광자를 갖는다.

[0034] 이하에, 본 발명의 플렉서블 편광막의 일례에 대하여, 도 1을 참조하면서 설명한다.

[0035] 본 발명의 플렉서블 편광막은, 예를 들면 폴리비닐알코올계 편광자의 적어도 편면에 보강막을 갖는 것을 이용할 수 있다. 도 1(A)의 플렉서블 편광막(1)은 폴리비닐알코올계 편광자(a)의 제1 편면에만 제1 보강막(b1)을 갖는 경우가 있다. 또한, 도 1(B)의 플렉서블 편광막(1)은, 폴리비닐알코올계 편광자(1)의 제1 편면에 제1 보강막(b1)을 갖고, 다른 쪽의 제2 편면에는 제2 보강막(b2)을 갖는 경우이다. 본 발명의 플렉서블 편광막(1)에 있어서, 제1 보강막(b1) 및 제2 보강막(b2)은 상기 폴리비닐알코올계 편광자(1)에 직접 설치되어 있다.

[0036] 본 발명의 플렉서블 편광막은, 구체적으로는 실시예에 나타내는 비틀림 시험을 실시한 후에 있어서 폴리비닐알코올계 편광자에 균열, 접힌 자국의 발생 및 누광을 억제할 수 있는 것이 바람직하다. 비틀림 시험은 균열, 접힌 자국의 발생 및 누광이 발생하기 쉬운 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향(흡수축 방향)의 비틀림 상태에서의 유연성을 나타내는 지표이다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 비틀림 시험에 있어서 균열, 접힌 자국의 발생 및 누광이 없고, 비틀림 상태에서 우수한 유연성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막은, 구체적으로는 실시예에 나타내는 U자 신축 시험을 실시한 후에 있어서 균열, 접힌 자국의 발생 및 누광을 억제할 수 있는 것이 바람직하다. U자 신축 시험은 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향(흡수축 방향) 및 그 직교 방향(투과축 방향)으로 U자 상에서의 무부하(無負荷)에서의 절곡성에 관련된 유연성을 나타내는 지표이다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 U자 신축 시험에 있어서 균열, 접힌 자국의 발생, 및 누광을 억제함으로써 흡수축 방향 및 투과축 방향 중 어느 방향으로도 우수한 무부하에서의 절곡성에 관련된 유연성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막은, 구체적으로는 실시예에 나타내는 절곡 유지 시험을 실시한 후에 있어서 절곡 형상이 유지됨과 동시에 균열을 억제하는 것이 바람직하다. 절곡 유지 시험은 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향(흡수축 방향) 및 그 직교 방향(투과축 방향)으로 절곡하여 굴곡된 상태에 놓인 경우에도, 플렉서블 편광막은 원상(原狀)을 유지할 수 있는 유지성에 관련된 유연성을 나타내는 지표이다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 절곡 유지 시험에 있어서 절곡 형상이 유지됨과 동시에 균열이 억제됨으로써, 흡수축 방향 및 투과축 방향의 어느 방향으로도 우수한 유지성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막은, 구체적으로는 실시예에 나타내는 강연성 시험에 있어서 강연도(mm)가 60mm 이하를 만족하는 것이 바람직하다. 강연성 시험은 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향(흡수축 방향) 및 그 직교 방향(투과축 방향)의 굽힘 추종성(굽힘에 대한 낮은 저항성)에 관련된 유연성을 나타내는 지표이다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 상기 강연도가 60mm 이하이고, 굽힘 추종성(굽힘에 대한 낮은 저항성)에 관련된 유연성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 강연도(mm)는 상기 유연성을 나타내는 지표이며, 50mm 이하가 바람직하고, 나아가 40mm 이하가 바람직하다. 한편, 강연도(mm)의 하한에 대해서는 특별히 제한은 없다.

- [0040] 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막은, 구체적으로는 실시예에 나타내는 인장 시험에 있어서 인장 강도가 5N/10mm 이상을 만족하는 것이 바람직하다. 인장 시험은 폴리비닐알코올계 수지가 배향하는 배향 방향(흡수축 방향)에 대하여 직교하는 방향(투과축 방향)의 강도를 나타내는 지표이다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 상기 인장 강도가 5N/10mm 이상을 만족함으로써 투과축 방향으로 강도를 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 인장 강도는 강도의 관점에서는 7N/10mm 이상이 바람직하고, 나아가 10N/10mm 이상이 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 플렉서블 편광막(1)은 상기와 같이, 유연성을 갖는 것이며, 폴리비닐알코올계 편광자(a)의 편면 또는 양면에 투명 보호 필름 등을 갖고, 상기 유연성을 만족할 수 없는 통상적인 편광 필름과는 명확히 구별되는 것이다.
- [0042] <폴리비닐알코올계 편광자>
- [0043] 폴리비닐알코올계 편광자는 폴리비닐알코올계 수지가 한 방향(흡수축 방향)으로 배향하고, 또한 상기 폴리비닐알코올계 수지에 요오드 또는 이색성 색소가 흡착 배향하여 이루어지는 것이다. 폴리비닐알코올계 수지로서는, 예를 들면 폴리비닐알코올, 부분 포말화 폴리비닐알코올, 에틸렌·초산비닐 공중합체계 부분 비누화물 등을 들 수 있다. 편광자는 상기 폴리비닐알코올계 수지를 이용한 폴리비닐알코올계 필름에 요오드나 이색성 염료의 이색성 색소를 흡착시켜 1축 연신함으로써 얻을 수 있다.
- [0044] 폴리비닐알코올계 필름을 요오드 또는 이색성 색소로 염색하고 1축 연신한 편광자는, 예를 들면 폴리비닐알코올을 요오드의 수용액에 침지함으로써 염색하고, 원래 길이의 3 내지 7배로 연신함으로써 제작할 수 있다. 필요에 따라 봉산이나 황산 아연, 염화 아연 등을 포함하고 있어도 되고, 요오드화 칼륨 등의 수용액에 침지할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 염색 전에 폴리비닐알코올계 필름을 물에 침지하여 수세(水洗)하여도 된다. 폴리비닐알코올계 필름을 수세함으로써 폴리비닐알코올계 필름 표면의 오염이나 블로킹 방지제를 세정할 수 있는 것 외에 폴리비닐알코올계 필름을 팽창시킴으로써 염색의 얼룩 등의 불균일을 방지하는 효과도 있다. 연신은 요오드 또는 이색성 색소로 염색한 후에 수행하여도 되고, 염색하면서 연신하여도 되며, 또한 연신하고 나서 요오드 또는 이색성 색소로 염색하여도 된다. 봉산이나 요오드화 칼륨 등의 수용액이나 수욕 중에서도 연신할 수 있다.
- [0045] 폴리비닐알코올계 편광자는 봉산을 함유하고 있는 것이 연신 안정성이나 광학 내구성의 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 편광자에 포함되는 봉산 함유량은, 누광의 발생 억제에 관점에서 편광자 전체량에 대하여 25중량% 이하인 것이 바람직하고, 나아가 20중량% 이하인 것이 바람직하며, 나아가 18중량% 이하, 나아가 16중량% 이하인 것이 바람직하다. 한편, 편광자의 연신 안정성이나 광학 내구성의 관점에서 편광자 전체량에 대한 봉산 함유량은 10중량% 이상인 것이 바람직하고, 나아가 12중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0046] 본 발명에서는 두께 10 μ m 이하의 폴리비닐알코올계 편광자를 이용한다. 폴리비닐알코올계 편광자의 두께가 10 μ m를 초과하는 경우에는 충분한 유연성을 얻는 것이 곤란하다. 상기 편광자의 두께는 박형화 및 유연성의 관점에서 8 μ m 이하인 것이 바람직하고, 나아가 7 μ m 이하, 나아가 6 μ m 이하인 것이 바람직하다. 한편, 편광자의 두께는 2 μ m 이상, 나아가 3 μ m 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 박형 편광자는 두께 불균일이 적고 시인성(視認性)이 우수하며 또한 치수 변화가 적기 때문에 열 충격에 대한 내구성이 우수하다.
- [0047] 박형 편광자로서는, 대표적으로는 일본 특허 제4751486호 명세서, 일본 특허 제4751481호 명세서, 일본 특허 제4815544호 명세서, 일본 특허 제5048120호 명세서, 국제 공개 제2014/077599호 팜플렛, 국제 공개 제2014/077636호 팜플렛 등에 기재되어 있는 박형 편광자 또는 이들에 기재된 제조 방법으로부터 얻을 수 있는 박형 편광자를 들 수 있다.
- [0048] 상기 편광자는, 단체 투과율(T) 및 편광도(P)에 의해 표시되는 광학 특성이 다음 식 $P > -(10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100$ (단, $T < 42.3$), 또는 $P \geq 99.9$ (단, $T \geq 42.3$)의 조건을 만족하도록 구성되어 있다. 상기 조건을 만족하도록 구성된 편광자는 일의적(一義的)으로는 대형 표시 소자를 이용한 액정 TV용의 디스플레이로서 요구되는 성능을 갖는다. 구체적으로는 콘트라스트비 1000:1 이상이고 또한 최대 휘도 500cd/m² 이상이다. 다른 용도로서는, 예를 들면 유기 EL 표시 장치의 시인 측에 적합된다.
- [0049] 한편, 상기 조건을 만족하도록 구성된 편광자는 구성하는 고분자(예를 들면 폴리비닐알코올계 분자)가 높은 배향성을 나타내기 때문에, 두께 10 μ m 이하인 것과 함께, 편광자의 흡수축 방향에 직교하는 방향(투과축 방향)의 인장 파단 응력이 현저하게 작아진다. 그 결과, 예를 들면 일반적인 편광 필름에서는 누광이 편광자의 흡수축 방향으로 발생할 가능성이 극히 높다. 본 발명의 플렉서블 편광막은 이와 같은 두께 10 μ m 이하의 충격에 약한 폴리비닐알코올계 편광자를 이용하고 있음에도 불구하고 우수한 유연성을 갖는다.

- [0050] 상기 박형 편광자로서는, 적층체의 상태로 연신하는 공정과 염색하는 공정을 포함하는 제법 중에서도 고배율로 연신할 수 있어 편광 성능을 향상시킬 수 있는 점에서 일본 특허 제4751486호 명세서, 일본 특허 제4751481호 명세서, 일본 특허 제4815544호 명세서에 기재되어 있는 것과 같은 봉산 수용액 중에서 연신하는 공정을 포함하는 제법으로 얻어지는 것이 바람직하고, 특히 일본 특허 제4751481호 명세서, 일본 특허 제4815544호 명세서에 기재되어 있는 봉산 수용액 중에서 연신하기 전에 보조적으로 공중 연신하는 공정을 포함하는 제법에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 이들 박형 편광자는 폴리비닐알코올계 수지(이하, PVA계 수지라고도 함)층과 연신용 수지 기재를 적층체 상태로 연신하는 공정과 염색하는 공정을 포함하는 제법에 의해 얻을 수 있다. 이 제법이라면, PVA계 수지층이 얇아도 연신용 수지 기재에 지지되어 있음으로써 연신에 의한 파단 등의 문제 없이 연신하는 것이 가능하게 된다.
- [0051] <보강막>
- [0052] 보강막의 두께는 박층화 및 유연성의 관점에서 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 나아가 $10\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하며, 나아가 $7\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 한편, 보강막의 두께는 유연성 및 강도의 관점에서 $1\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, 나아가 $3\mu\text{m}$ 이상이 바람직하며, 나아가 $5\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0053] 또한, 폴리비닐알코올계 편광자의 두께(t_1)에 대한 보강막의 두께(t_2)의 비(t_2/t_1)는, 유연성 및 강도의 관점에서 0.4 이상인 것이 바람직하고, 나아가 0.6 이상이 바람직하며, 나아가 0.8 이상인 것이 바람직하다. 한편, 상기 비(t_2/t_1)는, 박층화의 관점에서 2.0 이하인 것이 바람직하고, 나아가 1.5 이하인 것이 바람직하며, 나아가 1.2 이하인 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 보강막은, 도 1(A)에 나타낸 바와 같이, 폴리비닐알콜계 편광자(1)의 편면에만 제1 보강막(b1)을 갖는 경우보다도, 도 1(B)에 나타낸 바와 같이, 폴리비닐알콜계 편광자(1)의 양면에 제1 보강막(b1) 및 제2 보강막(b2)을 갖는 경우가, 상기 비틀림 시험, U자 신축 시험 등에서의 유연성을 보다 만족할 수 있고, 또한 인장 시험에서의 강도를 만족할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0055] 도 1(B)와 같이, 폴리비닐알코올계 편광자(1)의 양면에 제1 보강막(b1) 및 제2 보강막(b2)을 갖는 경우에 있어서, 각 보강막의 두께는, 동일하여도 되고 상이하여도 되지만, 제1 보강막(b1)과 제2 보강막(b2)의 두께의 차이는, 통상시(플렉서블 편광막만의 상태로 방치되어 있는 상태) 및 유연성 시험(비틀림 시험 등 각종 시험)에서의 플렉서블 편광막 중의 응력을 균일(대칭)하게 하고, 강도 및 유연성을 확보하기 쉬운 점에서 $10\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 나아가 $7\mu\text{m}$ 이하가 바람직하며, 나아가 $5\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 특히 동일한 두께인 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 보강막은 23°C 에서의 압축 탄성률이 1MPa 이상인 것이 강도의 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 보강막의 압축 탄성률은 10MPa 이상인 것이 바람직하고, 나아가 100MPa 이상인 것이 바람직하다. 한편, 상기 보강막층의 압축 탄성률이 커지면 지나치게 딱딱해져서 유연성이 나빠지는 경향이 있기 때문에, 상기 압축 탄성률은 10GPa 이하인 것이 바람직하고, 나아가 1GPa 이하인 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 보강막은 각종의 형성재료로부터 형성할 수 있다. 보강막은, 예를 들면 수지 재료를 폴리비닐알코올계 편광자에 도포함으로써 형성할 수 있으며, SiO_2 등의 무기 산화물을 폴리비닐알코올계 편광자에 스퍼터링법 등에 의해 증착함으로써 형성할 수도 있다. 보강막은 간편하게 형성하는 관점에서 수지 재료로 형성되는 수지막인 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 보강막은 배향하고 있어도 되고 배향하고 있지 않아도 되며, 어느 것도 이용할 수 있다. 상기 보강막이 배향하고 있으면 위상차가 발생하여 폴리비닐알코올계 편광자의 광학 특성이 변해 버리기 때문에, 상기 편광자의 광학 특성을 유지하는 경우에는 실질적으로 배향하고 있지 않은 보강막인 것이 바람직하다. 실질적으로 배향하고 있지 않다는 것은 편광자의 배향에 기인하여 보강막 내부에 배향은 존재하되, 적극적으로 보강막을 배향시키는 처리를 실시하지 않은 상태를 말한다. 실질적으로 배향하지 않은 보강막은, 예를 들면 폴리비닐알코올계 편광자에 수지막의 형성 재료를 도포함으로써 형성할 수 있다. 한편, 상기 보강막으로서 배향하고 있는 것을 이용할 수 있다. 배향하고 있는 보강막은 위상차가 발현되어 있고 광학 보상막 등으로서 이용할 수도 있다.
- [0059] 상기 보강막의 형성 재료로서는, 폴리비닐알코올계 편광자와의 밀착이 가능한 재료인 한 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 폴리에스테르계 수지, 폴리테트라계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리우레탄계 수지, 실리콘계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, PVA계 수지, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 등을 들 수 있다. 이러한 수지 재료는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있지만, 이들 중에서도 폴리우레탄계 수지, PVA계 수지, 아크릴계 수지, 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 폴

리우레탄계 수지, 아크릴계 수지가 보다 바람직하다.

- [0060] 상기 보강막은 상기 편광자의 표면, 상기 수지 성분 또는 수지를 구성할 수 있는 경화성 성분을 포함하는 액상물을 도공하고, 그 후에 당해 액상물을 고화 또는 경화함으로써 형성할 수 있다. 또한, 상기 액상물인 도공액의 형태는 액상을 나타내는 것이면 특별히 제한은 없고, 수계, 수분산계, 용제계, 무용제 중 어느 것이어도 된다.
- [0061] 또한, 상기 형성재에는 보강막의 기능을 저해하지 않는 범위에서 첨가제를 함유할 수 있다. 예를 들면 실란 커플링제, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜의 폴리에테르 화합물, 착색제, 안료 등의 분체, 염료, 계면활성제, 가소제, 점착성 부여제, 대전 방지제, 표면 윤활제, 레벨링제, 연화제, 산화 방지제, 노화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 중합 금지제, 무기 또는 유기 충전제, 금속 분말, 입자상, 박상물(箔狀物) 등을 사용하는 용도에 따라 적절히 첨가할 수 있다. 또한 제어할 수 있는 범위 내에서 환원제를 첨가한 레독스계를 채용하여도 된다.
- [0062] 상기 액상물(도공액)은 점도가 낮은 편이 유리하다. 상기 점도는 25℃에서 측정한 값이 2000mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 나아가 1000mPa·s 이하인 것이 바람직하며, 나아가 500mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 나아가 100mPa·s 이하인 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 보강막의 형성에 있어서, 상기 수지 성분을 포함하는 액상물을 도공한 후에는 당해 수지 성분에 종류에 따라 고화시킨다. 상기 수지 성분을 포함하는 액상물은 상기 수지 성분을 용제에 용해한 용액 또는 분산시킨 분산액이며, 예를 들면 수계의 용액, 수분산계의 분산액 또는 용제계의 용액으로서 이용된다. 상기 고화는 상기 액상물 중으로부터 용제를 제거함으로써 수지층을 형성하는 것을 말한다.
- [0064] 상기 수분산계의 분산액으로서 수계 수지 에멀전을 이용할 수 있다. 수계 수지 에멀전은 물(분산매) 중에 유화되어 있는 에멀전 수지 입자를 함유하는 것이다. 본 발명의 보강막은 상기 수계 수지 에멀전을 포함하는 형성재를 편광자에 직접 도포하고 건조함으로써 형성할 수 있다.
- [0065] 상기 에멀전 수지를 구성하는 수지로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 폴리우레탄계 수지, 불소계 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 본 발명에서는 광학적 투명성이 우수하고 내후성이나 내열성 등이 우수한 점에서 폴리우레탄계 수지, 아크릴계 수지가 바람직하다.
- [0066] 상기 수계 수지 에멀전으로서, 예를 들면 타이세이파인케미칼사 제조의 상품명: SE-2915E(UV 흡수제 함유의 아크릴 에멀전), 토아고세이사 제조의 상품명: 아론 A-104, 아론 A-106 등을 들 수 있다.
- [0067] 한편, 상기 투명 수지층의 형성에 있어서, 수지를 구성할 수 있는 경화성 성분을 포함하는 액상물을 도공한 후에는 당해 경화성 성분의 종류에 따라 당해 경화성 성분이 수지를 형성할 수 있는 경화를 실시한다. 상기 수지를 구성할 수 있는 경화성 성분을 포함하는 액상물은 상기 경화성 성분이 액상물을 나타내는 것이면 무용제계로 이용할 수 있다. 또한, 상기 액상물은 상기 경화성 성분을 용제에 용해한 용액을 이용할 수 있다. 또한, 상기 경화성 성분이 액상물을 나타내는 경우에도 용액으로서 이용할 수 있다. 상기 용제로서는 이용하는 경화성 성분에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 상기 경화성 성분으로서 아크릴계 수지를 형성하는 아크릴계 모노머를 사용하는 경우, 에폭시 수지를 형성하는 에폭시계 모노머를 이용하는 경우에는, 상기 경화성 성분을 포함하는 액상물에 활성 에너지선 조사(자외선 조사) 등에 의한 경화를 실시할 수 있다.
- [0068] 보강막에 대하여, 수지를 구성할 수 있는 경화성 성분을 함유하는 경화형 형성재에 대하여 설명한다. 경화성 성분으로서 전자선 경화형, 자외선 경화형, 가시광선 경화형 등의 활성 에너지선 경화형과 열 경화형으로 크게 구별할 수 있다. 또한, 자외선 경화형, 가시광선 경화형은 라디칼 중합 경화형과 양이온 중합 경화형으로 구분할 수 있다. 본 발명에 있어서, 파장 범위 10nm ~ 380nm 미만의 활성 에너지선을 자외선, 파장 범위 380nm ~ 800nm의 활성 에너지선을 가시광선으로 표기한다. 상기 라디칼 중합 경화형의 경화성 성분은 열 경화형의 경화성 성분으로서 이용할 수 있다.
- [0069] <<라디칼 중합 경화형 형성재>>
- [0070] 상기 경화성 성분으로서, 예를 들면 라디칼 중합성 화합물을 들 수 있다. 라디칼 중합성 화합물은 (메트)아크릴로일기, 비닐기 등의 탄소-탄소 이중 결합의 라디칼 중합성의 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 경화성 성분은 단관능 라디칼 중합성 화합물 또는 2관능 이상의 다관능 라디칼 중합성 화합물의 어느 것도 이용할 수 있다. 또한, 이들 라디칼 중합성 화합물은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 이들 라디칼 중합성 화합물로서, 예를 들면 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 (메트)아크릴로일기란, 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 의미하고 "(메트)"는 이하 동일한 의미이

다.

[0071] 《단관능 라디칼 중합성 화합물》

[0072] 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면 (메트)아크릴아미드기를 갖는 (메트)아크릴아미드 유도체를 들 수 있다. (메트)아크릴아미드 유도체는 편광자와의 밀착성을 확보하며, 또한 중합 속도가 빨라 생산성이 우수한 점에서 바람직하다. (메트)아크릴아미드 유도체의 구체적인 예로서는, 예를 들면 N-메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N-부틸(메트)아크릴아미드, N-헥실(메트)아크릴아미드 등의 N-알킬기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체; N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, N-메틸올-N-프로판(메트)아크릴아미드 등의 N-하이드록시아알킬기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체; 아미노메틸(메트)아크릴아미드, 아미노에틸(메트)아크릴아미드 등의 N-아미노알킬기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체; N-메톡시메틸아크릴아미드, N-에톡시메틸아크릴아미드 등의 N-알콕시기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체; 머캅토메틸(메트)아크릴아미드, 머캅토에틸(메트)아크릴아미드 등의 N-머캅토알킬기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체; 등을 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴아미드기의 질소 원자가 복소환을 형성하고 있는 복소환 함유 (메트)아크릴아미드 유도체로서는, 예를 들면 N-아크릴로일모르폴린, N-아크릴로일피페리딘, N-메타크릴로일피페리딘, N-아크릴로일피롤리딘 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 (메트)아크릴아미드 유도체 중에서도, 편광자와의 밀착성의 관점에서 N-하이드록시아알킬기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체가 바람직하고, 특히 N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드가 바람직하다.

[0074] 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 각종의 (메트)아크릴산 유도체를 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-니트로프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, s-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, n-펜틸(메트)아크릴레이트, t-펜틸(메트)아크릴레이트, 3-펜틸(메트)아크릴레이트, 2,2-디메틸부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 세틸(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 4-메틸-2-프로필펜틸(메트)아크릴레이트, n-옥타데실(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산(탄소 수 1-20) 알킬 에스테르류를 들 수 있다.

[0075] 또한, 상기 (메트)아크릴산 유도체로서는, 예를 들면 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 사이클로펜틸(메트)아크릴레이트 등의 사이클로알킬(메트)아크릴레이트;

[0076] 벤질(메트)아크릴레이트 등의 아랄킬(메트)아크릴레이트;

[0077] 2-이소보르닐(메트)아크릴레이트, 2-노르보르닐메틸(메트)아크릴레이트, 5-노르보르넨-2-일-메틸(메트)아크릴레이트, 3-메틸-2-노르보르닐메틸(메트)아크릴레이트, 디사이클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디사이클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐(메트)아크릴레이트 등의 다환식 (메트)아크릴레이트;

[0078] 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 알킬페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 알콕시기 또는 페녹기 함유 (메트)아크릴레이트; 등을 들 수 있다.

[0079] 또한, 상기 (메트)아크릴산 유도체로서는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메트)아크릴레이트, 8-하이드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 10-하이드록시데실(메트)아크릴레이트, 12-하이드록시라우릴(메트)아크릴레이트 등의 하이드록시아알킬(메트)아크릴레이트나, [4-(하이드록시메틸)사이클로헥실]메틸아크릴레이트, 사이클로헥산 디메탄올모노(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메트)아크릴레이트;

[0080] 글리시딜(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트;

[0081] 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 할로겐 함유 (메트)아크릴레이트;

- [0082] 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트;
- [0083] 3-옥세타닐메틸(메트)아크릴레이트, 3-메틸-옥세타닐메틸(메트)아크릴레이트, 3-에틸-옥세타닐메틸(메트)아크릴레이트, 3-부틸-옥세타닐메틸(메트)아크릴레이트, 3-헥실-옥세타닐메틸(메트)아크릴레이트 등의 옥세탄기 함유(메트)아크릴레이트;
- [0084] 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 부티로락톤(메트)아크릴레이트 등의 복소환을 갖는 (메트)아크릴레이트나, 하이드록시피발산 네오펜틸글리콜(메트)아크릴산 부가물, p-페닐페놀(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0085] 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는 (메트)아크릴산, 카르복시에틸아크릴레이트, 카르복시펜틸아크릴레이트, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이소크로톤산 등의 카르복실기 함유 모노머를 들 수 있다.
- [0086] 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면 N-비닐피롤리돈, N-비닐-ε-카프로락탐, 메틸비닐피롤리돈 등의 락탐계 비닐 모노머; 비닐피리딘, 비닐피페리딘, 비닐피리미딘, 비닐피페라진, 비닐피라진, 비닐피롤, 비닐이미다졸, 비닐옥사졸, 비닐모르폴린 등의 질소 함유 복소환을 갖는 비닐계 모노머 등을 들 수 있다.
- [0087] 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 이용할 수 있다. 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물은 말단 또는 분자 중에 (메트)아크릴기 등의 활성 이중 결합기를 갖고, 또한 활성 메틸렌기를 갖는 화합물이다. 활성 메틸렌기로서는, 예를 들면 아세토아세틸기, 알콕시말로닐기, 또는 시아노아세틸기 등을 들 수 있다. 상기 활성 메틸렌기가 아세토아세틸기인 것이 바람직하다. 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 2-아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-아세토아세톡시프로필(메트)아크릴레이트, 2-아세토아세톡시-1-메틸에틸(메트)아크릴레이트 등의 아세토아세톡시알킬(메트)아크릴레이트; 2-에톡시말로닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 2-시아노아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, N-(2-시아노아세톡시에틸)아크릴아미드, N-(2-프로피오닐아세톡시부틸)아크릴아미드, N-(4-아세토아세톡시메틸벤질)아크릴아미드, N-(2-아세토아세틸아미노에틸)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물은 아세토아세톡시알킬(메트)아크릴레이트인 것이 바람직하다.
- [0088] 《다관능 라디칼 중합성 화합물》
- [0089] 또한, 2관능 이상의 다관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 2-에틸-2-부틸프로판디올디(메트)아크릴레이트, 비스페놀A 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀A 에틸렌옥사이드 부가물 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀A 프로필렌옥사이드 부가물 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀A 디글리시딜에테르디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 환상 트리메틸올프로판포르말(메트)아크릴레이트, 디옥산글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, EO변성 디글리세린테트라(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산과 다가 알코올과의 에스테르화물, 9,9-비스[4-(2-(메트)아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌을 들 수 있다. 구체예로서는, 아로닉스 M-220, M-306(토아고세이사 제조), 라이트아크릴레이트 1,9ND-A(교오에이화학사 제조), 라이트아크릴레이트 DGE-4A(교오에이화학사 제조), 라이트아크릴레이트 DCP-A(교오에이화학사 제조), SR-531(Sartomer사 제조), CD-536(Sartomer사 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라서 각종의 에폭시(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트나 각종의 (메트)아크릴레이트계 모노머 등을 들 수 있다.
- [0090] 라디칼 중합성 화합물은 편광자와의 밀착성과 광학 내구성을 양립시키는 관점에서 단관능 라디칼 중합성 화합물과 다관능 라디칼 중합성 화합물을 병용하는 것이 바람직하다. 통상적으로는 라디칼 중합성 화합물 100중량%에 대하여 단관능 라디칼 중합성 화합물 3 ~ 80중량%와 다관능 라디칼 중합성 화합물 20 ~ 97중량%의 비율로 병용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 《라디칼 중합 경화형 형성재의 양태》
- [0092] 라디칼 중합 경화성 형성재는 활성 에너지선 경화형 또는 열 경화형의 형성재로서 이용할 수 있다. 활성 에너지선에 전자선 등을 이용하는 경우에는 당해 활성 에너지선 경화형 형성재는 광 중합 개시제를 함유할 필요는 없지만, 활성 에너지선에 자외선 또는 가시광선을 이용하는 경우에는 광 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 경화성 성분을 열 경화성 성분으로서 이용하는 경우에는 당해 형성재는 열 중합 개시제

를 함유하는 것이 바람직하다.

[0093] <<광 중합 개시제>>

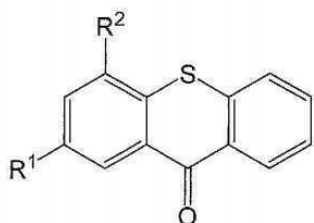
[0094] 라디칼 중합성 화합물을 이용하는 경우의 광 중합 개시제는 활성 에너지선에 의해 적절하게 선택된다. 자외선 또는 가시광선에 의해 경화시키는 경우에는 자외선 또는 가시광선 개열(開裂)의 광 중합 개시제가 이용된다. 상기 광 중합 개시제로서는, 예를 들면 벤질, 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 4-(2-하이드록시에톡시)페닐(2-하이드록시-2-프로필)케톤, α -하이드록시- α, α' -디메틸아세토페논, 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, α -하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등의 방향족 케톤 화합물; 메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모르폴리노프로판-1 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인부틸에테르, 아니소인메틸에테르 등의 벤조인에테르계 화합물; 벤질디메틸케탈 등의 방향족 케탈계 화합물; 2-나프탈렌설폰닐클로라이드 등의 방향족 설폰닐클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(*o*-에톡시카보닐)옥심 등의 광활성 옥심계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 도데실티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄페퀴논; 할로젠화 케톤; 아실포스핀옥사이드; 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 광 중합 개시제의 배합량은 경화성 성분(라디칼 중합성 화합물)의 전체량 100중량부에 대하여 20중량부 이하이다. 광 중합 개시제의 배합량은 0.01 ~ 20중량부인 것이 바람직하고, 나아가 0.05 ~ 10중량부, 나아가 0.1 ~ 5중량부인 것이 바람직하다.

[0096] 상기 경화형 형성재를 경화성 성분으로서 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 가시광선 경화형으로 이용하는 경우에는 특히 380nm 이상의 광에 대하여 고감도인 광 중합 개시제를 이용하는 것이 바람직하다. 380nm 이상의 광에 대하여 고감도인 광 중합 개시제에 대해서는 후술한다.

[0097] 상기 광 중합 개시제로서는, 하기 화학식(1)로 표시되는 화합물;

[0098] [화학식(1)]



[0099]

[0100] (식 중, R^1 및 R^2 는 -H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, -iPr 또는 Cl를 나타내고, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하여도 된다)을 단독으로 사용하거나, 또는 화학식(1)로 표시되는 화합물과 후술하는 380nm 이상의 광에 대하여 고감도인 광 중합 개시제를 병용하는 것이 바람직하다. 화학식(1)로 표시되는 화합물을 사용한 경우, 380nm 이상의 광에 대하여 고감도인 광 중합 개시제를 단독으로 사용한 경우에 비해 밀착성이 우수하다. 화학식(1)로 표시되는 화합물 중에서도 R^1 및 R^2 가 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 인 디에틸티오크산톤이 특히 바람직하다. 당해 형성재 중의 화학식(1)로 표시되는 화합물의 조성 비율은, 경화성 성분의 전체량 100중량부에 대하여 0.1 ~ 5중량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 4중량부인 것이 보다 바람직하며, 0.9 ~ 3중량부인 것이 더욱 바람직하다.

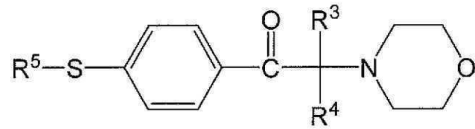
[0101] 또한, 필요에 따라서 중합 개시 조제를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 개시 조제로서는 트리에틸아민, 디에틸아민, N-메틸디에탄올아민, 에탄올아민, 4-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조산메틸, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산이소아밀 등을 들 수 있고, 4-디메틸아미노벤조산에틸이 특히 바람직하다. 중합 개시 조제를 사용하는 경우, 그 첨가량은 경화성 성분의 전체량 100중량부에 대하여 통상적으로 0 ~ 5중량부, 바람직하게는 0 ~ 4중량부, 가장 바람직하게는 0 ~ 3중량부이다.

[0102] 또한, 필요에 따라서 공지의 광 중합 개시제를 병용할 수 있다. 광 중합 개시제로서는, 380nm 이상의 광에 대하여 고감도인 광 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 2-메틸-1-(4-메틸티오펜)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메

틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(η 5-2,4-사이클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄 등을 들 수 있다.

[0103] 특히, 광 중합 개시제로서 화학식(1)의 광 중합 개시제에 더하여, 추가로 하기 화학식(2)로 표시되는 화합물;

[0104] [화학식(2)]



[0105]

[0106] (식 중, R^3 , R^4 및 R^5 는 -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -iPr 또는 Cl을 나타내고, R^3 , R^4 및 R^5 는 동일 또는 상이하여도 된다)을 사용하는 것이 바람직하다. 화학식(2)로 표시되는 화합물로서는, 시판품이기도 한 2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노프로판-1-온(상품명: IRGACURE907, 제조사: BASF)이 바람직하게 사용 가능하다. 그 외에, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1(상품명: IRGACURE369, 제조사: BASF), 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논(상품명: IRGACURE379, 제조사: BASF)이 감도가 높기 때문에 바람직하다.

[0107] <활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물과 수소 인발 작용(hydrogen abstraction)이 있는 라디칼 중합 개시제>

[0108] 상기 활성 에너지전 경화형 형성재에 있어서, 라디칼 중합성 화합물로서 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 이용하는 경우에는 수소 인발 작용이 있는 라디칼 중합 개시제와 조합하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0109] 수소 인발 작용이 있는 라디칼 중합 개시제로서, 예를 들면 티오크산톤계 라디칼 중합 개시제, 벤조페논계 라디칼 중합 개시제 등을 들 수 있다. 상기 라디칼 중합 개시제는 티오크산톤계 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 티오크산톤계 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 화학식(1)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 티오크산톤, 디메틸티오크산톤, 디에틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 클로로티오크산톤 등을 들 수 있다. 화학식(1)로 표시되는 화합물 중에서도 R^1 및 R^2 가 -CH₂CH₃인 디에틸티오크산톤이 특히 바람직하다.

[0110] 상기 활성 에너지전 경화형 형성재에 있어서, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물과 수소 인발 작용이 있는 라디칼 중합 개시제를 함유하는 경우에는, 경화성 성분의 전체량을 100중량%로 하였을 때, 상기 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 1 ~ 50중량%, 및 라디칼 중합 개시제를 경화성 성분의 전체량 100중량부에 대하여 0.1 ~ 10중량부 함유하는 것이 바람직하다.

[0111] <<열 중합 개시제>>

[0112] 열 중합 개시제로서는, 보강막을 형성할 때에 열 개열에 의해 중합이 개시되지 않는 것이 바람직하다. 예를 들면 열 중합 개시제로서는, 10시간 반감기 온도가 65℃ 이상, 나아가 75 ~ 90℃인 것이 바람직하다. 또한, 이 반감기란, 중합 개시제의 분해 속도를 나타내는 지표이며 중합 개시제의 잔존량이 절반으로 될 때까지의 시간을 말한다. 임의의 시간에서 반감기를 얻기 위한 분해 온도나 임의의 온도에서의 반감기 시간에 관해서는 제조사 카탈로그 등에 기재되어 있으며, 예를 들면 니폰유시 가부시키가이샤의 "유기 과산화물 카탈로그 제9판(2003년 5월)" 등에 기재되어 있다.

[0113] 열 중합 개시제로서는, 예를 들면 과산화 라우로일(10시간 반감기 온도: 64℃), 과산화 벤조일(10시간 반감기 온도: 73℃), 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산(10시간 반감기 온도: 90℃), 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트(10시간 반감기 온도: 49℃), 디(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트(10시간 반감기 온도: 51℃), t-부틸퍼옥시네오데카노에이트(10시간 반감기 온도: 48℃), t-헥실퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 디라우로일퍼옥사이드(10시간 반감기 온도: 64℃), 디-n-옥타노일퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(10시간 반감기 온도: 66℃), 디(4-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드(10시간 반감기 온도: 73℃), t-부틸퍼옥시이소부티레이트(10시간 반감기 온

도: 81℃), 1,1-디(t-헥실퍼옥시)사이클로헥산 등의 유기계 과산화물을 들 수 있다.

[0114] 또한, 열 중합 개시제로서는, 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(10시간 반감기 온도: 67℃), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(10시간 반감기 온도: 67℃), 1,1-아조비스-사이클로헥산-1-카보니트릴(10시간 반감기 온도: 87℃) 등의 아조계 화합물을 들 수 있다.

[0115] 열 중합 개시제의 배합량은 경화성 성분(라디칼 중합성 화합물)의 전체량 100중량부에 대하여 0.01 ~ 20중량부이다. 열 중합 개시제의 배합량은 나아가 0.05 ~ 10중량부, 나아가 0.1 ~ 3중량부인 것이 바람직하다.

[0116] <<양이온 중합 경화형 형성제>>

[0117] 양이온 중합 경화형 형성제의 경화성 성분으로서의 에폭시기나 옥세타닐기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 에폭시기를 갖는 화합물은 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 알려져 있는 각종의 경화성 에폭시 화합물을 이용할 수 있다. 바람직한 에폭시 화합물로서, 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기와 적어도 1개의 방향환을 갖는 화합물(방향족계 에폭시 화합물)이나, 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기를 갖고 그 중 적어도 1개는 지환식 환을 구성하는 인접한 2개의 탄소 원자의 사이에 형성되어 있는 화합물(지환식 에폭시 화합물) 등을 들 수 있다.

[0118] <<광 양이온 중합 개시제>>

[0119] 양이온 중합 경화형 형성제는 경화성 성분으로서 이상 설명한 에폭시 화합물 및 옥세탄 화합물을 함유하고, 이들은 어느 것도 양이온 중합에 의해 경화하는 것인 점에서, 광 양이온 중합 개시제가 배합된다. 이 광 양이온 중합 개시제는 가시광선, 자외선, X선, 전자선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해 양이온 종 또는 루이스산을 발생하여 에폭시기나 옥세타닐기의 중합 반응을 개시한다.

[0120] <기타 성분>

[0121] 본 발명에 관한 경화형 형성제는 하기 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

[0122] <아크릴계 올리고머>

[0123] 본 발명에 관한 활성 에너지선 경화형 형성제는 상기 라디칼 중합성 화합물에 관한 경화성 성분에 더하여 (메트)아크릴 모노머를 중합하여 이루어지는 아크릴계 올리고머를 함유할 수 있다. 활성 에너지선 경화형 형성제 중에 아크릴계 올리고머를 함유함으로써, 상기 보강막에 활성 에너지선을 조사·경화시킬 때의 경화 수축을 저감하여 보강막과 편광자의 계면 응력을 감소시킬 수 있다. 경화 수축을 충분히 억제하기 위해서는, 경화성 성분의 전체량 100중량부에 대하여 아크릴계 올리고머의 함유량은 20중량부 이하인 것이 바람직하고, 15중량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 형성제 중의 아크릴계 올리고머의 함유량이 지나치게 많으면 해당 형성제에 활성 에너지선을 조사한 때의 반응 속도의 저하가 심하고 경화 불량이 되는 경우가 있다. 한편, 경화성 성분의 전체량 100중량부에 대하여 아크릴계 올리고머를 3중량부 이상 함유하는 것이 바람직하고, 5중량부 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0124] 활성 에너지선 경화형 형성제는 도공시의 작업성이나 균일성을 고려한 경우, 저점도인 것이 바람직하기 때문에, (메트)아크릴 모노머를 중합하여 이루어지는 아크릴계 올리고머도 저점도인 것이 바람직하다. 저점도이며, 또한 보강막의 경화 수축을 방지할 수 있는 아크릴계 올리고머로서는, 중량 평균 분자량(Mw)이 15,000 이하인 것이 바람직하고, 10,000 이하인 것이 보다 바람직하며, 5,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 한편, 보강막의 경화 수축을 충분히 억제하기 위해서는 아크릴계 올리고머의 중량 평균 분자량(Mw)이 500 이상인 것이 바람직하고, 1,000 이상인 것이 보다 바람직하며, 1,500 이상인 것이 특히 바람직하다. 아크릴계 올리고머를 구성하는 (메트)아크릴 모노머로서는, 구체적으로 예를 들면 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-니트로프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, S-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, n-펜틸(메트)아크릴레이트, t-펜틸(메트)아크릴레이트, 3-펜틸(메트)아크릴레이트, 2,2-디메틸부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 세틸(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 4-메틸-2-프로필펜틸(메트)아크릴레이트, N-옥타데실(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산(탄소 수 1-20) 알킬 에스테르류, 또한, 예를 들면 사이클로알킬(메트)아크릴산(예를 들면 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 사이클로펜틸(메트)아크릴레이트 등), 아랄킬(메트)아크릴레이트(예를 들면, 벤질(메트)아크릴레이트 등), 다환식 (메트)아크릴레이트(예를 들면 2-이소보르닐(메트)아크릴레이트, 2-노르보르닐메틸 (메트)아크릴레이트, 5-노르보르닐-2-일-메틸(메트)아크릴레이트, 3-메틸-2-노르보르닐메틸(메트)아크릴레

이트 등), 하이드록시기 함유 (메트)아크릴산 에스테르류(예를 들면 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필메틸-부틸(메트)메타크릴레이트 등), 알콕시기 또는 페녹시기 함유 (메트)아크릴산 에스테르류(2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등), 에폭시기 함유 (메트)아크릴산 에스테르류(예를 들면 글리시딜(메트)아크릴레이트 등), 할로젠 함유 (메트)아크릴산 에스테르류(예를 들면 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실(메트)아크릴레이트 등), 알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트(예를 들면 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등) 등을 들 수 있다. 이들 (메트)아크릴레이트는 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 아크릴계 올리고머의 구체예로서는 토아고세이사 제조의 "ARUFON", 쇼켄가가꾸사 제조의 "엑트플로우", BASF 재팬사 제조의 "JONCRYL" 등을 들 수 있다.

[0125] <광산(光酸) 발생제>

[0126] 상기 활성 에너지선 경화형 형성재에 있어서, 광산 발생제를 함유할 수 있다. 상기 활성 에너지선 경화형 형성재에 광산 발생제를 함유하는 경우, 광산 발생제를 함유하지 않는 경우에 비하여 보강막의 내수성 및 내구성을 비약적으로 향상시킬 수 있다. 광산 발생제는 하기 화학식(3)으로 표시할 수 있다:

[0127] [화학식(3)]

[0128] $L^+ X^-$

[0129] (단, L^+ 는 임의의 오늄 양이온을 나타낸다. 또한, X^- 는 PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $SbCl_6^-$, $BiCl_5^-$, $SnCl_6^-$, ClO_4^- , 디티오카바메이트 음이온, SCN^- 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 상대 음이온을 나타낸다.)

[0130] 광산 발생제를 구성하는 바람직한 오늄 염의 구체예로서는 PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $SbCl_6^-$, $BiCl_5^-$, $SnCl_6^-$, ClO_4^- , 디티오카바메이트 음이온, SCN^- 으로부터 선택되는 음이온으로 이루어지는 오늄 염이다.

[0131] 구체적으로는, 「사이라큐어 UVI-6992」, 「사이라큐어 UVI-6974」(이상, 다우·케미칼 일본 주식회사 제조), 「아데카옵토마-SP150」, 「아데카옵토마-SP152」, 「아데카옵토마 SP170」, 「아데카옵토마 SP172」(이상, 주식회사 ADEKA 제조) 「IRGACURE250」(시바스페셜티 케미칼스사 제조), 「CI-5102」, 「CI-2855」(이상, 닛폰소다사 제조), 「산에이드 SI-60L」, 「산에이드 SI-80L」, 「산에이드 SI-100L」, 「산에이드 SI-110L」, 「산에이드 SI-180L」(이상, 산신가가꾸사 제조), 「CPI-100P」, 「CPI-100A」(이상, 산아프로 주식회사 제조), 「WPI-069」, 「WPI-113」, 「WPI-116」, 「WPI-041」, 「WPI-044」, 「WPI-054」, 「WPI-055」, 「WPAG-281」, 「WPAG-567」, 「WPAG-596」(이상, 와코준야쿠사 제조)가 광산 발생제의 바람직한 구체예로서 들 수 있다.

[0132] 광산 발생제의 함유량은 경화성 성분의 전체량 100중량부에 대하여 10중량부 이하이며, 0.01 ~ 10중량부인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 5중량부인 것이 보다 바람직하며, 0.1 ~ 3중량부인 것이 특히 바람직하다.

[0133] 상기 경화형의 형성재에 의한 보강막의 형성은, 편광자의 면에 경화형 형성재를 도공하고, 그 후 경화함으로써 이루어진다.

[0134] 편광자는 상기 경화형 형성재를 도공하기 전에 표면 개질 처리를 수행하여도 된다. 구체적인 처리로서는 코로나 처리, 플라즈마 처리, 비누화 처리에 의한 처리 등을 들 수 있다.

[0135] 경화형 형성재의 도공 방식은 당해 경화형 형성재의 점도나 목적으로 하는 두께에 따라 적절하게 선택된다. 도공 방식의 예로서, 예를 들면 리버스 코터, 그라비아 코터(다이렉트, 리버스나 오프셋), 바 리버스 코터, 롤 코터, 다이 코터, 바 코터, 로드 코터 등을 들 수 있다. 그 밖에, 도공에는 디핑(dipping) 방식 등의 방식을 적절하게 사용할 수 있다.

[0136] <형성재의 경화>

[0137] 상기 경화형 형성재는 활성 에너지선 경화형 형성재 또는 열 경화형 형성재로서 이용된다. 활성 에너지선 경화형 형성재에서는 전자선 경화형, 자외선 경화형, 가시광선 경화형의 양태로 이용할 수 있다.

[0138] <<활성 에너지선 경화형>>

- [0139] 활성 에너지선 경화형 형성재에서는 편광자에 활성 에너지선 경화형 형성재를 도공한 후 활성 에너지선(전자선, 자외선, 가시광선 등)을 조사하고, 활성 에너지선 경화형 형성재를 경화하여 보강막을 형성한다. 활성 에너지선(전자선, 자외선, 가시광선 등)의 조사 방향은 임의의 적절한 방향에서 조사할 수 있다. 바람직하게는 보강막 측에서 조사한다.
- [0140] <<전자선 경화형>>
- [0141] 전자선 경화형에 있어서, 전자선의 조사 조건은 상기 활성 에너지선 경화형 형성재를 경화할 수 있는 조건이라면 임의의 적절한 조건을 채용할 수 있다. 예를 들면, 전자선 조사는 가속 전압이 바람직하게는 5kV ~ 300kV이며, 더욱 바람직하게는 10kV ~ 250kV이다. 가속 전압이 5kV 미만인 경우 전자선이 보강막 최심부(最深部)까지 닿지 않아 경화 부족이 될 우려가 있고, 가속 전압이 300kV를 초과하면 시료를 통과하는 침투력이 지나치게 강해서 편광자에 손상을 줄 우려가 있다. 조사선량(照射線量)으로서는 5 ~ 100kGy, 더욱 바람직하게는 10 ~ 75kGy이다. 조사선량이 5kGy 미만인 경우는 접착제가 경화 부족이 되고, 100kGy를 초과하면 편광자에 손상을 주어 기계적 강도의 저하나 황변이 발생하여 소정의 광학 특성을 얻을 수 없다.
- [0142] 전자선 조사는 통상적으로 불활성 가스 중에서 조사를 수행하지만, 필요하다면 대기 중이나 산소를 약간 도입한 조건에서 수행하여도 된다.
- [0143] <<자외선 경화형, 가시광선 경화형>>
- [0144] 활성 에너지선으로서, 파장 범위 380nm ~ 450nm의 가시광선을 포함하는 것, 특히 파장 범위 380nm ~ 450nm의 가시광선의 조사량이 가장 많은 활성 에너지선을 사용하는 것이 바람직하다. 활성 에너지선으로서, 갈륨 붕합 메탈할라이드 램프, 파장 범위 380 ~ 440nm를 발광하는 LED 광원이 바람직하다. 또는 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 백열 전구, 크세논 램프, 할로겐 램프, 카본아크등, 메탈할라이드 램프, 형광등, 텅스텐 램프, 갈륨 램프, 엑시머 레이저 또는 태양광 등의 자외선과 가시광선을 포함하는 광원을 사용할 수 있으며, 밴드 패스 필터를 이용하여 380nm보다 단파장의 자외선을 차단하여 이용할 수도 있다.
- [0145] <<열 경화형>>
- [0146] 한편, 열 경화형 형성재는 편광자에 도포한 후에 가열함으로써 열 중합 개시제에 의해 중합을 개시하고 경화물층(보강막)을 형성한다. 가열 온도는 열 중합 개시제에 따라서 설정되지만 60 ~ 200℃ 정도, 바람직하게는 80 ~ 150℃이다.
- [0147] 또한, 상기 보강막을 형성하는 재료로서는, 예를 들면 시아노아크릴레이트계 형성재, 에폭시계 형성재, 또는 이소시아네이트계 형성재를 이용할 수 있다.
- [0148] 시아노아크릴레이트계 형성재로서는, 예를 들면 메틸- α -시아노아크릴레이트, 에틸- α -시아노아크릴레이트, 부틸- α -시아노아크릴레이트, 옥틸- α -시아노아크릴레이트 등의 알킬- α -시아노아크릴레이트, 사이클로헥실- α -시아노아크릴레이트, 메톡시- α -시아노아크릴레이트 등을 들 수 있다. 시아노아크릴레이트계 형성재로서는 예를 들면, 시아노아크릴레이트계 접착제로서 이용되는 것을 이용할 수 있다.
- [0149] 에폭시계 형성재는 에폭시 수지 단체로 이용하여도 되고, 에폭시 경화제를 함유하여도 된다. 에폭시 수지를 단체로 이용하는 경우에는 광 중합 개시제를 첨가하여 활성 에너지선을 조사함으로써 경화시킨다. 에폭시계 형성재로서 에폭시 경화제를 첨가하는 경우에는, 예를 들면 에폭시계 접착제로서 이용되는 것을 이용할 수 있다. 에폭시계 형성재의 사용 형태는 에폭시 수지와 그 경화제를 함유하여 이루어지는 1액형으로서 이용할 수도 있지만, 에폭시 수지에 경화제를 배합하는 2액형으로서 이용할 수 있다. 에폭시계 형성재는 통상적으로 용액으로서 이용된다. 용액은 용제계이어도 되고, 에멀전, 콜로이드 분산액, 수용액 등의 수계이어도 된다.
- [0150] 에폭시 수지로서는, 분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 각종 화합물을 예시할 수 있고, 예를 들면 비스페놀형 에폭시 수지, 지방족계 에폭시 수지, 방향족계 에폭시 수지, 할로겐화 비스페놀형 에폭시 수지, 비페닐계 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시 수지는 에폭시 당량이나 관능기 수에 따라서 적절하게 결정할 수 있지만, 내구성의 관점에서 에폭시 당량 500 이하인 것이 바람직하게 이용된다.
- [0151] 에폭시 수지의 경화제는 특별히 제한되지 않고, 페놀 수지계, 산무수물계, 카복실산계, 폴리아민계 등의 각종의 것을 사용할 수 있다. 페놀 수지계의 경화제로서는, 예를 들면 페놀 노볼락 수지, 비스페놀 노볼락 수지, 크실릴렌 페놀 수지, 크레졸 노볼락 수지 등이 이용된다. 산무수물계의 경화제로서는; 무수말레산, 테트라하이드로 무수프탈산, 헥사하이드로 무수프탈산, 무수숙신산 등을 들 수 있고, 카복실산계의 경화제로서는 피로멜리트산, 트리멜리트산 등의 카복실산류 및 비닐에테르를 부가한 블록 카복실산류를 들 수 있다. 또한, 에폭시계 2액 형

성제로서는, 예를 들면 에폭시 수지와 폴리티올의 2액으로 이루어지는 것, 에폭시 수지와 폴리아미드의 2액으로 이루어지는 것 등을 이용할 수 있다.

- [0152] 경화제의 배합량은 에폭시 수지와와의 당량에 따라 다르지만, 에폭시 수지 100중량부에 대하여 30 ~ 70중량부, 나아가 40 ~ 60중량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0153] 또한, 에폭시계 형성제에는 에폭시 수지 및 그 경화제에 더하여 각종의 경화 촉진제를 이용할 수 있다. 경화 촉진제로서는, 예를 들면 각종 이미다졸계 화합물 및 그 유도체, 디시안디아미드 등을 들 수 있다.
- [0154] 이소시아네이트계 형성제로서는, 점착제층의 형성에 있어서 가교제로서 이용하는 것을 들 수 있다. 이소시아네이트계 가교제로서는 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리이소시아네이트 화합물을 이소시아네이트계 형성제로서 사용할 수 있다. 상세하게는, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 1,3-비스이소시아나토메틸사이클로헥산, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, m-이소프로페닐- α , α -디메틸벤질이소시아네이트, 메틸렌비스4-페닐이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트 또는 이들의 2량체나 이소시아누르산 트리스(6-이소시아네이트헥실) 등의 3량체, 나아가 이들의 뷰렛(biuret)이나 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올이나 다가 아민과 반응시킨 것 등을 들 수 있다. 또한, 이소시아네이트계 가교제로서는, 이소시아누르산 트리스(6-이소시아네이트헥실) 등의 이소시아네이트기를 3개 이상 갖는 것이 바람직하다. 이소시아네이트계 형성제로서는, 예를 들면 이소시아네이트계 점착제로서 이용되는 것을 들 수 있다.
- [0155] 이소시아네이트계 형성제 중에서도 본 발명에서는, 분자 구조적으로 환상 구조(벤젠환, 시아누레이트환, 이소시아누레이트환 등)가 구조 중에서 차지하는 비율이 큰 단단한(rigid) 구조의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이소시아네이트계 형성제로서는, 예를 들면 트리메틸올프로판-트리-톨릴렌이소시아네이트, 트리스(헥사메틸렌이소시아네이트)이소시아누레이트 등이 바람직하게 이용된다.
- [0156] 또한, 상기 이소시아네이트계 가교제는 말단 이소시아네이트기에 보호기를 부여한 것을 이용할 수 있다. 보호기로서는 옥심이나 락탐 등이 있다. 이소시아네이트기를 보호한 것은 가열함으로써 이소시아네이트기로부터 보호기를 해리시켜 이소시아네이트기가 반응하게 된다.
- [0157] 또한, 이소시아네이트기의 반응성을 올리기 위해 반응 촉매를 이용할 수 있다. 반응 촉매는 특별히 제한되지 않지만, 주석계 촉매 또는 아민계 촉매가 바람직하다. 반응 촉매는 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 반응 촉매의 사용량은 통상적으로 이소시아네이트계 가교제 100중량부에 대하여 5중량부 이하로 사용된다. 반응 촉매량이 많으면 가교 반응 속도가 빨라져서 형성제의 발포가 생긴다. 발포 후의 형성제를 사용하여도 충분한 점착성은 얻을 수 없다. 통상적으로, 반응 촉매를 사용하는 경우에는 0.01 ~ 5중량부, 나아가 0.05 ~ 4중량부가 바람직하다.
- [0158] 주석계 촉매로서는 무기계, 유기계의 어느 것도 사용할 수 있지만 유기계가 바람직하다. 무기계 주석계 촉매로서는, 예를 들면 염화 제1주석, 염화 제2주석 등을 들 수 있다. 유기계 주석계 촉매는 메틸기, 에틸기, 에테르기, 에스테르기 등의 골격을 갖는 지방족기, 지환족기 등의 유기기를 적어도 하나 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면 테트라-n-부틸주석, 트리-n-부틸주석아세테이트, n-부틸주석트리클로라이드, 트리메틸주석하이드록사이드, 디메틸주석디클로라이드, 디부틸주석디라우레이트 등을 들 수 있다.
- [0159] 또한, 아민계 촉매로서는, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 퀴누클리딘, 아미딘, 디아자비스사이클로운데센 등의 지환족기 등의 유기기를 적어도 하나 갖는 것이 바람직하다. 그 밖에, 아민계 촉매로서는 트리에틸아민 등을 들 수 있다. 또한 상기 이외의 반응 촉매로서는 나프텐산 코발트, 벤질트리메틸암모늄하이드록사이드 등이 예시될 수 있다.
- [0160] 이소시아네이트계 형성제는 통상적으로 용액으로서 이용된다. 용액은 용제계이어도 되고, 에멀전, 콜로이드 분산액, 수용액 등의 수계이어도 된다. 유기 용제로서는, 형성제를 구성하는 성분을 균일하게 용해하면 특별한 제한은 없다. 유기 용제로서는, 예를 들면 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트 등을 들 수 있다. 또한, 수계로 하는 경우에도, 예를 들면 n-부틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 아세톤 등의 케톤류를 배합할 수도 있다. 수계로 하는 경우에는 분산제를 사용하거나, 이소시아네이트계 가교제에 카복실산 염, 술폰산 염, 4급 암모늄 염 등의 이소시아네이트기와 반응성이 낮은 관능기나, 폴리에틸렌글리콜 등의 수분산성 성분을 도입함으로써 수행할 수 있다.
- [0161] 시아노아크릴레이트계 형성제, 에폭시계 형성제, 또는 이소시아네이트계 형성제에 의한 보강막의 형성(경화)은 상기 형성제의 종류에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 통상적으로는 30 ~ 100℃ 정도, 바람직하게는 50 ~

80℃에서 0.5 ~ 15분간 정도 건조함으로써 이루어진다. 또한, 시아노아크릴레이트계 형성재의 경우에는 경화가 빠르기 때문에 상기 시간보다 짧은 시간으로 보강막을 형성할 수 있다.

- [0162] 또한, 상기 보강막을 형성하는 재료로서는 폴리우레탄을 이용할 수 있다. 폴리우레탄은 고분자 폴리올 화합물 및/또는 저분자 폴리올과 이소시아네이트 화합물의 반응물을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 폴리우레탄에는 고분자 폴리올 화합물과 이소시아네이트 화합물 외에 추가로 섀 연장제로서 저분자의 폴리아미노 화합물 및/또는 폴리올 화합물을 반응시킬 수 있다.
- [0163] 상기 고분자 폴리올 화합물은 중량 평균 분자량 100 ~ 4,000이며, 1분자 중에 수산기를 2개 또는 그 이상을 갖는 것이 바람직하고, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올 등이 사용된다. 상기 고분자 폴리올 화합물로서는 중량 평균 분자량이 500 ~ 4,000이 바람직하고, 나아가 600 ~ 3,500인 것이 바람직하며, 1,000 ~ 3,000인 것이 보다 바람직하다.
- [0164] 폴리에테르폴리올로서는 지방족 폴리에테르폴리올이나 방향족 폴리에테르폴리올을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜 등의 2가 알코올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨 등의 3가 알코올 등의 저분자 폴리올에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 테트라하이드로퓨란 등을 부가 중합시켜 이루어지는 폴리에테르가 이용된다. 이는 단독으로 사용하여도 되고 또한 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 된다.
- [0165] 폴리에스테르폴리올로서는 지방족 폴리에스테르폴리올이나 방향족 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 상기의 2가 알코올, 디프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 알코올과, 아디프산, 아젤라산, 세박산 등의 2염기산과의 중축합물로 이루어지는 폴리에스테르가 이용된다. 이들은 단독으로 사용하여도 되고 또한 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 된다.
- [0166] 또한, 분자의 양 말단에 수산기를 갖는 폴리부타디엔, 부타디엔·아크릴로니트릴 공중합체, 폴리이소프렌 등의 폴리디엔계 폴리올류, 분자의 양 말단에 수산기를 갖는 폴리부타디엔 수첨물(水添物), 폴리이소프렌 수첨물, 폴리이소부틸렌 등의 폴리올레핀계 폴리올류 등을 들 수 있다.
- [0167] 또한, 상기 섀 연장제로서 이용되는 폴리아미노 화합물로서는 지방족 폴리아미노 화합물이나 방향족 폴리아미노 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 에틸렌디아민, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄(MOCA), 디에틸톨루엔디아민(DETDA), 4,4'-비스-(sec-부틸)디페닐메탄, 2,4-톨릴렌디아민, 2,6-톨릴렌디아민, 크실릴렌디아민, 헥산디아민, 이소포론디아민 등을 들 수 있다. 특히, 에틸렌디아민 등이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용하여도 되고 또한 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 된다.
- [0168] 또한, 상기 저분자 폴리올, 섀 연장제로서 이용되는 폴리올 화합물로서는 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올에서 예시한 저분자 폴리올을 들 수 있다.
- [0169] 상기 섀 연장제는 상기 고분자 폴리올 화합물 100중량부에 대하여 0.1 ~ 10중량부 이용되는 것이 바람직하고, 0.5 ~ 7중량부 이용되는 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 5중량부 이용되는 것이 더욱 바람직하다. 섀 연장제의 사용에 의해 충분히 분자량을 올려서 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0170] 상기 이소시아네이트 화합물은 이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 폴리이소시아네이트(이소시아네이트 화합물)이며, 상기 이소시아네이트계 형성재와 동일한 것을 이용할 수 있다. 또한, 이소시아네이트 화합물은 상기 폴리에스테르폴리올에서 예시한 저분자 폴리올과 상기 예시의 이소시아네이트 화합물을 미리 반응시킨 우레탄 프리 폴리머로서 이용할 수도 있다.
- [0171] 또한, 이들 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기와 수산기를 반응시키기 위해, 촉매로서 디부틸주석 디라우레이트, 옥토산 주석, 1,4-디아자비스아일로(2,2,2)옥탄 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0172] 폴리우레탄에 의한 보강막의 형성(경화)은 통상적으로 미리 조제(調製)한 폴리우레탄의 액상물(도공액)을 편광자에 도포함으로써 수행하여도 되고, 또는 상기 고분자 폴리올 화합물과 이소시아네이트 화합물을 함유하는 조성물을 편광자에 도포한 후에 경화시킨 반응물로서 폴리우레탄에 의해 보강막을 형성하여도 된다. 보강막의 형성은 통상적으로 30 ~ 100℃ 정도, 바람직하게는 50 ~ 80℃에서 0.5 ~ 15분 정도 건조함으로써 이루어질 수 있다.
- [0173] 또한, 상기 보강막의 형성(경화: 이를 초기 경화라고 함) 후에는 어닐링 처리를 실시하여도 된다. 어닐링 처리는, 특히 이소시아네이트계 형성재, 폴리우레탄계 형성재 등에서, 초기 경화 후에도 이소시아네이트가 충분히 반응하지 않는 경우(보강막 중에 반응기가 잔류하는 상태)에 있어서 반응을 촉진하는 것을 목적으로 실시할 수

있다. 어닐링 처리는 건조 조건 또는 가습 조건의 어느 분위기에서도 수행할 수 있다. 어닐링 처리 온도는 상기 초기 경화시의 조건과 동일하게 30 ~ 100℃ 정도, 바람직하게는 50 ~ 80℃이다. 어닐링 시간에 특별한 제한은 없다.

- [0174] 또한, 폴리우레탄의 중량 평균 분자량은 3만 ~ 20만인 것이 바람직하고, 4 ~ 15만인 것이 보다 바람직하며, 5만 ~ 13만인 것이 더욱 바람직하다.
- [0175] (중량 평균 분자량의 측정)
- [0176] 고분자 폴리올 화합물, 폴리우레탄의 중량 평균 분자량은 GPC(겔 투과 크로마토그래피)법으로 하기 조건으로 측정하였다.
- [0177] 분석 장치: 도소사 제조, HLC-8120GPC.
- [0178] 칼럼: 도소사 제조, G7000HXL + GMHXL + GMHXL.
- [0179] 칼럼 크기: 각 7.8mmΦ×30cm 계 90cm.
- [0180] 칼럼 온도: 40℃.
- [0181] 유속: 0.8ml/분.
- [0182] 주입량: 100 μl.
- [0183] 용리액: 테트라하이드로퓨란.
- [0184] 검출기: 시차 굴절계.
- [0185] 표준 시료: 폴리스티렌.
- [0186] 또한, 보강막의 형성 재료로서 이소시아네이트기, 에폭시기 등의 PVA와 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖고, 또한 (메트)아크릴로일기, 비닐기 등의 탄소-탄소 이중 결합의 라디칼 중합성의 관능기를 갖는 화합물을 이용할 수 있다. 상기 화합물로서는, 예를 들면 2-이소시아나토에틸아크릴레이트(쇼와덴코사 제조, 제품명 카렌즈 AOI), 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트(쇼와덴코사 제조, 카렌즈 BEI) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 화합물로서는 디이소시아네이트 화합물을 구성 성분으로 하는 중합물과 수산기 함유 (메트)아크릴레이트의 반응물 등을 이용할 수 있다. 이러한 반응물로서는, 예를 들면 2-하이드록시에틸아크릴레이트와 1,6-디이소시아나토헥산을 구성 성분으로 하는 중합물과의 반응물(BASF사 제조, 제품명 라로마 LR9000) 등을 들 수 있다.
- [0187] 상기 화합물은 이소시아네이트기, 에폭시기 등의 관능기를 갖는 점에서, 상기 이소시아네이트계 형성제 등과 동일하게 열 경화에 의해 보강막을 형성할 수 있으며, 나아가 어닐링 처리를 실시할 수 있다. 또한, 상기 화합물은 라디칼 중합성의 관능기를 갖기 때문에, 라디칼 중합 경화형 형성제에 관련된 활성 에너지선 경화형 또는 열 경화형의 형성제로서 이용할 수 있다. 라디칼 중합 경화형 형성제로서 이용하는 경우에는 상기 화합물은 다른 라디칼 중합성 화합물을 병용할 수 있다.
- [0188] 또한, 보강막은 경화성 성분을 함유하지 않는 형성제로부터 형성되어 있어도 되고, 예를 들면 상기 폴리비닐알코올계 수지를 주성분으로서 함유하는 형성제로부터 형성되어도 된다. 보강막을 형성하는 폴리비닐알코올계 수지는 「폴리비닐알코올계 수지」인 한, 편광자가 함유하는 폴리비닐알코올계 수지와 동일하여도 상이하여도 된다.
- [0189] 상기 폴리비닐알코올계 수지로서는, 예를 들면 폴리비닐알코올을 들 수 있다. 폴리비닐알코올은 폴리초산비닐을 비누화함으로써 얻을 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올계 수지로서는, 초산비닐과 공중합성을 갖는 단량체와의 공중합체의 비누화물을 들 수 있다. 상기 공중합성을 갖는 단량체가 에틸렌인 경우에는 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 얻어질 수 있다. 또한, 상기 공중합성을 갖는 단량체로서는 (무수)말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, (메트)아크릴산 등의 불포화 카복실산 및 그 에스테르류; 에틸렌, 프로필렌 등의 α-올레핀, (메트)알릴술폰산(소다), 술폰산 소다(모노알킬말레이트), 디술폰산 소다알킬말레이트, N-메틸올아크릴아미드, 아크릴아미드알킬술폰산 알칼리염, N-비닐피롤리돈, N-비닐피롤리돈 유도체 등을 들 수 있다. 이들 폴리비닐알코올계 수지는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 상기 보강막의 결정 용해 열량을 30mJ/mg 이상으로 제어하여 내습열성이나 내수성을 만족시키는 관점에서, 폴리초산비닐을 비누화하여 얻어진 폴리비닐알코올이 바람직하다.
- [0190] 상기 폴리비닐알코올계 수지의 비누화도는, 예를 들면 95% 이상의 것을 이용할 수 있지만, 상기 보강막의 결정

융해 열량을 30mJ/mg 이상으로 제어하여 내습열성이나 내수성을 만족시키는 관점에서는, 비누화도는 99.0% 이상이 바람직하고, 나아가 99.7% 이상이 바람직하다. 비누화도는 비누화에 의해 비닐알코올 단위로 변환될 수 있는 단위 중에서 실제로 비닐알코올 단위로 비누화되어 있는 단위의 비율을 표시한 것이며, 잔기는 비닐에스테르 단위이다. 비누화도는 JIS K 6726-1994에 준하여 구할 수 있다.

[0191] 상기 폴리비닐알코올계 수지의 평균 중합도는, 예를 들어 500 이상의 것을 이용할 수 있지만, 상기 보강막의 결정 융해 열량을 30mJ/mg 이상으로 제어하여 내습열성이나 내수성을 만족시키는 관점에서 평균 중합도는 1,000 이상이 바람직하고, 나아가 1,500 이상이 바람직하며, 나아가 2,000 이상이 바람직하다. 폴리비닐알코올계 수지의 평균 중합도는 JIS-K 6726에 준하여 측정된다.

[0192] 또한, 상기 폴리비닐알코올계 수지로서는, 상기 폴리비닐알코올 또는 그 공중합체의 측쇄에 친수성의 관능기를 갖는 변성 폴리비닐알코올계 수지를 이용할 수 있다. 상기 친수성의 관능기로서는, 예를 들어 아세토아세틸기, 카보닐기 등을 들 수 있다. 이외에, 폴리비닐알코올계 수지를 아세탈화, 우레탄화, 에테르화, 그래프트화, 인산에스테르화 등을 한 변성 폴리비닐알코올을 이용할 수 있다.

[0193] 상기 폴리비닐알코올계 수지를 주성분으로서 함유하는 형성재에는 경화성 성분(가교제) 등을 함유할 수 있다. 보강막 또는 형성재(고형분) 중의 폴리비닐알코올계 수지의 비율은 80중량% 이상인 것이 바람직하고, 나아가 90중량% 이상, 나아가 95중량% 이상인 것이 바람직하다. 단, 상기 형성재에는, 보강막의 결정 융해 열량을 30mJ/mg 이상으로 제어하기 쉬운 관점에서, 경화성 성분(가교제)을 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0194] 가교제로서는 폴리비닐알코올계 수지와 반응성을 갖는 관능기를 적어도 2개 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면 에틸렌디아민, 트리에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의, 알킬렌기와 아미노기를 2개 갖는 알킬렌디아민류; 톨릴렌디이소시아네이트, 수소화 톨릴렌디이소시아네이트, 트리메틸올프로판톨릴렌디이소시아네이트 어덕트, 트리페닐메탄트라이소시아네이트, 메틸렌비스(4-페닐메탄트라이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 및 이들의 케톤옥심 블록물 또는 페놀 블록물 등의 이소시아네이트류; 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세린 디 또는 트리글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트라이글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, 디글리시딜아민 등의 에폭시류; 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드 등의 모노알데히드류; 글리옥살, 말론디알데히드, 숙신디알데히드, 글루타르디알데히드, 말레인디알데히드, 프탈디알데히드 등의 디알데히드류; 메틸올우레아, 메틸올멜라민, 알킬화 메틸올우레아, 알킬화 메틸올화 멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민과 포름알데히드와의 축합물 등의 아미노-포름알데히드 수지; 아디프산 디히드라지드, 옥살산 디히드라지드, 말론산 디히드라지드, 숙신산 디히드라지드, 글루타르산 디히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드, 세박산 디히드라지드, 말레산 디히드라지드, 푸마르산 디히드라지드, 이타콘산 디히드라지드 등의 디카르복실산 디히드라지드; 에틸렌-1,2-디히드라진, 프로필렌-1,3-디히드라진, 부틸렌-1,4-디히드라진 등의 수용성 디히드라진을 들 수 있다. 이들 중에서도 아미노-포름알데히드 수지나 수용성 디히드라진이 바람직하다. 아미노-포름알데히드 수지로서는 메틸올기를 갖는 화합물이 바람직하다. 그 중에서도 메틸올기를 갖는 화합물인 메틸올멜라민이 특히 바람직하다.

[0195] 상기 경화성 성분(가교제)은, 내수성 향상의 관점에서 이용될 수 있지만, 그 비율은 폴리비닐알코올계 수지 100중량부에 대하여 20중량부 이하, 10중량부 이하, 5중량부 이하인 것이 바람직하다.

[0196] 상기 형성재는 상기 폴리비닐알코올계 수지를 용매에 용해시킨 용액으로 조정된다. 용매로서는, 예를 들어 물, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 N-메틸피롤리돈, 각종 글리콜류, 알코올류 등의 다가알코올류, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 등의 아민류를 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 용제로서 물을 이용한 수용액으로서 이용하는 것이 바람직하다. 상기 형성재(예를 들면, 수용액)에서의 상기 폴리비닐알코올계 수지의 농도는 특별히 제한은 없지만, 도공성이나 방치 안정성 등을 고려하면, 0.1 ~ 15중량%, 바람직하게는 0.5 ~ 10중량%이다.

[0197] 또한, 상기 형성재(예를 들면, 수용액)에 배합할 수 있는 첨가제로서는, 예를 들면 가소제, 계면활성제 등을 들 수 있다. 가소제로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜이나 글리세린 등의 다가알코올을 들 수 있다. 계면활성제로서는, 예를 들면 비이온 계면활성제를 들 수 있다.

[0198] 상기 보강막은 상기 형성재를 편광자에 도포하고 건조함으로써 형성할 수 있다. 도포 작업은 특별히 제한되지 않고, 임의의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 와이어 바 코팅법, 딥 코팅법, 다이 코팅법, 커튼 코팅법, 스프레이 코팅법, 나이프 코팅법(콤바 코팅법 등) 등 각종 수단을 채용할 수 있다.

[0199] <표면 처리층>

[0200] 본 발명의 플렉서블 편광막의 편면 또는 양면에는 표면 처리층을 설치할 수 있다. 상기 표면 처리층으로서는 하드 코트층, 방현(防眩) 처리층, 반사 방지층, 스틱킹 방지층 등을 들 수 있다. 상기 표면 처리층으로서는 하드 코트층인 것이 바람직하다. 하드 코트층의 형성 재료로서는 예를 들면, 열가소성 수지, 열 또는 방사선에 의해 경화하는 재료를 이용할 수 있다. 상기 재료로서는, 열 경화형 수지나 자외선 경화형 수지, 전자선 경화형 수지 등의 방사선 경화성 수지를 들 수 있다. 이들 중에서도, 자외선 조사에 의한 경화 처리로 간단한 가공 작업으로 효율적으로 경화 수지층을 형성할 수 있는 자외선 경화형 수지가 바람직하다. 이들 경화형 수지로서는 폴리에스테르계, 아크릴계, 우레탄계, 아미드계, 실리콘계, 에폭시계, 멜라민계 등의 각종의 것을 들 수 있고, 이들의 모노머, 올리고머, 폴리머 등이 포함된다.

[0201] 또한, 상기 표면 처리층으로서는 시인성의 향상을 목적으로 한 방현 처리층이나 반사 방지층을 설치할 수 있다. 또한, 상기 하드 코트층상에, 방현 처리층이나 반사 방지층을 설치할 수 있다. 방현 처리층의 구성 재료로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 방사선 경화형 수지, 열 경화형 수지, 열가소성 수지 등을 이용할 수 있다. 반사 방지층으로서는, 산화 티탄, 산화 지르코늄, 산화 규소, 불화 마그네슘 등이 이용된다. 반사 방지층은 복수층을 설치할 수 있다. 이외에, 표면 처리층으로서는 스틱킹 방지층 등을 들 수 있다.

[0202] 상기 표면 처리층의 두께는 표면 처리층의 종류에 따라 적절하게 설정할 수 있지만, 일반적으로는 0.1 ~ 100 μm 인 것이 바람직하다. 예를 들면, 하드 코트층의 두께는 0.5 ~ 20 μm 인 것이 바람직하다.

[0203] <점착제층>

[0204] 본 발명의 플렉서블 편광막의 편면 또는 양면에는 점착제층을 설치할 수 있다. 점착제층의 형성에는 적절한 점착제를 이용할 수 있으며, 그 종류에 대하여 특별히 제한은 없다. 점착제로서는 고무계 점착제, 아크릴계 점착제, 실리콘계 점착제, 우레탄계 점착제, 비닐알킬에테르계 점착제, 폴리비닐알코올계 점착제, 폴리비닐피롤리돈계 점착제, 폴리아크릴아미드계 점착제, 셀룰로오스계 점착제 등을 들 수 있다.

[0205] 이들 점착제 중에서도, 광학적 투명성이 우수하고 적절한 습윤성과 응집성과 점착성의 점착 특성을 나타내며 내후성이나 내열성이 우수한 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 특징을 나타내는 것으로서 아크릴계 점착제가 바람직하게 사용된다.

[0206] 점착제층을 형성하는 방법으로서, 예를 들면 상기 점착제를 박리 처리한 세퍼레이터 등에 도포하고 중합 용제 등을 건조 제거하여 점착제층을 형성한 후에 플렉서블 편광막에 전사하는 방법, 또는 플렉서블 편광막에 상기 점착제를 도포하고 중합 용제 등을 건조 제거하여 점착제층을 편광막에 형성하는 방법 등에 의해 제작된다. 또한, 점착제를 도포함에 있어서는 적절하게 중합 용제 이외의 1종 이상의 용제를 새롭게 첨가하여도 된다.

[0207] 점착제층의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 1 ~ 100 μm 정도이다. 바람직하게는 2 ~ 50 μm , 보다 바람직하게는 2 ~ 40 μm 이며, 더욱 바람직하게는 5 ~ 35 μm 이다.

[0208] 상기 점착제층이 노출되는 경우에는 실용에 제공될 때까지 박리 처리한 시트(세퍼레이터)로 점착제층을 보호하여도 된다.

[0209] <표면 보호 필름>

[0210] 또한, 본 발명의 플렉서블 편광막에는 표면 보호 필름을 설치할 수 있다. 표면 보호 필름은 통상적으로 기재 필름 및 점착제층을 갖고 당해 점착제층을 개재하여 플렉서블 편광막을 보호한다.

[0211] 표면 보호 필름의 기재 필름으로서, 검사성이나 관리성 등의 관점에서 등방성을 갖거나 또는 등방성에 가까운 필름 재료가 선택된다. 그 필름 재료로서는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 등의 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 아세테이트계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리올레핀계 수지, 아크릴계 수지와 같은 투명한 폴리머를 들 수 있다. 이들 중에서도 폴리에스테르계 수지가 바람직하다. 기재 필름은 1종 또는 2종 이상의 필름 재료의 라미네이트체로서 이용할 수도 있고, 또한 상기 필름의 연신물을 이용할 수도 있다. 기재 필름의 두께는 일반적으로는 500 μm 이하, 바람직하게는 10 ~ 200 μm 이다.

[0212] 표면 보호 필름의 점착제층을 형성하는 점착제로서는 (메트)아크릴계 폴리머, 실리콘계 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에테르, 불소계나 고무계 등의 폴리머를 베이스 폴리머로 하는 점착제를 적절히 선택하여 이용할 수 있다. 투명성, 내후성, 내열성 등의 관점에서 아크릴계 폴리머를 베이스 폴리머로 하는 아

크릴계 점착제가 바람직하다. 점착제층의 두께(건조 막 두께)는 필요로 하는 점착력에 따라 결정된다. 통상적으로 1 ~ 100 μ m 정도, 바람직하게는 5 ~ 50 μ m이다.

[0213] 또한, 표면 보호 필름에는 기재 필름에서의 점착제층을 설치한 면의 반대면에 실리콘 처리, 장쇄 알킬 처리, 불소 처리 등의 저접착성 재료에 의해, 박리 처리층을 설치할 수 있다.

[0214] <기타 광학층>

[0215] 본 발명의 플렉서블 편광막은 편광자 또는 편광 필름(편광자에 투명 보호 필름을 설치한 것)의 대체로서, 종래의 편광자나 편광 필름에서는 적용할 수 없었던 다양한 용도 전개의 확대를 도모할 수 있으며, 예를 들어 기타 광학층과 적층한 광학 필름으로서도 이용할 수 있다. 그 광학층에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 본 발명의 플렉서블 편광막을 편광자의 대체로서 이용하는 경우에는 편광자의 보호에 이용되는 보호 필름(위상차 필름, 휘도 향상 필름, 확산 필름 등도 포함함)을 이용할 수 있으며, 편광 필름의 대체로서 이용하는 경우에는 반사판이나 반투과판, 위상차 필름(1/2이나 1/4 등의 파장판을 포함함), 시각 보상 필름 등, 액정 표시 장치나 유기 EL 표시 장치 등의 화상 표시 장치 등의 형성에 이용되기도 하는 광학층을 1층 또는 2층 이상 이용할 수 있다.

[0216] <개재층>

[0217] 상기 광학층과 플렉서블 편광막은 점착제층, 점착제층, 언더코트층(프라이머층) 등의 개재층을 개재하여 적층할 수 있다. 이때, 개재층에 의해 양자를 공기 간극 없이 적층하는 것이 바람직하다.

[0218] 본 발명의 플렉서블 편광막 또는 이를 이용한 광학 필름은 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치 등의 각종 화상 표시 장치의 형성 등에 바람직하게 이용할 수 있다. 액정 표시 장치의 형성은 종래에 준하여 이루어질 수 있다. 즉, 액정 표시 장치는 일반적으로 액정 셀과 본 발명의 플렉서블 편광막 또는 이를 이용한 광학 필름, 및 필요에 따라 조명 시스템 등의 구성 부품을 적절히 조립하여 구동 회로를 내장하는 것 등에 의해 형성되지만, 본 발명의 플렉서블 편광막을 이용하는 점을 제외하고 특별히 한정되지 않고 종래에 준한다. 액정 셀에 대해서도, 예를 들어 IPS형, VA형 등의 임의의 종류의 것을 이용할 수 있지만, 특히 IPS형에 바람직하다.

[0219] [실시예]

[0220] 이하에 본 발명을 실시예를 들어 설명하지만, 본 발명은 이하에 나타난 실시예로 제한되는 것은 아니다. 또한, 각 예 중의 부 및 %는 어느 것도 중량 기준이다. 이하에 특별히 한정되지 않은 실온 방치 조건은 모두 23℃, 65% RH이다.

[0221] <편광자(A0)의 제작>

[0222] 흡수율 0.75%, Tg 75℃의 비정질의 이소프탈산 공중합 폴리에틸렌테레프탈레이트(IPA 공중합 PET) 필름(두께 : 100 μ m) 기관의 편면에 코로나 처리를 실시하고, 이 코로나 처리면에 폴리비닐알코올(중합도 4,200, 비누화도 99.2 몰%) 및 아세토아세틸 변성 PVA(중합도 1,200, 아세토아세틸 변성도 4.6%, 비누화도 99.0몰% 이상, 닛폰고세이가카쿠고교사 제조, 상품명 「고세화이머 Z200」)를 9:1의 비율로 함유하는 수용액을 25℃에서 도포 및 건조하여 두께 11 μ m의 PVA계 수지층을 형성하고, 적층체를 제작하였다.

[0223] 얻어진 적층체를 120℃의 오븐 내에서 주축이 상이한 물 사이에서 종 방향(길이 방향)으로 2.0배로 자유단 1축 연신하였다(공중 보조 연신 처리).

[0224] 이어서, 적층체를 액체 온도 30℃의 불용화욕(물 100중량부에 대하여, 붕산을 4중량부 배합하여 얻어진 붕산 수용액)에 30초간 침지시켰다(불용화 처리).

[0225] 이어서, 액체 온도 30℃의 염색욕에 편광판이 소정의 투과율이 되도록 요오드 농도, 침지 시간을 조정하면서 침지시켰다. 본 실시예에서는 물 100중량부에 대하여 요오드를 0.2중량부 배합하고 요오드화 칼륨을 1.0중량부 배합하여 얻어진 요오드 수용액에 60초간 침지시켰다(염색처리).

[0226] 이어서, 액체 온도 30℃의 가교욕(물 100중량부에 대하여, 요오드화 칼륨을 3중량부 배합하고, 붕산을 3중량부 배합하여 얻어진 붕산 수용액)에 30초간 침지시켰다(가교처리).

[0227] 그 후, 적층체를 액체 온도 70℃의 붕산 수용액(물 100중량부에 대하여, 붕산을 4중량부 배합하고, 요오드화 칼륨을 5중량부 배합하여 얻어진 수용액)에 침지시키면서 주축이 상이한 물 사이에서 종 방향(길이 방향)으로 총 연신배율이 5.5배가 되도록 1축 연신을 수행하였다(수중 연신 처리)

[0228] 그 후, 적층체를 액체 온도 30℃의 세정욕(물 100중량부에 대하여, 요오드화 칼륨을 4중량부 배합하여 얻어진 수용액)에 침지시켰다(세정처리).

[0229] 이상에 의해, 두께 5 μ m의 편광자를 포함하는 광학 필름 적층체를 획득하였다.

[0230] <편광자(A1-A2)의 제작>

[0231] 상기의 편광자(A0)의 제작에 있어서, 제조 조건을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는 편광자(A0)의 제작과 동일하게 하여 편광자(A1-A2)를 제작하였다. 편광자(A0~A2)의 두께, 광학 특성(단체 투과율, 편광도), 봉산 농도를 표 1에 나타낸다.

[0232] [표 1]

	폴리비닐알코올계 편광자				PVA계 수지층의 두께 (μm)	공중 건조 연신 배율	임재욕		수중 연신욕			세정욕	
	두께 (μm)	단체 투과율 T (%)	편광도 P (%)	봉산 함유량 (중량%)			요오드 화 칼륨의 배합량 (중량부)	침지 시간	봉산	요오드화 칼륨의 배합량 (중량부)	연신 배율		총 연신 배율
편광자 A0	5	42.8	99.99	16	11μm	2.0배	0.2부	1.0부	5부	4.0부	5.5배	4부	
편광자 A1	7	42.8	99.99	16	15μm	2.0배	0.2부	1.0부	5부	4.0부	5.5배	4부	
편광자 A2	3	42.8	99.99	16	7μm	2.0배	0.2부	1.0부	5부	4.0부	5.5배	4부	

[0233]

[0234] <편광자(B1)(두께 12 μ m의 편광자)의 제작>

[0235] 평균 중합도 2,400, 비누화도 99.9몰%의 두께 30 μ m의 폴리비닐알코올 필름을 30℃의 온수 중에 60초간 침지하여 팽윤시켰다. 이어서, 요오드/요오드화 칼륨(중량비=0.5/8)의 농도 0.3%의 수용액에 침지하고, 3.5배까지 연신시키면서 필름을 염색하였다. 그 후, 65℃의 봉산 에스테르 수용액 중에서 총 연신 배율이 6배가 되도록 연신하였다. 연신 후에 40℃의 오븐에서 3분간 건조하여 편광자(B1)을 얻었다. 얻어진 편광자(B1)의 두께는 12 μ m이었다.

얻어진 편광자(B1)의 광학 특성은 투과율 42.8%, 편광도 99.99%이었다.

[0236] <편광자(B2)(두께 23 μ m의 편광자)의 제작>

[0237] 평균 중합도 2,400, 비누화도 99.9몰%의 두께 75 μ m의 폴리비닐알코올 필름을 30℃의 온수 중에 60초간 침지하여 팽윤시켰다. 이어서, 요오드/요오드화 칼륨(중량비=0.5/8)의 농도 0.3%의 수용액에 침지하고 3.5배까지 연신시키면서 필름을 염색하였다. 그 후, 65℃의 봉산 에스테르 수용액 중에서 총 연신 배율이 6배가 되도록 연신하였다. 연신 후에 40℃의 오븐에서 3분간 건조하여 편광자(B2)를 얻었다. 얻어진 편광자(B2)의 두께는 23 μ m이었다. 얻어진 편광자(B2)의 광학 특성은 투과율 42.8%, 편광도 99.99%이었다.

[0238] <보강막의 형성 재료>

[0239] (1) 폴리우레탄계 재료

[0240] 톨릴렌이소시아네이트와 트리메틸올프로판으로 이루어지는 우레탄 프리폴리머(도소사 제조, 코로네이트 L) 50부에 폴리카보네이트폴리올(스미카 바이엘 우레탄사 제조, 테스모웬 C3100XP) 50부, 디옥틸주석디라우레이트계 촉매(도요파인 케미칼사 제조, 엔비라이저 OL-1) 0.1부를 첨가하고, 용매로서 메틸이소부틸케톤을 이용하여 고형분 농도 35%로 조정된 도공액을 얻었다.

[0241] (2) UV 경화계 재료

[0242] 우레탄 아크릴레이트 올리고머(닛폰고세이가가쿠사 제조, 자광 UV1700TL) 50부에 2-하이드록시에틸아크릴레이트와 1,6-디이소시아나토hex산을 구성 성분으로 하는 중합물과의 반응물(BASF사 제조, 제품명 라로마 LR9000) 50부, 광개시제(BASF사 제조, IRGACURE907) 3부를 첨가하고, 용매로서 메틸이소부틸케톤을 이용하여 고형분 농도 35%로 조정된 도공액을 얻었다.

[0243] (3) 수계 수지 에멀전 재료

[0244] 아크릴에멀전(타이세이파인케미칼사 제조의 상품명: SE-2915E)에 용매로서 순수를 첨가하여 고형분 농도 30%로 조정된 도공액을 얻었다.

[0245] <보호 필름(아크릴) 및 접착제>

[0246] 두께 20 μ m의 락톤환 구조를 갖는 (메트)아크릴 수지 필름의 이접착(易接着) 처리면에 코로나 처리를 실시하여 이용하였다.

[0247] 상기의 보호 필름(아크릴)에 적용하는 접착제로서, N-하이드록시에틸아크릴아미드(HEAA) 40중량부와 아크릴로일 모르폴린(ACMO) 60중량부와 광개시제 「IRGACURE 819」(BASF사 제조) 3중량부를 혼합하여, 자외선 경화형 접착제를 조제하였다.

[0248] 실시예 1(플렉서블 편광막의 제작)

[0249] 상기에서 얻어진 편광자(A0)(두께 5 μ m의 편광자를 포함하는 광학 필름 적층체)의 편광자(제1 면)에 상기 보강막의 폴리우레탄계 재료(1)를 와이어 바 코터를 이용하여 경화 후의 두께가 5 μ m가 되도록 도공한 후, 60℃, 10분의 조건하에서 초기 경화시키고, 그 후에 추가로 60℃, 12시간의 조건하에서 어닐링 처리를 실시함으로써 제1 보강막을 형성하였다. 이어서, 상기 제1 보강막상에 표면 보호 필름(닛토덴코 제조, RP301)를 접합한 후에, 상기 광학 필름 적층체의 비정성(非晶性) PET 기재를 박리하였다. 그 후, 편광자(박리면인 제2 면)에 상기 보강막의 폴리우레탄 재료(1)를 와이어 바 코터를 이용하여 경화 후의 두께가 5 μ m가 되도록 도공한 후 60℃, 10분의 조건하에서 초기 경화시키고, 그 후 추가로 60℃, 12시간의 조건하에서 어닐링 처리를 실시함으로써 제2 보강막을 형성하였다. 그 후 제1 보강막상에 접합되어 있던 표면 보호 필름을 떼어냄으로써 편광자의 양면에 보강막을 갖는 플렉서블 편광막을 얻었다.

[0250] 실시예 2 ~ 4

[0251] 실시예 1에 있어서, 편광자의 종류, 보강막의 두께를 표 2에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광자의 양면에 보강막을 갖는 플렉서블 편광막을 제작하였다.

[0252] 실시예 5(플렉서블 편광막의 제작)

[0253] 상기에서 얻어진 편광자(A0)(두께 5 μ m의 편광자를 포함하는 광학 필름 적층체)의 편광자(제1 면)에 상기 보강막의 UV 경화계 재료(2)를 와이어 바 코터를 이용하여 경화 후의 두께가 5 μ m가 되도록 도공한 후 60℃에서 1분 가

열하였다. 가열 후의 도포막에 고압 수는 램프로 적산광량 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 조사하여 제1 보강막을 형성하였다. 이어서, 상기 제1 보강막상에 표면 보호 필름(닛토텐코 제조, RP301)를 첩합한 후에 상기 광학 필름 적층체의 비정성 PET 기재를 박리하였다. 그 후, 편광자(박리면인 제2 면)에 상기 보강막의 UV 경화제 재료(2)를 와이어 바 코터를 이용하여 경화 후의 두께가 $5\mu\text{m}$ 가 되도록 도공한 후, 60°C 에서 1분 가열하였다. 가열 후의 도포막에 고압 수는 램프로 적산광량 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 조사함으로써 제2 보강막을 형성하였다. 그 후 제1 보강막에 첩합되어 있던 표면 보호 필름을 떼어냄으로써 편광자의 양면에 보강막을 갖는 플렉서블 편광막을 얻었다.

[0254] 실시예 6(플렉서블 편광막의 제작)

[0255] 상기에서 얻어진 편광자(A0)(두께 $5\mu\text{m}$ 의 편광자를 포함하는 광학 필름 적층체)의 편광자(제1 면)에 상기 보강막의 수계 수지 에멀전 재료(3)를 와이어 바 코터를 이용하여 경화 후의 두께가 $5\mu\text{m}$ 가 되도록 도공한 후, 80°C , 5분의 조건하에서 경화시켜 제1 보강막을 형성하였다. 이어서, 상기 제1 보강막상에 표면 보호 필름(닛토텐코 제조, RP301)을 첩합한 후에 상기 광학 필름 적층체의 비정성 PET 기재를 박리하였다. 그 후 편광자(박리면인 제2 면)에 상기 보강막의 수계 수지 에멀전 재료(3)를 와이어 바 코터를 이용하여 경화 후의 두께가 $5\mu\text{m}$ 가 되도록 도공한 후, 80°C , 5분의 조건하에서 경화시켜 제2 보강막을 형성하였다. 그 후 제1 보강막상에 첩합되어 있던 표면 보호 필름을 떼어냄으로써 편광자의 양면에 보강막을 갖는 플렉서블 편광막을 얻었다.

[0256] 실시예 7

[0257] 실시예 1에 있어서, 제1 보강막을 설치하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 편광자의 편면에만 제2 보강막을 갖는 플렉서블 편광막을 제작하였다.

[0258] 실시예 8

[0259] 실시예 1에 있어서, 제2 보강막을 설치하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 편광자의 편면에만 제1 보강막을 갖는 플렉서블 편광막을 제작하였다.

[0260] 비교예 1 ~ 3

[0261] 실시예 1에 있어서, 편광자의 종류, 보강막의 두께를 표 2에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광자의 양면에 보강막을 갖는 편광막을 제작하였다.

[0262] 비교예 4(편보호 편광 필름의 제작)

[0263] 상기에서 얻어진 편광자(A0)(두께 $5\mu\text{m}$ 의 편광자를 포함하는 광학 필름 적층체)의 편광자(제1 면)에 상기 자외선 경화형 접착제를 경화 후의 접착제층의 두께가 $1\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고 상기 보호 필름(아크릴)을 첩합한 후 활성 에너지선으로서 자외선을 조사하여 접착제를 경화시켰다. 자외선 조사는 갈륨 봉입 메탈할라이드 램프, 조사장치: Fusion UV Systems, Inc사 제조의 Light HAMMER10 밸브: V 밸브, 피크 조도: $1600\text{mW}/\text{cm}^2$, 적산 조사량 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ (파장 $380 \sim 440\text{nm}$)를 사용하고, 자외선의 조도는 Solatell사 제조의 Sola-Check 시스템을 사용하여 측정하였다. 이어서, 광학 필름 적층체의 비정성 PET 기재를 박리하여 편보호 편광 필름을 얻었다.

[0264] 상기 실시예에서 얻어진 플렉서블 편광막 및 비교예에서 얻어진 보강막을 갖는 편광막, 편보호 편광 필름에 대하여 샘플을 조제하고 하기 평가를 수행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 비교예 5 내지 7에서는 편광자(A0, A1, B1)의 단체(單體)에 대하여 평가하였다. 막 두께가 얇은 편광자(A0, A1)는 물러서 단체에서의 평가는 강연성 이외에는 측정 불능이었다. 평가는 23°C , 65% RH의 조건에서 수행하였다.

[0265] <편광자의 단체 투과율(T) 및 편광도(P)>

[0266] 얻어진 편광막의 단체 투과율(T) 및 편광도(P)를 적분구 부착 분광 투과율 측정기(무라카미 색채기술 연구소의 Dot-3c)를 이용하여 측정하였다.

[0267] 또한, 편광도(P)는 2개의 동일한 편광 필름을 양자의 투과축이 평행이 되도록 중첩시킨 경우의 투과율(평행 투과율: T_p) 및 양자의 투과축이 직교하도록 중첩시킨 경우의 투과율(직교 투과율: T_c)을 이하의 식에 적용함으로써 구할 수 있는 것이다.

[0268] 편광도(P)(%)= $\{(T_p-T_c)/(T_p+T_c)\}^{1/2} \times 100$

[0269] 각각의 투과율은 글랜 테일러(Glan Taylor) 프리즘을 통해 얻어진 완전 편광을 100%로 하여 JIS Z8701의 2도 시야(C 광원)에 의해 시감도 보정한 Y값으로 나타낸 것이다.

- [0270] <압축 탄성률의 측정>
- [0271] 압축 탄성률의 측정에는 TI900 TriboIndenter(Hysitron사 제조)를 사용하였다. 얻어진 보강막 부착 편광자(편광막)를 10mm×10mm의 크기로 재단하고 TriboIndenter 장치의 지지체에 고정하고, 나노인덴테이션법에 의해 압축 탄성률의 측정을 수행하였다. 이때, 사용 압자가 투명층의 중심 부근을 압입하도록 위치를 조정하였다. 측정 조건을 이하에 나타낸다.
- [0272] 사용 압자: Berkovich(삼각뿔 형)
- [0273] 측정 방법: 단일 압입 측정
- [0274] 측정 온도: 23℃
- [0275] 압입 깊이 설정: 100nm
- [0276] <비틀림(염회) 시험>
- [0277] 유아사시스템 기기사 제조의 면형체 무부하 비틀림 시험기(제품명: 본체 TCDM111LH 및 지그: 면상체 무부하 비틀림 시험 지그)를 이용하여 수행하였다.
- [0278] 100mm(흡수축 방향)×150mm(투과축 방향)의 직사각형 물체(1, 矩形物)(샘플)의 양 단면을 상기 시험기의 비틀기 용 클립(11, 12)으로 끼워 고정한 후, 한 쪽의 단면은 클립(12)으로 고정한 채 다른 한 쪽의 단면 측의 클립(11)을 하기 조건으로 비틀었다. 비틀린 상태를 도 2에 나타낸다.
- [0279] 비틀림 속도: 10rpm
- [0280] 비틀림 각도: 45도
- [0281] 비틀림 횟수: 100회
- [0282] 비틀림 시험 후의 샘플의 상태를 육안에 의해 하기 기준으로 평가하였다.
- [0283] ○: 균열 및 누광은 발생하지 않았다. 또한, 접힌 자국이 남아있지 않았다.
- [0284] △: 균열 및 누광은 발생하지 않았다. 그러나 접힌 자국이 남아 있었다.
- [0285] ×: 균열 및 누광이 발생하였다. 또한, 접힌 자국이 남아 있었다.
- [0286] <U자 신축 시험>
- [0287] 유아사시스템 기기사 제조의 면형체 무부하 U자 신축 시험기(제품명: 본체 DLDM111LH 및 지그: 면형체 무부하 U자 신축 시험 지그)를 이용하여 수행하였다.
- [0288] 50mm(흡수축 방향)×100mm(투과축 방향)의 직사각형 물체(1)(샘플)의 양 단부(x, y)(50mm)를 상기 시험기의 지지부(21, 22)에 양면 테이프(도시하지 않음)로 고정한 후, 상기 직사각형 물체(1)의 편면 측(제1 면)이 내측으로 U자상이 되도록 하는 신축을 하기 조건으로 수행하고, 상기 직사각형 물체를 절곡하였다(투과축 방향의 제1 면 측의 절곡). U자 신축의 일 과정의 상태를 도 3에 나타낸다. U자 신축에서는 절곡(R)(굽힘 반경)가 0이 되도록 설정하고, 평면 상태에서부터 직사각형 물체(1)(샘플)가 2개로 접힌 상태로 접촉할 때까지 절곡하였다. 상기 절곡은 양 단부(x, y)를 지지부의 작동에 의해 양 단부(x, y)의 접촉을 수행함과 동시에 직사각형 물체(1)(샘플)의 다른 부분은 별도로 설치되어 있는 판부(23, 24)에 의해 양 외측으로부터 무부하로 끼워넣도록 하여 접촉시켰다.
- [0289] 또한, 상기 신축에 의한 절곡은 상기 직사각형 물체의 다른 편면 측(제2 면)에 대해서도 내측으로 U자상이 되는 신축을 상기와 동일하게 수행하였다(투과축 방향의 제2 면 측의 절곡).
- [0290] 또한, 상기 신축에 의한 절곡은 50mm(투과축 방향)×100mm(흡수축 방향)의 직사각형 물체(샘플)에 대해서도 제1 면 및 제2 면이 내측으로 U자상이 되도록 신축을 상기와 동일하게 수행하였다(흡수축 방향의 제1 면 측 및 제2 면 측의 절곡).
- [0291] 신축 속도: 30rpm
- [0292] 절곡(R): 0
- [0293] 신축 횟수: 100회

- [0294] U자 신축 시험 샘플의 상태를 육안에 의해 하기 기준으로 평가하였다.
- [0295] ○: 상기 투과축 방향의 제1 면 측 및 제2 면 측의 절곡, 흡수축 방향의 제1 면 측 및 제2 면 측의 절곡의 어느 절곡에 있어서도 균열 및 누광은 발생하지 않았다. 또한, 접힌 자국도 남아있지 않았다.
- [0296] ×: 상기 투과축 방향의 제1 면 측 및 제2 면 측의 절곡, 흡수축 방향의 제1 면 측 및 제2 면 측의 절곡의 어느 하나의 절곡에 있어서 균열 또는 누광이 발생하였다. 또는 접힌 자국이 확인되었다.
- [0297] 상기 비틀림 시험, U자 신축 시험에서의 균열, 접힌 자국 및 누광의 기준은 하기와 같다.
- [0298] "균열"은 샘플(플렉서블 편광막, 보강막을 갖는 편광막, 또는 편보호 편광 필름을 구성하는 전체층 또는 그 일부의 층)이 관통되어, 찢어짐 또는 크랙이 발생하여 있는 것을 나타낸다.
- [0299] "접힌 자국"은 샘플(플렉서블 편광막, 보강막을 갖는 편광막, 또는 편보호 편광 필름을 구성하는 전체층 또는 그 일부의 층)에 절곡이나 국소적인 부하에 의해, 부하 제거 후에도 잔류하는 시인 가능한 자국이 발생하여 있는 것을 나타낸다.
- [0300] "누광"은 편광자 자체에 찢어짐 또는 크랙이 발생하여 있는 것을 나타낸다. 누광의 확인은 시험 후의 샘플(플렉서블 편광막, 보강막을 갖는 편광막, 또는 편보호 편광 필름을 구성하는 전체층)과 다른 통상적인 편광 필름을 크로스니콜 상태로 유리의 양면에 접합하고, 백라이트 등의 광을 비춤으로써 수행하였다.
- [0301] <절곡 유지 시험>
- [0302] 200mm(흡수축 방향)×300mm(투과축 방향)의 직사각형 물체(1)(샘플)을 수평한 대(臺, 31)에 설치하였다. 이어서, 상기 직사각형 물체(1)를 투과축 방향(장축 방향)으로 3개로 접은 후, 최상부의 전면에 하중이 걸리도록 100g의 하중(32)을 달아서, 5분간 방치하였다. 절곡의 상태를 도 4에 나타낸다. 그 후에 상기 하중(32)을 제거하였다.
- [0303] 또한, 200mm(투과축 방향)×300mm(흡수축 방향)의 직사각형 물체(샘플)에 대해서도 상기 동일한 조작(단, 샘플은 흡수축 방향(장축 방향)으로 3개로 접었다)을 수행하였다.
- [0304] 절곡 유지 시험 후에 샘플이 3개로 접힌 상태를 유지하고 있는지를 육안으로 확인함과 동시에, 3개로 접힌 형상이 유지되어 있는 경우에는 샘플을 원래의 상태(평면)로 되돌리고 육안으로 하기 기준으로 평가하였다. 평가는 투과축 방향의 장변 및 흡수축 방향의 장변의 샘플에 대하여 각각 3회 수행하였다.
- [0305] ○: 어느 샘플에서도 3개로 접힌 형상이 유지됨과 동시에 균열이 없고 원래 상태가 유지되었다(유지성 있음).
- [0306] ×: 어느 하나의 샘플에서 3개로 접힌 형상이 유지되지 않았다. 또는, 3개로 접힌 형상이 유지되고 있었지만, 하중시에 균열이 발생하였다(유지성 없음).
- [0307] 또한, "균열"의 판단은 상기 비틀림 시험, U자 신축 시험과 동일하다.
- [0308] <강연성 시험>
- [0309] 야스다세이키 제작소 제조의 No. 476의 켄틸레버형 유연도 시험기를 이용하였다. 또한, 본 시험에서는 정전기의 영향을 배제하기 위해, 시험에 이용하는 샘플 등을 적절하게 제전(除電)하여 수행하였다.
- [0310] 50mm(흡수축 방향)×150mm(투과축 방향)의 직사각형 물체(1)(샘플)을 정부(頂部)가 평면(50mm×150mm: 샘플과 동일한 크기)이고 장변의 일단에 45°의 경사면을 가지며, 단면이 사다리꼴인 매끄러운 SUS 판대(41)의 정면(頂面)에 위치하도록 설치하였다(도 5 참조). 샘플의 설치는 투과축 방향으로 경사면이 있도록 수행하였다.
- [0311] 상기 샘플을 압출 속도 10mm/sec로 경사면 측으로 조용히 미끄러지게 하여 이동시켰다(1). 샘플의 선단이 경사면에 처음으로 접한 개소에서 샘플의 이동을 멈추었다(2). 정부가 평면에서 샘플이 이동한 거리(L)(mm)를 측정하였다.
- [0312] 50mm(투과축 방향)×150mm(흡수축 방향)의 직사각형 물체(1)(플렉서블 편광막의 샘플)에 대하여, 상기 동일한 조작(단, 샘플의 설치는 흡수축 방향에 경사면이 있도록 함)을 수행하였다.
- [0313] 강연도(mm)는 투과축 방향의 장변 및 흡수축 방향의 장변의 샘플에 대하여 각각 제1 면을 상측(上側)으로 한 경우 및 제2 면을 상측으로 한 경우의 두 가지 패턴에 대하여 각각 3회, 최단 직선 거리(L)(mm)를 측정(합계 12개의 샘플)하여 그들의 산술 평균치로 하였다.

[0314] 또한, 12개의 샘플 중 어느 하나의 1회 이상의 측정에 있어서, 샘플의 변형이나 컬(cur1)에 의해 측정 불가능한 샘플이 있는 경우에는, 그 샘플은 측정 불가로 판정하였다.

[0315] <인장 시험>

[0316] 다목적 시험편 재단기(딤벨)로 10mm(흡수축 방향)×150mm(투과축 방향)의 소정 형상으로 재단하여 샘플(플렉서블 편광막의 샘플)을 작성하였다.

[0317] 상기 샘플에 대해서, 시마즈제작소 제조의 오토그래프 AG-IS를 사용하여 인장 속도: 50mm/분으로 인장 시험을 실시하였다.

[0318] 상기 샘플은 투과축 방향의 양변의 측을 클램프(51, 52)로 고정하고(초기 클램프 사이의 거리(53)는 50mm), 한 쪽의 클램프(52) 측을 끌어당기면서 수행하였다(도 6 참조). 샘플이 파단 또는 소성(塑性) 변형을 개시한 점을 "인장 강도"로 하여 평가하였다.

[0319] 인장 강도는 3회 측정한 결과의 산술 평균치로 하였다.

[0320] [표 2]

	폴리비닐 염화물계 편광막 종류	보강막				평가						
		제 1 보강막		제 2 보강막		비틀림 시험	UV 시험	절곡 유지 시험	강연성 시험	인장 시험		
		종류	두 께 (μ m)	입축 방향 ($^\circ$)	종류						두께 (μ m)	입축 방향 ($^\circ$)
실시예 1	A0	5	폴리우레탄계 재료	5	100	폴리우레탄계 재료	5	100	○	○	40	15
실시예 2	A0	5	폴리우레탄계 재료	3	100	폴리우레탄계 재료	3	100	○	○	37	7
실시예 3	A1	7	폴리우레탄계 재료	5	100	폴리우레탄계 재료	5	100	○	○	45	15
실시예 4	A2	3	폴리우레탄계 재료	5	100	폴리우레탄계 재료	5	100	○	○	35	15
실시예 5	A0	5	UV 경화 재료	5	1000	UV 경화 재료	5	1000	○	○	50	18
실시예 6	A0	5	수계 수지 여분진 재료	5	150	수계 수지 여분진 재료	5	150	○	○	40	15
실시예 7	A0	5	-	-	-	폴리우레탄계 재료	5	100	△	○	30	3
실시예 8	A0	5	폴리우레탄계 재료	5	100	-	-	-	△	○	30	3
비교예 1	B1	12	폴리우레탄계 재료	5	100	폴리우레탄계 재료	5	100	×	×	80	20
비교예 2	B2	23	폴리우레탄계 재료	5	100	폴리우레탄계 재료	5	100	×	×	150	35
비교예 3	B2	23	폴리우레탄계 재료	10	100	폴리우레탄계 재료	10	100	×	×	150	38
비교예 4	A0	5	아크릴 필름	20	-	-	-	-	×	×	측정불가	25
비교예 5	A0	5	-	-	-	-	-	-	측정 불가	측정 불가	10	측정불가
비교예 6	A1	7	-	-	-	-	-	-	측정 불가	측정 불가	20	측정불가
비교예 7	B1	12	-	-	-	-	-	-	측정 불가	측정 불가	40	10

[0321]

부호의 설명

[0322] 1 플렉서블 편광막

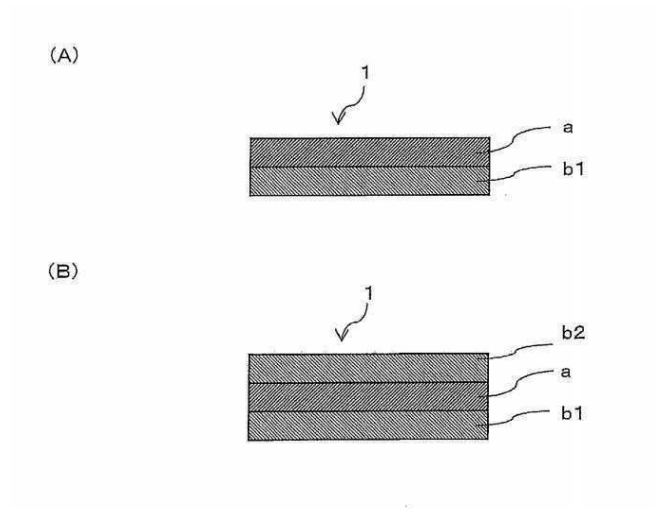
a 투명 보호 필름

b1 제1 보강막

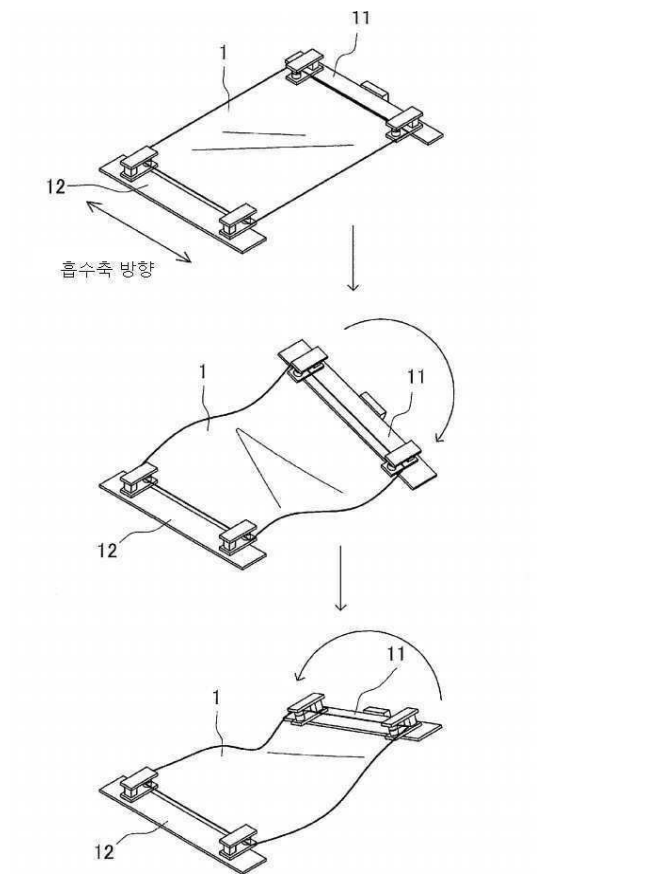
b2 제2 보강막

도면

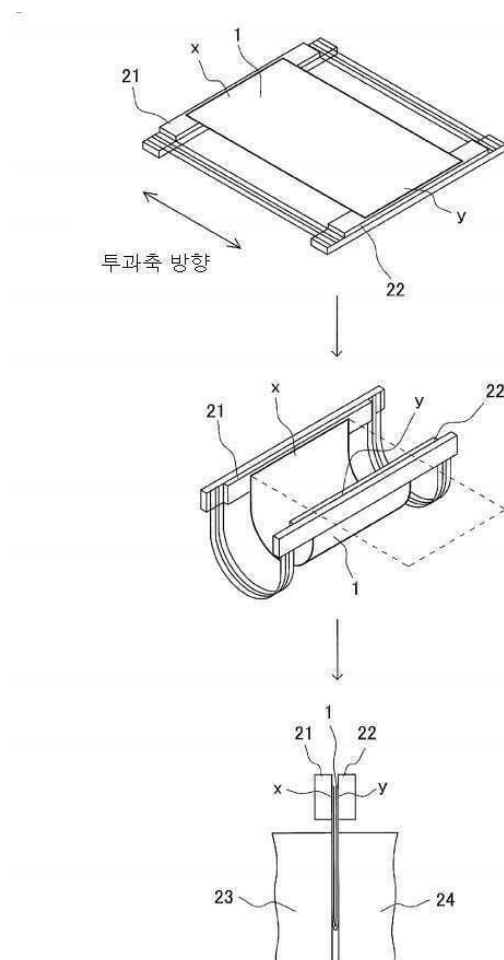
도면1



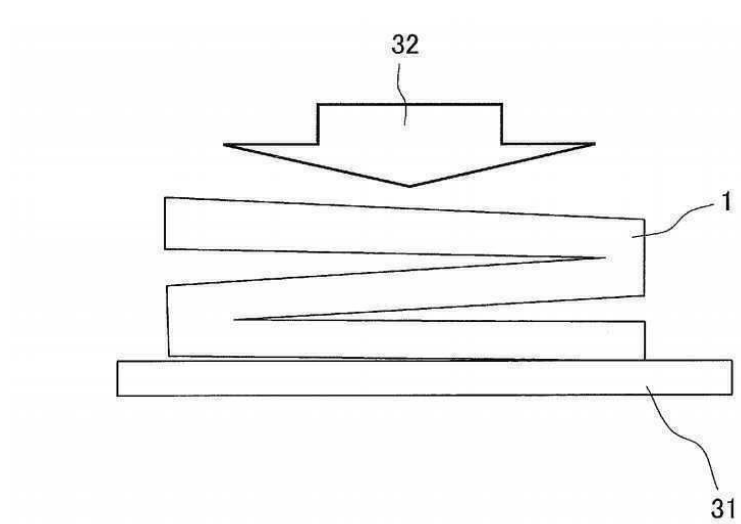
도면2



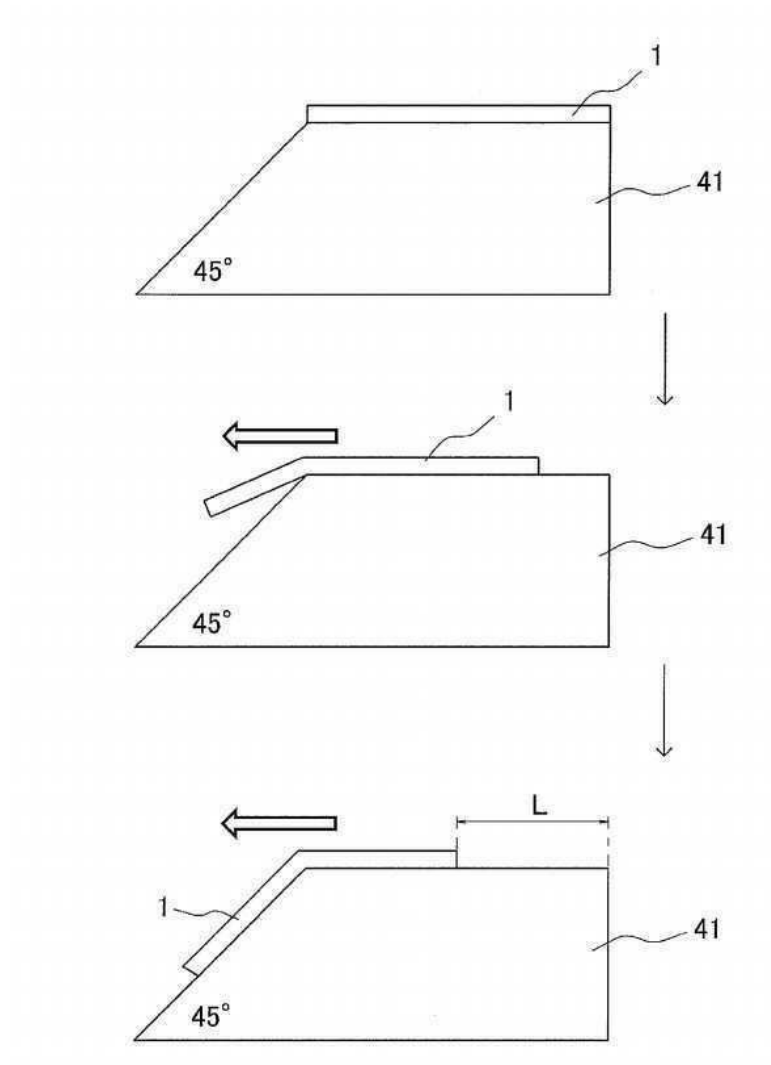
도면3



도면4



도면5



도면6

