



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035310
(43) 공개일자 2020년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/023 (2019.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) B32B 37/12 (2006.01)
B32B 7/12 (2019.01) C09J 7/22 (2018.01)
C09J 7/30 (2018.01) G02B 1/14 (2014.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 27/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7007497
(22) 출원일자(국제) 2018년08월02일
심사청구일자 2020년03월13일
(85) 번역문제출일자 2020년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/029017
(87) 국제공개번호 WO 2019/058778
국제공개일자 2019년03월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-181319 2017년09월21일 일본(JP)

(71) 출원인
닛토덴코 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2
(72) 발명자
야마사키 다츠야
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1
초메 1반 2고 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 적층 광학 필름 및 그 제조 방법, 그리고 화상 표시 장치

(57) 요약

광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 적층 광학 필름이며, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성되어 있는 적층 광학 필름. 투명 보호 필름의 SP값과 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리는 12 이하인 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/306 (2013.01)

B32B 37/12 (2013.01)

B32B 7/12 (2019.01)

C09J 7/22 (2018.01)

C09J 7/30 (2018.01)

G02B 1/14 (2015.01)

G02B 5/30 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

H05B 33/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 적층 광학 필름이며,

상기 투명 보호 필름과 상기 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 투명 보호 필름의 SP값과 상기 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 적층 광학 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 상용층이, 상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 상기 접착제 조성물을 도공함으로써 형성된 것인 적층 광학 필름.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 상용층이, 상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 상기 접착제 조성물이 도공된 상기 광학 필름을, 상기 접착제 조성물의 도공면측으로부터 상기 투명 보호 필름의 상기 유기 용제와의 접촉면에 접합함으로써 형성된 것인 적층 광학 필름.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 상용층이, 상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 상기 투명 보호 필름의 상기 유기 용제와의 접촉면 및 상기 광학 필름의 상기 투명 보호 필름측의 면의 양쪽 면에 상기 접착제 조성물을 도공하고, 양쪽의 도공면측으로부터 상기 투명 보호 필름과 상기 광학 필름을 접합함으로써 형성된 것인 적층 광학 필름.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 보호 필름의 SP값과 상기 유기 용제의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 적층 광학 필름.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착제 조성물이, 중합성 기를 갖는 단량체를 함유하는 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물인 적층 광학 필름.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학 필름이, 폴리비닐알코올계 편광자인 적층 광학 필름.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 보호 필름이, 폴리아릴레이트, 폴리카르보네이트, 아크릴계 폴리머 및 트리아세틸셀룰로오스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지인 적층 광학 필름.

청구항 10

광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여 투명 보호 필름이 적층된 적층 광학 필름의 제조 방법이며,

상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 측의 면에, 상기 투명 보호 필름과의 SP값 거리가 12 이하인 유기 용제를 접촉시키는 전처리 공정과,

상기 투명 보호 필름의 상기 유기 용제와의 접촉면 및 상기 광학 필름의 상기 투명 보호 필름측의 면 중 적어도 한쪽 면에 상기 접착제 조성물을 직접 도공하는 도공 공정과,

상기 투명 보호 필름과 상기 광학 필름을, 상기 접착제 조성물을 개재하여 접합함으로써, 상기 투명 보호 필름과 상기 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층을 형성하는 접합 공정과,

상기 광학 필름면측 또는 상기 투명 보호 필름면측으로부터 활성 에너지선을 조사하여, 상기 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 상기 광학 필름 및 상기 투명 보호 필름을 접촉시키는 접착 공정을 포함하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 투명 보호 필름의 SP값과 상기 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 적층 광학 필름의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 적층 광학 필름이 사용되고 있는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 적층 광학 필름 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 당해 적층 광학 필름은 액정 표시 장치(LCD), 유기 EL 표시 장치, CRT, PDP 등의 화상 표시 장치를 형성할 수 있다.

배경 기술

[0002] 시계, 휴대 전화, PDA, 노트북 개인용 컴퓨터, 개인용 컴퓨터용 모니터, DVD 플레이어, TV 등에서는 액정 표시 장치가 급격하게 시장 전개되고 있다. 액정 표시 장치는, 액정의 스위칭에 의한 편광 상태를 가시화시킨 것이며, 그 표시 원리로부터 편광자가 사용된다. 특히, TV 등의 용도에서는, 점점 고휘도, 고콘트라스트, 넓은 시야각이 요구되고, 편광 필름에 있어서도 점점 고투과율, 고편광도, 높은 색 재현성 등이 요구되고 있다.

[0003] 편광자로서는, 고투과율, 고편광도를 갖는다는 점에서, 예를 들어 폴리비닐알코올(이하, 단순히 「PVA」라고도 함)에 요오드를 흡착시키고, 연신시킨 구조인 요오드계 편광자가 가장 일반적으로 널리 사용되고 있다. 일반적으로 편광 필름은, 폴리비닐알코올계의 재료를 물에 녹인, 이른바 수계 접착제에 의해, 편광자의 양면에 투명 보호 필름을 접합한 것이 사용되고 있다(하기 특허문헌 1). 투명 보호 필름으로서, 투습도가 높은 트리아세틸셀룰로오스 등이 사용된다. 상기 수계 접착제를 사용한 경우(이른바 웨트 라미네이션)에는, 편광자와 투명 보호 필름을 접합한 후에, 건조 공정이 필요해진다.

[0004] 한편, 상기 수계 접착제 대신, 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물이 제안되어 있다. 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물을 사용하여 편광 필름을 제조하는 경우에는, 건조 공정을 필요로 하지 않으므로, 편광 필름의 생산성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 본 발명자들에 의해, N-치환 아미드계 모노머를 경화성 성분으로서 사용

한, 라디칼 중합형의 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물이 제안되어 있다(하기 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-296427호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2012-052000호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 특허문헌 2에 기재된 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물을 사용하여 형성된 접착제층은 접착성이 우수하지만, 시장에 있어서는 광학 필름에 대해, 열악한 환경하, 예를 들어 가혹한 가습 조건하 등에서도 우수한 접착성을 가질 것을 요구하는 경우가 있다. 예를 들어, 가습 광학 내구성에 대해서도 수계 접착제에 비해 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물 쪽이 우수하지만, 종래 공지의 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물에는 한층 더 개선의 여지가 있는 것이 현상이었다.
- [0007] 본 발명은 상기 실정에 비추어 개발된 것이며, 광학 필름과 투명 보호 필름 사이에서 접착성이 우수한 적층 광학 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- ### 과제의 해결 수단
- [0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 적층 광학 필름이 구비하는 투명 보호 필름과 접착제층 사이의 계면에 주목하여, 예의 검토를 행하였다. 그 결과, 이러한 계면에 있어서, 투명 보호 필름의 조성과, 접착제층의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층을 형성함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아냈다.
- [0009] 즉 본 발명은, 광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 적층 광학 필름이며, 상기 투명 보호 필름과 상기 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름에 관한 것이다.
- [0010] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 투명 보호 필름의 SP값과 상기 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 상용층이, 상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 상기 접착제 조성물을 도공함으로써 형성된 것인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 상용층이, 상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 상기 접착제 조성물이 도공된 상기 광학 필름을, 상기 접착제 조성물의 도공면측으로부터 상기 투명 보호 필름의 상기 유기 용제와의 접촉면에 접합함으로써 형성된 것인 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 상용층이, 상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 상기 투명 보호 필름의 상기 유기 용제와의 접촉면 및 상기 광학 필름의 상기 투명 보호 필름측의 면의 양쪽 면에 상기 접착제 조성물을 도공하고, 양쪽의 도공면 측으로부터 상기 투명 보호 필름과 상기 광학 필름을 접합함으로써 형성된 것인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 투명 보호 필름의 SP값과 상기 유기 용제의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 접착제 조성물이, 중합성 기를 갖는 단량체를 함유하는 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 광학 필름이, 폴리비닐알코올계 편광자인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 적층 광학 필름에 있어서, 상기 투명 보호 필름이, 폴리아릴레이트, 폴리카르보네이트, 아크릴계 폴리머 및 트리아세틸셀룰로오스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지인 것이 바람직하다.

[0018] 또한 본 발명은, 광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여 투명 보호 필름이 적층된 적층 광학 필름의 제조 방법이며, 상기 투명 보호 필름의 상기 접착제층을 형성하는 층의 면에, 상기 투명 보호 필름과의 SP값 거리가 12 이하인 유기 용제를 접촉시키는 전처리 공정과, 상기 투명 보호 필름의 상기 유기 용제와의 접촉면 및 상기 광학 필름의 상기 투명 보호 필름층의 면 중 적어도 한쪽 면에 상기 접착제 조성물을 직접 도공하는 도공 공정과, 상기 투명 보호 필름과 상기 광학 필름을, 상기 접착제 조성물을 개재하여 접합함으로써, 상기 투명 보호 필름과 상기 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층을 형성하는 접합 공정과, 상기 광학 필름면측 또는 상기 투명 보호 필름면측으로부터 활성 에너지선을 조사하여, 상기 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 상기 광학 필름 및 상기 투명 보호 필름을 접착시키는 접착 공정을 포함하는 적층 광학 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

[0019] 상기 적층 광학 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 투명 보호 필름의 SP값과 상기 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 또한 본 발명은, 상기 어느 하나에 기재된 적층 광학 필름이 사용되어 있는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치에 관한 것이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 관한 적층 광학 필름은, 투명 보호 필름과 상기 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성되어 있다. 이에 의해, 투명 보호 필름과 접착제층 사이의 접착성이 향상되는 것에 기인하여, 적층 광학 필름의 접착성이 향상된다. 특히, 투명 보호 필름의 SP값과 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 경우, 당해 상용층이 보다 확실하게 형성되기 때문에, 최종적으로 적층 광학 필름의 접착성이 더욱 향상된다.

[0022] 본 발명에 있어서, SP값은 Hansen 등에 의해 제창된 용해 파라미터를 의미하는 것으로 하고, 이러한 SP값은 3차원 공간 중의 1점으로 표시된다. 2개의 물질 사이(예를 들어, 투명 보호 필름과 접착제 조성물)의 친화성은 2개의 SP값의 거리(SP값 거리)로 평가하는 것이 가능하며, 두 물질 사이의 SP값 거리가 작으면 친화성은 크다고 할 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서는, 특히 투명 보호 필름의 접착제층을 형성하는 층의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, (1) 접착제 조성물을 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면에 도공하거나, (2) 접착제 조성물을 광학 필름에 도공하고, 광학 필름의 접착제 조성물의 도공면측으로부터 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면에 접합하거나, 또는 (3) 접착제 조성물을 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면에 도공하고, 또한 광학 필름에도 접착제 조성물을 도공한 후, 투명 보호 필름과 광학 필름을 접착제 조성물을 개재하여 접합함으로써, 상용층을 형성할 수 있다. 이와 같이 상용층이 형성된 경우, 적층 광학 필름의 접착성이 더욱 향상된다. 이러한 효과가 얻어지는 이유로서, 이하의 것을 생각할 수 있다.

[0024] 적층 광학 필름의 구성 재료인 투명 보호 필름은, 표면에 스킨층(자유 체적이 작은 영역)을 구비하고 있고, 이러한 스킨층에는 접착제 조성물이 침투하기 어렵다고 하는 결점이 있었다. 그러나 특히 상기 (1) 내지 (3)의 방법으로 형성된 상용층을 구비하는 적층 광학 필름에서는, 투명 보호 필름 표면의 스킨층이 해소되어 있어, 접착제 조성물이 침투하기 쉬워진다. 그 결과, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이, 안정적으로 확실하게 형성되어, 적층 광학 필름의 접착성이 더욱 향상된다.

[0025] 또한, 투명 보호 필름과의 SP값 거리가 12 이하인 유기 용제로, 투명 보호 필름의 접착제층을 형성하는 층의 면을 전처리한 경우, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이, 더욱 안정적으로 확실하게 형성되고, 적층 광학 필름의 광학 특성 및 접착성이 특히 향상된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명에 관한 적층 광학 필름은, 광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 것이며, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 투명 보호 필름 및 접착제층의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0027] 「투명 보호 필름 및 접착제층의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층」은, 예를 들어 (1) 투과형 전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)에 의한 단면 상, (2) 비행 시간형 이차 이온 질량 분석법(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry; TOF-SIMS)에 의한 깊이 방향의 조성 분석, 혹은 (3) 3파장관 검사,

레이저 현미경, 반사 스펙트럼 등에 의한 광학 간섭 유무 분석 등에 의해 확인할 수 있다.

[0028] 본 발명에 있어서, 이러한 상용층은 이하와 같이 형성된 것이 예시 가능하다.

[0029] (1) 투명 보호 필름의 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 접착제 조성물을 도공함으로써 형성된 상용층,

[0030] (2) 투명 보호 필름의 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 접착제 조성물이 도공된 광학 필름을, 접착제 조성물의 도공면측으로부터 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면에 접합함으로써 형성된 상용층, 또는

[0031] (3) 투명 보호 필름의 접착제층을 형성하는 측의 면에 유기 용제를 접촉시킨 후, 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면 및 광학 필름의 투명 보호 필름측의 면의 양쪽 면에 접착제 조성물을 도공하고, 양쪽의 도공면측으로부터 투명 보호 필름과 광학 필름을 접합함으로써 형성된 상용층.

[0032] 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 경우라도, 투명 보호 필름의 표면에 존재하고 있는 스킨층이 유기 용제로 처리됨으로써 해소되어, 접착제 조성물이 투명 보호 필름에 침투하기 쉬워지고, 그 후, 접착제 조성물이 경화됨으로써, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성된다. 또한, 상기 (3)에 서는, 투명 보호 필름에 도공하는 접착제 조성물과 광학 필름에 도공하는 접착제 조성물로서, 동일한 조성의 접착제 조성물을 사용해도 되고, 다른 조성의 접착제 조성물을 사용해도 된다. 단, 다른 조성의 접착제 조성물을 사용하는 경우라도, 후술하는 바와 같이, 적층 광학 필름을 구성하는 투명 보호 필름의 SP값 사이의 SP값 거리가 12 이하인 접착제 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 이하에, 적층 광학 필름이 구비하는 접착제층의 원료가 되는 접착제 조성물에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서 접착제 조성물은, 적합하게는 활성 에너지선을 조사함으로써 경화되어, 접착제층을 형성 가능한 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물이 사용 가능하다.

[0034] <활성 에너지선 경화형 접착제 조성물>

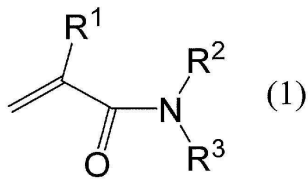
[0035] 본 발명에서 사용 가능한 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물은, 전자선 경화성, 자외선 경화성, 가시광선 경화성으로 크게 구별할 수 있다. 또한, 경화 형태로서는, 라디칼 중합 경화형 접착제 조성물과 양이온 중합성 접착제 조성물로 구분할 수 있다. 본 발명에 있어서, 파장 범위 10nm 내지 380nm 미만의 활성 에너지선을 자외선, 파장 범위 380nm 내지 800nm의 활성 에너지선을 가시광선으로서 표기한다. 특히, 본 발명에서 사용 가능한 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물은, 380nm 내지 450nm의 가시광선을 이용하는 가시광선 경화성인 것이 특히 바람직하다.

[0036] <1: 라디칼 중합 경화성 화합물>

[0037] 라디칼 중합성 화합물은, (메트)아크릴로일기, 비닐기 등의 탄소-탄소 이중 결합의 라디칼 중합성 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 경화성 성분은, 단관능 라디칼 중합성 화합물 또는 2관능 이상의 다관능 라디칼 중합성 화합물 모두 사용할 수 있다. 또한, 이들 라디칼 중합성 화합물은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들어 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 적합하다. 또한, 본 발명에 있어서, (메트)아크릴로일이란, 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 의미하고, 「(메트)」는 이하 마찬가지로의 의미이다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, (메트)아크릴아미드기를 갖는 (메트)아크릴아미드 유도체나, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는 이하 예시하는데, 다양하게 선택하여 사용할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물 중, 라디칼 중합성 화합물의 함유량은 10중량% 이상인 것이 바람직하다.

[0038] <<단관능 라디칼 중합성 화합물>>

[0039] 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들어 하기 일반식 (1)



[0040]

[0041] 로 표기되는 화합물(단, R^1 은 수소 원자 또는 메틸기이고, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 히드록시알킬기, 알콕시알킬기 또는 환상 에테르기이고, R^2 및 R^3 은 환상 복소환을 형성해도 됨)을 들 수 있다. 알킬기, 히드록시알킬기, 및/또는 알콕시알킬기의 알킬 부분의 탄소 수는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1 내지 4개인 것이 예시된다. 또한, R^2 및 R^3 이 형성해도 되는 환상 복소환은, 예를 들어 N-아크릴로일모폴린을 들 수 있다.

[0042]

일반식 (1)로 표기되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 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-히드록시에틸(메트)아크릴아미드, N-메틸올-N-프로판(메트)아크릴아미드 등의 N-히드록시알킬기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체; N-메톡시메틸아크릴아미드, N-에톡시메틸아크릴아미드 등의 N-알콕시기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 환상 에테르기 함유 (메트)아크릴아미드 유도체로서는, (메트)아크릴아미드기의 질소 원자가 복소환을 형성하고 있는 복소환 함유 (메트)아크릴아미드 유도체를 들 수 있고, 예를 들어 N-아크릴로일모폴린, N-아크릴로일피페리딘, N-메타크릴로일피페리딘, N-아크릴로일피롤리딘 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 반응성이 우수한 점, 고탄성물의 경화물을 얻을 수 있는 점, 편광자에 대한 접착성이 우수하다는 점에서, N-히드록시에틸아크릴아미드, N-아크릴로일모폴린을 적합하게 사용할 수 있다.

[0043]

예를 들어 편광자와 투명 보호 필름을, 접착제층을 개재하여 접착시키는 경우의 접착성 및 내수성 향상, 더욱이 중합 속도가 빠른 것에 기인한 생산성 향상의 견지로부터, 접착제 조성물 중, 일반식 (1)에 기재된 화합물의 함유량은, 1 내지 50중량%인 것이 바람직하고, 3 내지 20중량%인 것이 보다 바람직하다. 특히, 일반식 (1)에 기재된 화합물의 함유량이 지나치게 많으면, 경화물의 흡수율이 높아져, 내수성이 악화되는 경우가 있다.

[0044]

또한, 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 일반식 (1)로 표기되는 화합물 이외에, 경화성 성분으로서, 다른 단관능 라디칼 중합성 화합물을 함유해도 된다. 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들어 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 각종 (메트)아크릴산 유도체를 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 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)알킬에스테르류를 들 수 있다.

[0045]

또한, 상기 (메트)아크릴산 유도체로서는, 예를 들어 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 시클로펜틸(메트)아크릴레이트 등의 시클로알킬(메트)아크릴레이트; 벤질(메트)아크릴레이트 등의 아르알킬(메트)아크릴레이트; 2-이소보르닐(메트)아크릴레이트, 2-노르보르닐메틸(메트)아크릴레이트, 5-노르보르넨-2-일-메틸(메트)아크릴레이트, 3-메틸-2-노르보르닐메틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트 등의 다환식 (메트)아크릴레이트; 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 페녹시기 함유 (메트)아크릴레이트; 등을 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물을 편광 필름의 접착제로서 사용하는 경우, 보호 필름에 대한 밀착성의 관점에서, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 알킬페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 알콕시기 또는 페녹시기 함유 (메트)아크릴레이트를 함유하는 것이 바람직하다. 함유량으로서는, 수지 조성물에 대해 1중량% 내지 30중량%인 것이 바람직하다.

[0046]

또한, 상기 (메트)아크릴산 유도체로서는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레

이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메트)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 10-히드록시데실(메트)아크릴레이트, 12-히드록시라우릴(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트나, [4-(히드록시메틸)시클로헥실]메틸아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올모노(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메트)아크릴레이트; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트; 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-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 할로겐 함유 (메트)아크릴레이트; 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트; 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; 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 부티로락톤(메트)아크릴레이트 등의 복소환을 갖는 (메트)아크릴레이트나, 히드록시피발산네오펜틸글리콜(메트)아크릴산부가물, p-페닐페놀(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트는 각종 보호 필름과의 접착성이 우수하므로 바람직하다.

[0047] 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, (메트)아크릴산, 카르복시에틸아크릴레이트, 카르복시펜틸아크릴레이트, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이소크로톤산 등의 카르복실기 함유 모노머를 들 수 있다.

[0048] 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들어 N-비닐피롤리돈, N-비닐-ε-카프로락탐, 메틸비닐피롤리돈 등의 락탐계 비닐 모노머; 비닐피리딘, 비닐피페리돈, 비닐피리미딘, 비닐피페라진, 비닐피라진, 비닐피롤, 비닐이미다졸, 비닐옥사졸, 비닐모폴린 등의 질소 함유 복소환을 갖는 비닐계 모노머 등을 들 수 있다.

[0049] 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 사용할 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 들어 아세토아세틸기, 알콕시말로닐기 또는 시아노아세틸기 등을 들 수 있다. 상기 활성 메틸렌기가 아세토아세틸기인 것이 바람직하다. 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 2-아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-아세토아세톡시프로필(메트)아크릴레이트, 2-아세트아세톡시-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.

[0050] <<다관능 라디칼 중합성 화합물>>

[0051] 또한, 2관능 이상의 다관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들어 다관능 (메트)아크릴아미드 유도체인 N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디아크릴레이트, 2-에틸-2-부틸프로판디올디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 에틸렌옥시드 부가물 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 프로필렌옥시드 부가물 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜에테르디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 환상 트리메틸올프로판포르말(메트)아크릴레이트, 디옥산글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, EO 변성 디글리세린테트라(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산과 다가 알코올의 에스테르화물, 9,9-비스[4-(2-(메트)아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌을 들 수 있다. 구체예로서는, 아로닉스 M-220(도아 고세사 제조), 라이트 아크릴레이트 1,9ND-A(교에사 가가쿠사 제조), 라이트 아크릴레이트 DGE-4A(교에사 가가쿠사 제조), 라이트 아크릴레이트 DCP-A(교에사 가가쿠사 제조), SR-531(Sartomer사 제조), CD-536(Sartomer사 제조) 등이 바람직하다. 또한 필요에 따라서, 각종 에폭시(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트나, 각종 (메트)아크릴레이트계 모노머 등을 들 수 있다. 또한, 다관능(메트)아크릴아미드 유도체는, 중합 속도가 빠르고 생산성이 우수한 데다가, 수지 조성물을 경화물로 한 경우의 가교성이 우수하기 때문에, 접착제 조성물에 함

유시키는 것이 바람직하다.

[0052] 라디칼 중합성 화합물은, 편광자나 각종 투명 보호 필름과의 접착성과, 가혹한 환경하에 있어서의 광학 내구성을 양립시키는 관점에서, 단관능 라디칼 중합성 화합물과 다관능 라디칼 중합성 화합물을 병용하는 것이 바람직하다. 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물은 비교적 액 점도가 낮기 때문에, 수지 조성물에 함유시킴으로써 수지 조성물의 액 점도를 저하시킬 수 있다. 또한, 단관능 라디칼 중합성 화합물은 각종 기능을 발현시키는 관능기를 갖고 있는 경우가 많아, 수지 조성물에 함유시킴으로써 수지 조성물 및/또는 수지 조성물의 경화물에 각종 기능을 발현시킬 수 있다. 다관능 라디칼 중합성 화합물은, 수지 조성물의 경화물을 3차원 가교시킬 수 있으므로 수지 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다. 단관능 라디칼 중합성 화합물과 다관능 라디칼 중합성 화합물의 비는, 단관능 라디칼 중합성 화합물 100중량부에 대해, 다관능 라디칼 중합성 화합물을 10중량부 내지 1000중량부의 범위에서 혼합하는 것이 바람직하다.

[0053] <2: 양이온 중합성 접착제 조성물>

[0054] 양이온 중합성 접착제 조성물에 사용되는 양이온 중합성 화합물로서는, 분자 내에 양이온 중합성 관능기를 1개 갖는 단관능 양이온 중합성 화합물과, 분자 내에 양이온 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 다관능 양이온 중합성 화합물로 분류된다. 단관능 양이온 중합성 화합물은 비교적 액 점도가 낮기 때문에, 수지 조성물에 함유시킴으로써 수지 조성물의 액 점도를 저하시킬 수 있다. 또한, 단관능 양이온 중합성 화합물은 각종 기능을 발현시키는 관능기를 갖고 있는 경우가 많아, 수지 조성물에 함유시킴으로써 수지 조성물 및/또는 수지 조성물의 경화물에 각종 기능을 발현시킬 수 있다. 다관능 양이온 중합성 화합물은, 수지 조성물의 경화물을 3차원 가교시킬 수 있으므로 수지 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다. 단관능 양이온 중합성 화합물과 다관능 양이온 중합성 화합물의 비는, 단관능 양이온 중합성 화합물 100중량부에 대해, 다관능 양이온 중합성 화합물을 10중량부 내지 1000중량부의 범위에서 혼합하는 것이 바람직하다. 양이온 중합성 관능기로서는, 에폭시기나 옥세타닐기, 비닐에테르기를 들 수 있다. 에폭시기를 갖는 화합물로서는, 지방족 에폭시 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 방향족 에폭시 화합물을 들 수 있고, 본 발명의 양이온 중합성 접착제 조성물로서는, 경화성이나 접착성이 우수하다는 점에서, 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 것이 특히 바람직하다. 지환식 에폭시 화합물로서는, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트의 카프로락톤 변성물이나 트리메틸카프로락톤 변성물이나 발레로락톤 변성물 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 셀록사이드 2021, 셀록사이드 2021A, 셀록사이드 2021P, 셀록사이드 2081, 셀록사이드 2083, 셀록사이드 2085(이상, 다이셀 가가쿠 고교(주) 제조), 사이라큐어 UVR-6105, 사이라큐어 UVR-6107, 사이라큐어 30, R-6110(이상, 다우·케미컬 니혼(주)제) 등을 들 수 있다. 옥세타닐기를 갖는 화합물은, 본 발명의 양이온 중합성 접착제 조성물의 경화성을 개선하거나, 당해 조성물의 액 점도를 저하시키는 효과가 있기 때문에, 함유시키는 것이 바람직하다. 옥세타닐기를 갖는 화합물로서는, 3-에틸-3-(히드록시메틸)옥세탄, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시메틸]벤젠, 3-에틸-3-(페녹시메틸)옥세탄, 디[(3-에틸-3-옥세타닐)메틸]에테르, 3-에틸-3-(2-에틸헥실톡시메틸)옥세탄, 페놀노볼락옥세탄 등을 들 수 있고, 아론옥세탄 OXT-101, 아론옥세탄 OXT-121, 아론옥세탄 OXT-211, 아론옥세탄 OXT-221, 아론옥세탄 OXT-212(이상, 도아 고세사 제조) 등이 시판되고 있다. 비닐에테르기를 갖는 화합물은, 본 발명의 양이온 중합성 접착제 조성물의 경화성을 개선하거나, 당해 조성물의 액 점도를 저하시키는 효과가 있기 때문에, 함유시키는 것이 바람직하다. 비닐에테르기를 갖는 화합물로서는, 2-히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 4-히드록시부틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 시클로헥산디메탄올디비닐에테르, 시클로헥산디메탄올모노비닐에테르, 트리시클로데칸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 펜타에리트리톨형 테트라비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0055] 기포 억제제는, 접착제 조성물 중에 배합함으로써, 그 표면 장력을 저하시킬 수 있는 화합물이며, 이것에 의해 접합하는 피착체와의 사이의 기포를 저감시키는 효과가 있다. 기포 억제제로서는 예를 들어, 폴리디메틸실록산 등의 폴리실록산 골격을 갖는 실리콘계 기포 억제제, (메트)아크릴산에스테르 등을 중합시킨 (메트)아크릴 골격을 갖는 (메트)아크릴계 기포 억제제, 비닐에테르나 환상 에테르 등을 중합시킨 폴리에테르계 기포 억제제, 퍼플루오로알킬기를 갖는 불소계 화합물로 이루어지는 불소성 기포 억제제 등의, 접착제 조성물 중에 첨가하였을 때, 그 표면 장력을 저감시키는 효과를 구비하는 것이 사용 가능하다.

[0056] 기포 억제제가 갖는 반응성 기로서는 중합성 관능기를 들 수 있고, 구체적으로는 예를 들어 (메트)아크릴로일기, 비닐기, 알릴기 등의 에틸렌성 이중 결합을 갖는 라디칼 중합성 관능기, 글리시딜기 등의 에폭시기, 옥세타닐기, 비닐에테르기, 환상 에테르기, 환상 티오에테르기, 락톤기 등의 양이온 중합성 관능기 등을 들 수 있다. 접착제 조성물 중에서의 반응성의 관점에서, 반응성 기로서 이중 결합을 갖는 기포 억제제가

바람직하고, 보다 바람직하게는 (메트)아크릴로일기를 갖는 기포 억제제이다.

[0057] 라미 기포 억제 효과와 접착성 향상 효과를 고려한 경우, 상기 기포 억제제 중에서도, 실리콘계 기포 억제제가 바람직하다. 또한 기포 억제제 중에서도, 접착제층의 접착성을 고려한 경우, 주쇄 골격 또는 측쇄에 우레탄 결합이나 이소시아누레이트환 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 실리콘계 기포 억제제로서는 시판품도 적합하게 사용 가능하고, 예를 들어 아크릴기 변성 폴리디메틸실록산인 「BYK-UV3505」(빅 케미 재팬사 제조)를 들 수 있다.

[0058] 얻어지는 접착제층의 접착력과, 라미 기포의 저감 효과를 양립하기 위해서는, 접착제 조성물의 전량을 100중량%로 하였을 때, 기포 억제제의 함유량은 0.01 내지 0.6중량%인 것이 바람직하다.

[0059] <라디칼 중합성 접착제 조성물의 태양>

[0060] 활성 에너지선에 전자선 등을 사용하는 경우에는, 당해 접착제 조성물은 광 중합 개시제를 함유하는 것이 필요하지는 않지만, 활성 에너지선에 자외선 또는 가시광선을 사용하는 경우에는, 접착제 조성물은 광 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.

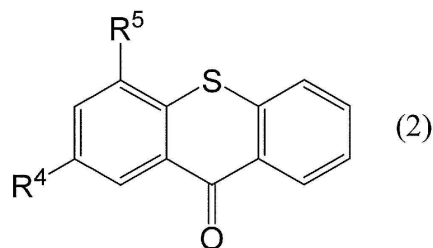
[0061] <<광 중합 개시제>>

[0062] 라디칼 중합성 화합물을 사용하는 경우의 광 중합 개시제는, 활성 에너지선에 의해 적절하게 선택된다. 자외선 또는 가시광선에 의해 경화시킨 경우에는 자외선 또는 가시광선 계열의 광 중합 개시제가 사용된다. 상기 광 중합 개시제로서는, 예를 들어 벤질, 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, α-히드록시-α, α'-디메틸아세토페논, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, α-히드록시시클로헥실페닐케톤 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-나프탈렌술폰닐클로라이드 등의 방향족 술폰닐클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심 등의 광 활성 옥심계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 도데실티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄포퀴논; 할로젠화 케톤; 아실포스핀옥시드; 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 광 중합 개시제의 배합량은, 접착제 조성물의 전량에 대해, 20중량% 이하이다. 광 중합 개시제의 배합량은, 0.01 내지 20중량%인 것이 바람직하고, 더욱이 0.05 내지 10중량%, 더욱이 0.1 내지 5중량%인 것이 바람직하다.

[0064] 또한 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물을, 경화성 성분으로서 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 가시광선 경화성으로 사용하는 경우에는, 특히 380nm 이상의 광에 대해 고감도의 광 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 380nm 이상의 광에 대해 고감도의 광 중합 개시제에 대해서는 후술한다.

[0065] 상기 광 중합 개시제로서는, 하기 일반식 (2)로 표기되는 화합물;



[0066]

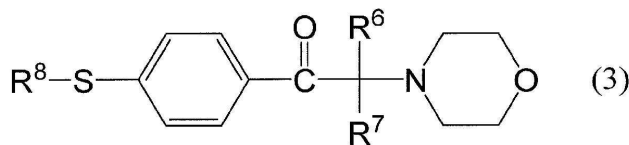
[0067] (식 중, R^4 및 R^5 는 -H, $-CH_2CH_3$, $-iPr$ 또는 Cl을 나타내고, R^4 및 R^5 는 동일 또는 달라도 됨)을 단독으로 사용하거나, 혹은 일반식 (2)로 표기되는 화합물과 후술하는 380nm 이상의 광에 대해 고감도의 광 중합 개시제를 병용하는 것이 바람직하다. 일반식 (2)로 표기되는 화합물을 사용한 경우, 380nm 이상의 광에 대해 고감도의 광 중합 개시제를 단독으로 사용한 경우에 비해 접착성이 우수하다. 일반식 (2)로 표기되는 화합물 중에서도, R^4 및 R^5 가 $-CH_2CH_3$ 인 디에틸티오크산톤이 특히 바람직하다. 접착제 조성물 중의 일반식 (4)로 표기되는 화합물의 조

성 비율은, 접착제 조성물의 전량에 대해 0.1 내지 5중량%인 것이 바람직하고, 0.5 내지 4중량%인 것이 보다 바람직하고, 0.9 내지 3중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0068] 또한, 필요에 따라서 중합 개시 보조제를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 개시 보조제로서는, 트리에틸아민, 디에틸아민, N-메틸디에탄올아민, 에탄올아민, 4-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조산메틸, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산이소아밀 등을 들 수 있고, 4-디메틸아미노벤조산에틸이 특히 바람직하다. 중합 개시 보조제를 사용하는 경우, 그 첨가량은, 접착제 조성물의 전량에 대해, 통상 0 내지 5중량%, 바람직하게는 0 내지 4중량%, 가장 바람직하게는 0 내지 3중량%이다.

[0069] 또한, 필요에 따라서 공지의 광 중합 개시제를 병용할 수 있다. UV 흡수능을 갖는 투명 보호 필름은, 380nm 이하의 광을 투과하지 않으므로, 광 중합 개시제로서는, 380nm 이상의 광에 대해 고감도의 광 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄 등을 들 수 있다.

[0070] 특히, 광 중합 개시제로서, 일반식 (2)의 광 중합 개시제 외에도, 또한 하기 일반식 (3)으로 표기되는 화합물;



[0071]

[0072] (식 중, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -iPr 또는 Cl을 나타내고, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 동일 또는 달라도 됨)을 사용하는 것이 바람직하다. 일반식 (3)으로 표기되는 화합물로서는, 시판품이기도 한 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(상품명: IRGACURE 907 메이커: BASF)이 적합하게 사용 가능하다. 그 밖에, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1(상품명: IRGACURE 369 메이커: BASF), 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논(상품명: IRGACURE 379 메이커: BASF)이 감도가 높기 때문에 바람직하다.

[0073] <활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물과, 수소 제거 작용이 있는 라디칼 중합 개시제>

[0074] 상기 접착제 조성물에 있어서, 라디칼 중합성 화합물로서, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 사용하는 경우에는, 수소 제거 작용이 있는 라디칼 중합 개시제와 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 특히 고습도 환경 또는 수중으로부터 추출한 직후(비건조 상태)라고 하더라도, 편광 필름이 갖는 접착제층의 접착성이 현저하게 향상된다. 그 이유는 명확하지는 않지만, 이하의 원인을 생각할 수 있다. 즉, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물은, 접착제층을 구성하는 다른 라디칼 중합성 화합물과 함께 중합하면서, 접착제층 중의 베이스 폴리머의 주쇄 및/또는 측쇄에 도입되어, 접착제층을 형성한다. 이러한 중합 과정에 있어서, 수소 제거 작용이 있는 라디칼 중합 개시제가 존재하면, 접착제층을 구성하는 베이스 폴리머가 형성되면서, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물로부터, 수소가 제거되어, 메틸렌기에 라디칼이 발생한다. 그리고 라디칼이 발생한 메틸렌기와 PVA 등의 편광자의 수산기가 반응하여, 접착제층과 편광자 사이에 공유 결합이 형성된다. 그 결과, 특히 비건조 상태라고 하더라도, 편광 필름이 갖는 접착제층의 접착성이 현저하게 향상될 것이라고 추측된다.

[0075] 본 발명에 있어서는, 수소 제거 작용이 있는 라디칼 중합 개시제로서, 예를 들어 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 들어 상기 일반식 (2)로 표기되는 화합물을 들 수 있다. 일반식 (2)로 표기되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 티오크산톤, 디메틸티오크산톤, 디에틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 클로로티오크산톤 등을 들 수 있다. 일반식 (2)로 표기되는 화합물 중에서도, R⁴ 및 R⁵가 -CH₂CH₃인 디에틸티오크산톤이 특히 바람직하다.

[0076] 상기 접착제 조성물에 있어서, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물과, 수소 제거 작용이 있는 라디칼 중합 개시제를 함유하는 경우에는, 경화성 성분의 전량을 100중량%로 하였을 때, 상기 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 1 내지 50중량%, 및 라디칼 중합 개시제를, 경화성 수지 조성물의 전량에 대해 0.1 내

지 10중량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0077] 상술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 수소 제거 작용이 있는 라디칼 중합 개시제의 존재하에서, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물의 메틸렌기에 라디칼을 발생시키고, 이러한 메틸렌기와 PVA 등의 편광자의 수산기가 반응하여, 공유 결합을 형성한다. 따라서, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물의 메틸렌기에 라디칼을 발생시켜, 이러한 공유 결합을 충분히 형성하기 위해, 경화성 성분의 전량을 100중량%로 하였을 때, 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 1 내지 50중량% 함유하는 것이 바람직하고, 더욱이 3 내지 30중량% 함유하는 것이 보다 바람직하다. 내수성을 충분히 향상시켜 비건조 상태에서의 접착성을 향상시키려면 활성 메틸렌기를 갖는 라디칼 중합성 화합물은 1중량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 50중량%를 초과하면, 접착제층의 경화 불량이 발생하는 경우가 있다. 또한, 수소 제거 작용이 있는 라디칼 중합 개시제는, 접착제 조성물의 전량에 대해 0.1 내지 10중량% 함유하는 것이 바람직하고, 더욱이 0.3 내지 9중량% 함유하는 것이 보다 바람직하다. 수소 제거 반응을 충분히 진행시키려면, 라디칼 중합 개시제를 0.1중량% 이상 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 10중량%를 초과하면, 조성물 중에서 완전히 용해되지 않는 경우가 있다.

[0078] <광 양이온 중합 개시제>

[0079] 양이온 중합성 접착제 조성물은, 경화성 성분으로서 이상 설명한 예폭시기를 갖는 화합물, 옥세타닐기를 갖는 화합물, 비닐에테르기를 갖는 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하고, 이들은 모두 양이온 중합에 의해 경화되는 것이라는 점에서, 광 양이온 중합 개시제가 배합된다. 이 광 양이온 중합 개시제는, 가시광선, 자외선, X선, 전자선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해, 양이온종 또는 루이스산을 발생시켜, 예폭시거나 옥세타닐기의 중합 반응을 개시한다. 광 양이온 중합 개시제로서는 광산 발생제와 광염기 발생제를 사용할 수 있고, 후술하는 광산 발생제가 적합하게 사용된다. 또한 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물을 가시광선 경화성으로 사용하는 경우에는, 특히 380nm 이상의 광에 대해 고감도의 광 양이온 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하지만, 광 양이온 중합 개시제는 일반적으로, 300nm 부근 또는 그보다 짧은 파장 영역에 극대 흡수를 나타내는 화합물이기 때문에, 그보다 긴 파장 영역, 구체적으로는 380nm보다 긴 파장의 광에 극대 흡수를 나타내는 광 증감제를 배합함으로써, 이 부근의 파장의 광에 감응하여, 광 양이온 중합 개시제로부터의 양이온종 또는 산의 발생을 촉진시킬 수 있다. 광 증감제로서는, 예를 들어 안트라센 화합물, 피렌 화합물, 카르보닐 화합물, 유기 황 화합물, 과황화물, 산화 환원계 화합물, 아조 및 디아조 화합물, 할로젠 화합물, 광 환원성 색소 등을 들 수 있고, 이들은, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 특히 안트라센 화합물은, 광 증감 효과가 우수하기 때문에 바람직하고, 구체적으로는 안트라큐어 UVS-1331, 안트라큐어 UVS-1221(가와사키 가세이사 제조)을 들 수 있다. 광 증감제의 함유량은, 0.1중량% 내지 5중량%인 것이 바람직하고, 0.5중량% 내지 3중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0080] <그 밖의 성분>

[0081] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 하기 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

[0082] <아크릴계 올리고머>

[0083] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 상기 라디칼 중합성 화합물에 관한 경화성 성분 외에도, (메트)아크릴 모노머를 중합하여 이루어지는 아크릴계 올리고머를 함유할 수 있다. 접착제 조성물 중에 성분을 함유함으로써, 당해 조성물에 활성 에너지선을 조사·경화시킬 때의 경화 수축을 저감하여, 접착제와, 편광자 및 투명 보호 필름 등의 피착체의 계면 응력을 저감할 수 있다. 그 결과, 접착제층과 피착체의 접착성의 저하를 억제할 수 있다. 경화물층(접착제층)의 경화 수축을 충분히 억제하기 위해서는, 접착제 조성물의 전량에 대해, 아크릴계 올리고머의 함유량은, 20중량% 이하인 것이 바람직하고, 15중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 접착제 조성물 중의 아크릴계 올리고머의 함유량이 지나치게 많으면, 당해 조성물에 활성 에너지선을 조사하였을 때의 반응 속도 저하가 심하여, 경화 불량이 되는 경우가 있다. 한편, 접착제 조성물의 전량에 대해, 아크릴계 올리고머를 3중량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 5중량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.

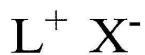
[0084] 접착제 조성물은, 도공 시의 작업성이나 균일성을 고려한 경우, 저점도인 것이 바람직하기 때문에, (메트)아크릴모노머를 중합하여 이루어지는 아크릴계 올리고머도 저점도인 것이 바람직하다. 저점도이며, 또한 접착제층의 경화 수축을 방지할 수 있는 아크릴계 올리고머로서는, 중량 평균 분자량(Mw)이 15000 이하인 것이 바람직하고, 10000 이하인 것이 보다 바람직하고, 5000 이하인 것이 특히 바람직하다. 한편, 경화물층(접착제층)의 경화 수축을 충분히 억제하기 위해서는, 아크릴계 올리고머의 중량 평균 분자량(Mw)이 500 이상인 것이 바람직하고, 1000 이상인 것이 보다 바람직하고, 1500 이상인 것이 특히 바람직하다. 아크릴계 올리고머를 구성하는

(메트)아크릴 모노머로서는, 구체적으로는 예를 들어, 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) 알킬에스테르류, 또한 예를 들어 시클로알킬(메트)아크릴레이트(예를 들어, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 시클로펜틸(메트)아크릴레이트 등), 아르알킬(메트)아크릴레이트(예를 들어, 벤질(메트)아크릴레이트 등), 다환식 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 2-이소보르닐(메트)아크릴레이트, 2-노르보르닐메틸(메트)아크릴레이트, 5-노르보르넨-2-일-메틸(메트)아크릴레이트, 3-메틸-2-노르보르닐메틸(메트)아크릴레이트 등), 히드록실기 함유 (메트)아크릴산에스테르류(예를 들어, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필메틸-부틸(메트)메타크릴레이트 등), 알콕시기 또는 페녹시기 함유 (메트)아크릴산에스테르류(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)아크릴산에스테르류(예를 들어, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등), 할로겐 함유 (메트)아크릴산에스테르류(예를 들어, 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 들어, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등) 등을 들 수 있다. 이들 (메트)아크릴레이트는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 아크릴계 올리고머의 구체예로서는, 도아 고세사 제조 「ARUFON」, 소켄 가가쿠사 제조 「액트폴로」, BASF 재팬사 제조 「JONCRYL」 등을 들 수 있다.

[0085] <광산 발생제>

[0086] 상기 접착제 조성물에 있어서, 광산 발생제를 함유할 수 있다. 상기 접착제 조성물에, 광산 발생제를 함유하는 경우, 광산 발생제를 함유하지 않는 경우에 비해, 접착제층의 내수성 및 내구성을 비약적으로 향상시킬 수 있다. 광산 발생제는, 하기 일반식 (4)로 나타낼 수 있다.

[0087] 일반식 (4)



[0088]

[0089] (단, L^{+} 는, 임의의 양이온을 나타냄. 또한, X^{-} 는, PF_6^{-} , SbF_6^{-} , AsF_6^{-} , $SbCl_6^{-}$, $BiCl_5^{-}$, $SnCl_6^{-}$, ClO_4^{-} , 디티오카르바메이트 음이온, SCN^{-} 로 이루어지는 군에서 선택되는 카운터 음이온을 나타냄)

[0090] 다음으로, 일반식 (4) 중의 카운터 음이온 X^{-} 에 대해 설명한다.

[0091] 일반식 (4) 중의 카운터 음이온 X^{-} 는 원리적으로 특별히 한정되는 것은 아니지만, 비친핵성 음이온이 바람직하다. 카운터 음이온 X^{-} 가 비친핵성 음이온인 경우, 분자 내에 공존하는 양이온이나 병용되는 각종 재료에 있어서의 친핵 반응이 일어나기 어렵기 때문에, 결과적으로 일반식 (4)로 표기되는 광산 발생제 자신이나 그것을 사용한 조성물의 경시 안정성을 향상시키는 것이 가능하다. 여기서 말하는 비친핵성 음이온이란, 친핵 반응을 일으키는 능력이 낮은 음이온을 가리킨다. 이러한 음이온으로서, PF_6^{-} , SbF_6^{-} , AsF_6^{-} , $SbCl_6^{-}$, $BiCl_5^{-}$, $SnCl_6^{-}$, ClO_4^{-} , 디티오카르바메이트 음이온, SCN^{-} 등을 들 수 있다.

[0092] 구체적으로는, 「사이라큐어 UVI-6992」, 「사이라큐어 UVI-6974」(이상, 다우 케미컬 니혼 가부시기가이샤 제조), 「아테카 옵토머 SP150」, 「아테카 옵토머 SP152」, 「아테카 옵토머 SP170」, 「아테카 옵토머 SP172」(이상, 가부시기가이샤 ADEKA 제조), 「IRGACURE 250」(지바 스페셜티 케미컬즈사 제조), 「CI-5102」, 「CI-2855」(이상, 닛본 소다사 제조), 「선에이드 SI-60L」, 「선에이드 SI-80L」, 「선에이드 SI-100L」, 「선에이드 SI-110L」, 「선에이드 SI-180L」(이상, 산신 가가쿠사 제조), 「CPI-100P」, 「CPI-100A」(이상, 산-아프로 가부시기가이샤 제조), 「WPI-069」, 「WPI-113」, 「WPI-116」, 「WPI-041」, 「WPI-044」, 「WPI-054」, 「WPI-055」, 「WPAG-281」, 「WPAG-567」, 「WPAG-596」(이상, 와코 준야쿠사 제조)을 본 발명의 광산 발생제

의 바람직한 구체예로서 들 수 있다.

- [0093] 광산 발생제의 함유량은, 접착제 조성물의 전량에 대해, 10중량% 이하이고, 0.01 내지 10중량%인 것이 바람직하고, 0.05 내지 5중량%인 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 3중량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0094] <광 염기 발생제>
- [0095] 광 염기 발생제는, 자외선이나 가시광 등의 광 조사에 의해 분자 구조가 변화되거나, 또는 분자가 개열됨함으로써, 라디칼 중합성 화합물이나 에폭시 수지의 중합 반응의 촉매로서 기능할 수 있는, 1종 이상의 염기성 물질을 생성하는 화합물이다. 염기성 물질로서는, 예를 들어 2급 아민, 3급 아민이다. 광 염기 발생제로서는, 예를 들어 상기 α-아미노아세트페논 화합물, 상기 옥심에스테르 화합물이나, 아실옥시이미노기, N-포르밀화 방향족 아미노기, N-아실화 방향족 아미노기, 니트로벤질카르바메이트기, 알콕시벤질카르바메이트기 등의 치환기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 옥심에스테르 화합물이 바람직하다.
- [0096] 아실옥시이미노기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 0,0'-숙신산디아세트페논옥심, 0,0'-숙신산디나프토페논옥심, 벤조페논옥심아크릴레이트-스티렌 공중합체를 들 수 있다.
- [0097] N-포르밀화 방향족 아미노기, N-아실화 방향족 아미노기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 디-N-(p-포르밀아미노)디페닐메탄, 디-N(p-아세틸아미노)디페닐메탄, 디-N-(p-벤조아미드)디페닐메탄, 4-포르밀아미노톨루일렌, 4-아세틸아미노톨루일렌, 2,4-디포르밀아미노톨루일렌, 1-포르밀아미노나프탈렌, 1-아세틸아미노나프탈렌, 1,5-디포르밀아미노나프탈렌, 1-포르밀아미노안트라센, 1,4-디포르밀아미노안트라센, 1-아세틸아미노안트라센, 1,4-디포르밀아미노안트라퀴논, 1,5-디포르밀아미노안트라퀴논, 3,3'-디메틸-4,4'-디포르밀아미노비페닐, 4,4'-디포르밀아미노벤조페논을 들 수 있다.
- [0098] 니트로벤질카르바메이트기, 알콕시벤질카르바메이트기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 비스{(2-니트로벤질)옥시}카르보닐디아미노디페닐메탄, 2,4-디{(2-니트로벤질)옥시}톨루일렌, 비스{(2-니트로벤질옥시)카르보닐}헥산-1,6-디아민, m-크실리딘{(2-니트로-4-클로로벤질)옥시}아미드}를 들 수 있다.
- [0099] 광 염기 발생제는, 옥심에스테르 화합물 및 α-아미노아세트페논 화합물 중 적어도 어느 1종인 것이 바람직하고, 옥심에스테르 화합물인 것이 보다 바람직하다. α-아미노아세트페논 화합물로서는, 특히 2개 이상의 질소 원자를 갖는 것이 바람직하다.
- [0100] 그 밖의 광 염기 발생제로서, WPBG-018(상품명: 9-anthrylmethyl N,N'-diethylcarbamate), WPBG-027(상품명: (E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine), WPBG-082(상품명: guanidinium2-(3-benzoylphenyl)propionate), WPBG-140(상품명: 1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate) 등의 광 염기 발생제를 사용할 수도 있다.
- [0101] <알콕시기, 에폭시기 어느 것을 포함하는 화합물>
- [0102] 상기 접착제 조성물에 있어서, 접착제 조성물 중에 광산 발생제와 알콕시기, 에폭시기 어느 것을 포함하는 화합물을 병용할 수 있다.
- [0103] (에폭시기를 갖는 화합물 및 고분자)
- [0104] 분자 내에 1개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물 또는 분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 고분자(에폭시 수지)를 사용하는 경우는, 에폭시기와의 반응성을 갖는 관능기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물을 병용해도 된다. 여기서 에폭시기와의 반응성을 갖는 관능기란, 예를 들어 카르복실기, 페놀성 수산기, 머캅토기, 1급 또는 2급의 방향족 아미노기 등을 들 수 있다. 이들 관능기는, 3차원 경화성을 고려하여, 1분자 중에 2개 이상 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0105] 분자 내에 1개 이상의 에폭시기를 갖는 고분자로서는, 예를 들어 에폭시 수지를 들 수 있고, 비스페놀 A와 에피클로로히드린으로부터 유도되는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F와 에피클로로히드린으로부터 유도되는 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 F 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 디페닐에테르형 에폭시 수지, 히드로퀴논형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 3관능형 에폭시 수지나 4관능형 에폭시 수지 등의 다관능형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 히단토인형 에폭시 수지, 이소시아누레이트형 에폭시 수지, 지방족 쇠상 에폭시 수지 등이 있고, 이들 에폭시 수지는 할로젠화되어 있어도 되고, 수소 첨가되어 있어도 된다. 시판되고

있는 에폭시 수지 제품으로서, 예를 들어 제팬 에폭시 레진 가부시키가이샤 제조의 JER 코트 828, 1001, 801N, 806, 807, 152, 604, 630, 871, YX8000, YX8034, YX4000, DIC 가부시키가이샤 제조의 에피클론 830, EXA835LV, HP4032D, HP820, 가부시키가이샤 ADEKA 제조의 EP4100 시리즈, EP4000 시리즈, EPU 시리즈, 다이셀 가가쿠 가부시키가이샤 제조의 셀록시드 시리즈(2021, 2021P, 2083, 2085, 3000 등), 에폴리드 시리즈, EHPE 시리즈, 신닛테즈가가쿠사 제조의 YD 시리즈, YDF 시리즈, YDCN 시리즈, YDB 시리즈, 페녹시 수지(비스페놀류와 에피클로로히드린으로 합성되는 폴리히드록시폴리에테르에서 양 말단에 에폭시기를 가짐; YP 시리즈 등), 나가 세 캄텍스사 제조의 데나콜 시리즈, 교에샤 가가쿠사 제조의 에폴라이트 시리즈 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 에폭시 수지는, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0106] (알콕실기를 갖는 화합물 및 고분자)

[0107] 분자 내에 알콕실기를 갖는 화합물로서는, 분자 내에 1개 이상의 알콕실기를 갖는 것이면 특별히 제한없이, 공지의 것을 사용할 수 있다. 이러한 화합물로서는, 멜라민 화합물, 아미노 수지, 실란 커플링제 등을 대표적으로 들 수 있다.

[0108] 알콕시기, 에폭시기 어느 것을 포함하는 화합물의 배합량은, 접착제 조성물의 전량에 대해, 통상, 30중량% 이하이고, 조성물 중의 화합물의 함유량이 지나치게 많으면, 접착성이 저하되어, 낙하 시험에 대한 내충격성이 악화되는 경우가 있다. 조성물 중의 화합물의 함유량은, 20중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 내수성의 점에서, 조성물 중, 화합물을 2중량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 5중량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0109] <실란 커플링제>

[0110] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물이 활성 에너지선 경화성 경화성인 경우에는, 실란 커플링제는, 활성 에너지선 경화성의 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 활성 에너지선 경화성이 아니어도 마찬가지로 내수성을 부여할 수 있다.

[0111] 실란 커플링제의 구체예로서는, 활성 에너지선 경화성의 화합물로서 비닐트리클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0112] 바람직하게는, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란이다.

[0113] 활성 에너지선 경화성이 아닌 실란 커플링제의 구체예로서는, 아미노기를 갖는 실란 커플링제(D1)이 바람직하다. 아미노기를 갖는 실란 커플링제(D1)의 구체예로서는, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -아미노프로필트리아이소프로폭시실란, γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리아이소프로폭시실란, γ -(2-(2-아미노에틸)아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N-에틸아미노)-2-메틸프로필트리메톡시실란, γ -우레이드프로필트리메톡시실란, γ -우레이드프로필트리에톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-비닐벤질- γ -아미노프로필트리에톡시실란, N-시클로헥실아미노메틸트리에톡시실란, N-시클로헥실아미노메틸디에톡시메틸실란, N-페닐아미노메틸트리메톡시실란, (2-아미노에틸)아미노메틸트리메톡시실란, N,N'-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 등의 아미노기 함유 실란류; N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민 등의 케티민형 실란류를 들 수 있다.

[0114] 아미노기를 갖는 실란 커플링제(D1)는, 1종만을 사용해도 되고, 복수종을 조합하여 사용해도 된다. 이들 중, 양호한 접착성을 확보하기 위해서는, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민이 바람직하다.

[0115] 실란 커플링제의 배합량은, 접착제 조성물의 전량에 대해, 0.01 내지 20중량%의 범위가 바람직하고, 0.05 내지 15중량%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 10중량%인 것이 더욱 바람직하다. 20중량%를 초과하는 배합량의 경우, 접착제 조성물의 보존 안정성이 악화되고, 또한 0.1중량% 미만인 경우는 접착 내수성의 효과가 충분히

발휘되지 않기 때문이다.

[0116] 상기 이외의 활성 에너지선 경화성은 아닌 실란 커플링제의 구체예로서는, 3-우레이드프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라솔피드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이미다졸실란 등을 들 수 있다.

[0117] <비닐에테르기를 갖는 화합물>

[0118] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물이 비닐에테르기를 갖는 화합물을 함유하는 경우, 편광자와 접착제층의 접착 내수성이 향상되므로 바람직하다. 이러한 효과가 얻어지는 이유는 명백하지는 않지만, 화합물이 갖는 비닐에테르기가 편광자와 상호 작용함으로써, 편광자와 접착제층의 접착력이 높아지는 것이 이유 중 하나라고 추측된다. 편광자와 접착제의 접착 내수성을 더 높이기 위해서는, 화합물은 비닐에테르기를 갖는 라디칼 중합성 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 화합물의 함유량은, 접착제 조성물의 전량에 대해, 0.1 내지 19중량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0119] <케토-에놀 호변 이성을 발생시키는 화합물>

[0120] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물에는, 케토-에놀 호변 이성을 발생시키는 화합물을 함유시킬 수 있다. 예를 들어, 가교제를 포함하는 접착제 조성물 또는 가교제를 배합하여 사용될 수 있는 접착제 조성물에 있어서, 상기 케토-에놀 호변 이성을 발생시키는 화합물을 포함하는 태양을 바람직하게 채용할 수 있다. 이에 의해, 유기 금속 화합물 배합 후에 있어서의 접착제 조성물의 과잉의 점도 상승이나 겔화, 그리고 마이크로겔물의 생성을 억제하여, 당해 조성물의 가용 시간을 연장하는 효과가 실현될 수 있다.

[0121] 상기 케토-에놀 호변 이성을 발생시키는 화합물로서는, 각종 β -디카르보닐 화합물을 사용할 수 있다. 구체예로서는, 아세틸아세톤, 2,4-헥산디온, 3,5-헵탄디온, 2-메틸헥산-3,5-디온, 6-메틸헵탄-2,4-디온, 2,6-디메틸헵탄-3,5-디온 등의 β -디케톤류; 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세토아세트산이소프로필, 아세토아세트산tert-부틸 등의 아세토아세트산에스테르류; 프로피오닐아세트산에틸, 프로피오닐아세트산에틸, 프로피오닐아세트산이소프로필, 프로피오닐아세트산tert-부틸 등의 프로피오닐아세트산에스테르류; 이소부티릴아세트산에틸, 이소부티릴아세트산에틸, 이소부티릴아세트산이소프로필, 이소부티릴아세트산tert-부틸 등의 이소부티릴아세트산에스테르류; 말론산메틸, 말론산에틸 등의 말론산에스테르류; 등을 들 수 있다. 그 중에서도 적합한 화합물로서, 아세틸아세톤 및 아세토아세트산에스테르류를 들 수 있다. 이러한 케토-에놀 호변 이성을 발생시키는 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0122] 케토-에놀 호변 이성을 발생시키는 화합물의 사용량은, 예를 들어 유기 금속 화합물 1중량부에 대해 0.05중량부 내지 10중량부, 바람직하게는 0.2중량부 내지 3중량부(예를 들어, 0.3중량부 내지 2중량부)로 할 수 있다. 상기 화합물의 사용량이 유기 금속 화합물 1중량부에 대해 0.05중량부 미만이면, 충분한 사용 효과가 발휘되기 어려워지는 경우가 있다. 한편, 당해 화합물의 사용량이 유기 금속 화합물 1중량부에 대해 10중량부를 초과하면, 유기 금속 화합물에 지나치게 과잉으로 상호 작용하여 목적으로 하는 내수성을 발현시키기 어려워지는 경우가 있다.

[0123] <폴리로탁산>

[0124] 본 발명의 접착제 조성물에는, 폴리로탁산을 함유시킬 수 있다. 상기 폴리로탁산은, 환상 분자와, 당해 환상 분자의 개구부를 관통하는 직쇄상 분자와, 당해 직쇄상 분자로부터 당해 환상 분자가 탈리하지 않도록 당해 직쇄상 분자의 양단에 배치되는 봉쇄기를 갖는다. 환상 분자는 활성 에너지선 경화성의 관능기를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0125] 환상 분자로서는, 그 개구부에 직쇄상 분자가 꼬치 형상으로 포접되고, 직쇄상 분자 상에서 이동 가능한 분자이며, 활성 에너지선 중합성 기를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「환상 분자」의 「환상」은, 실질적으로 「환상」인 것을 의미한다. 즉, 직쇄상 분자 상에서 이동 가능하면, 환상 분자는 완전하게는 폐환이 아니어도 된다.

[0126] 환상 분자의 구체예로서는, 환상 폴리에테르, 환상 폴리에스테르, 환상 폴리에테르아민, 환상 폴리아민 등의 환상 폴리머, 및 α -시클로텍스트린, β -시클로텍스트린, γ -시클로텍스트린 등의 시클로텍스트린을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도, 비교적 입수가 용이하고, 또한 봉쇄기의 종류를 다수 선택할 수 있다는 점에서, α -시클로텍스트린, β -시클로텍스트린, γ -시클로텍스트린 등의 시클로텍스트린이 바람직하다. 환상 분자는, 폴리로탁산 중 또는 접착제 중에서 2종 이상 혼재되어 있어도 된다.

[0127] 본 발명에 사용되는 폴리로탁산에 있어서, 상기 환상 분자는, 활성 에너지선 중합성 기를 갖는다. 이에 의해, 폴리로탁산과 활성 에너지선 경화성 성분이 반응하여, 경화 후에 있어서도 가교점이 가동인 접착제가 얻어질 수 있다. 환상 분자가 갖는 활성 에너지선 중합성 기는, 상기 활성 에너지선 경화성 화합물과 중합 가능한 기이면 되고, 예를 들어 (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기 등의 라디칼 중합성 기를 들 수 있다.

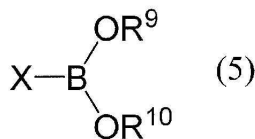
[0128] 환상 분자로서 시클로텍스트린을 사용하는 경우, 활성 에너지선 중합성 기는, 바람직하게는 시클로텍스트린의 수산기에 임의의 적절한 링커를 통해 도입된다. 폴리로탁산이 1분자 중에 갖는 활성 에너지선 중합성 기의 수는, 바람직하게는 2개 내지 1280개, 보다 바람직하게는 50개 내지 1000개, 더욱 바람직하게는 90개 내지 900개 이다.

[0129] 환상 분자에는, 소수성 수식기가 도입되어 있는 것이 바람직하다. 소수성 수식기의 도입에 의해, 활성 에너지선 경화성 성분과의 상용성이 향상될 수 있다. 또한, 소수성이 부여되므로, 편광 필름에 사용된 경우에 접착제 층과 편광자의 계면으로의 물의 침입을 방지하여, 내수성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 소수성 수식기로서는, 폴리에스테르쇄, 폴리아미드쇄, 알킬쇄, 옥시알킬렌쇄, 에테르쇄 등을 들 수 있다. 구체예로서는, W02009/145073의 [0027] 내지 [0042]에 기재된 기를 들 수 있다.

[0130] 폴리로탁산을 함유한 수지 조성물을 접착제로서 사용한 편광 필름은, 내수성이 우수하다. 편광 필름의 내수성이 향상되는 이유는 분명하지는 않지만, 이하와 같이 추측된다. 즉, 폴리로탁산의 환상 분자의 가동성에 기인하여 가교점이 이동될 수 있는 것(이른바, 활자 효과)에 의해 경화 후의 접착제에 유연성이 부여되고, 편광자의 표면 요철에 대한 밀착성이 증가한 결과, 편광자와 접착제층의 계면으로의 물의 침입이 방지되는 것이라고 생각된다. 또한, 폴리로탁산이 소수성 수식기를 가짐으로써 접착제에 소수성이 부여된 것도 편광자와 접착제층의 계면으로의 물의 침입 방지에 기여한다고 생각된다.

[0131] 폴리로탁산의 함유량은, 수지 조성물에 대해, 2중량% 내지 50중량%인 것이 바람직하다.

[0132] 상기 접착제 조성물은, 하기 일반식 (5):



[0133]

[0134] 로 표기되는 화합물(단, X는 비닐기, (메트)아크릴기, 스티릴기, (메트)아크릴아미드기, 비닐에테르기, 에폭시기, 옥세탄기 및 머캅토기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 반응성 기를 포함하는 관능기이고, R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는, 지방족 탄화수소기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타냄)을 함유할 수 있다. 일반식 (5)에 기재된 화합물은, 폴리비닐알코올계 편광자가 갖는 수산기와 용이하게 에스테르 결합을 형성한다. 또한, 상기 일반식 (5)에 기재된 화합물은 또한 반응성 기를 포함하는 X를 갖고, X가 포함하는 반응성 기를 통해 접착제 조성물에 포함되는 다른 경화성 성분과 반응한다. 즉, 경화성 수지층이 갖는 봉산기 및/또는 봉산에스테르기가, 편광자가 갖는 수산기와 공유 결합을 통해 강고하게 접착된다. 이에 의해, 편광자와 경화성 수지층의 계면에 수분이 존재해도, 이들이 수소 결합 및/또는 이온 결합뿐만 아니라, 공유 결합을 통해 강고하게 상호 작용하고 있기 때문에, 편광자와 경화성 수지층 사이의 접착 내수성이 비약적으로 향상된다. 편광자와 경화물층의 접착성 및 내수성 향상, 특히 편광자와 투명 보호 필름을 접착제층을 개재하여 접착시키는 경우의 접착성 및 내수성 향상의 견지로부터, 접착제 조성물 중, 일반식 (5)에 기재된 화합물의 함유량은, 0.001 내지 50중량%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 30중량%인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 10중량%인 것이 가장 바람직하다.

[0135] <유기 금속 화합물>

[0136] 본 발명의 접착제 조성물이, 금속 알콕시드 및 금속 킬레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 유기 금속 화합물과 중합성 관능기 및 카르복실기를 갖는 중합성 화합물을 동시에 함유하는 경우, 편광자와 접착제층의 접착 내수성이 향상되기 때문에 바람직하다. 유기 금속 화합물은, 수분의 개재에 의해 활성인 금속종이 되고, 그 결과, 유기 금속 화합물이 편광자 및 접착제층을 구성하는 활성 에너지선 경화성 성분의 양쪽과 강고하게 상호 작용한다. 이에 의해, 편광자와 접착제층의 계면에 수분이 존재해도, 이들이 유기 금속 화합물을 통해 강고하게 상호 작용하고 있기 때문에, 편광자와 접착제층 사이의 접착 내수성이 비약적으로 향상된다. 유기 금

속 화합물은 접착제층의 접착성·내수성 향상에 크게 기여하기는 하지만, 이것을 포함하는 조성물은, 액 안정성이 불안정해지는 것에 기인하여 가용 시간이 짧아져, 생산성이 악화되는 경향이 있다. 이것은, 유기 금속 화합물의 반응성이 높아, 조성물 중에 미량으로 포함되는 수분과 접촉하여, 가수 분해 반응과 자기 축합 반응을 일으키는 결과, 자기 응집되어 조성물 액이 백탁화(응집물의 발생, 상 분리, 침전)되어 버리는 것이 원인 중 하나라고 추측된다. 그러나 조성물 중에 유기 금속 화합물과 함께 중합성 관능기 및 카르복실기를 갖는 중합성 화합물을 함유하는 경우, 유기 금속 화합물의 가수 분해 반응과 자기 축합 반응을 억제하여, 조성물 중에서의 유기 금속 화합물의 액 안정성을 비약적으로 향상시킬 수 있다. 유기 금속 화합물의 비율은 조성물 전량의 0.05 내지 15중량%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 10중량%인 것이 보다 바람직하다. 15중량%를 초과하는 배합량의 경우, 조성물의 보존 안정성이 악화되거나, 편광자나 보호 필름에 접착하기 위한 성분의 비율이 상대적으로 부족하여 접착성이 저하될 우려가 있다. 또한 0.05중량% 미만인 경우는 접착 내수성의 효과가 충분히 발휘되지 않기 때문이다. 경화형 접착제 조성물 중, 유기 금속 화합물의 전량을 α (mol)로 하였을 때, 합성 관능기 및 카르복실기를 갖는 중합성 화합물의 함유량이 0.25α (mol) 이상인 것이 바람직하고, 0.35α (mol) 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5α (mol) 이상인 것이 특히 바람직하다. 합성 관능기 및 카르복실기를 갖는 중합성 화합물의 함유량이 0.25α (mol) 미만인 경우는, 유기 금속 화합물의 안정화가 불충분해져, 가수 분해 반응과 자기 축합 반응이 진행되어, 가용 시간이 짧아지는 경우가 있다. 또한, 유기 금속 화합물의 전량 α (mol)에 대한 중합성 화합물의 함유량의 상한은 특별히 한정은 없지만, 예를 들어 4α (mol) 정도가 예시 가능하다.

[0137] <염소화 폴리올레핀>

[0138] 본 발명에 관한 접착제 조성물 중에 염소화 폴리올레핀을 배합해도 된다. 이 경우, 얻어지는 접착제층은, 폴리비닐알코올계 편광자 유래의 요오드 화합물에 기인한 피염색성이 현저하게 저감되어, 편광자로부터의 요오드 화합물의 유리·확산을 억제하는 보호층으로서 기능한다. 그 결과, 본 발명에 관한 접착제 조성물을 편광 필름 용도로 사용한 경우, 편광 필름의 광학 내구성이 현저하게 향상된다. 또한, 본 발명에 관한 접착제 조성물은 광학적으로 투명할 필요가 있고, 폴리올레핀계 수지로서, 활성 에너지선 경화성 성분에 가용이며, 충분히나 침전을 발생시키지 않는 염소화 폴리올레핀을 선택하는 것이 바람직하다. 염소화를 실시하지 않은 폴리올레핀은 활성 에너지선의 조사에 의해 경화되는 경화성 성분에 대한 용해성이 현저하게 낮기 때문에 바람직하지 않다.

[0139] 본 발명에서 사용 가능한 염소화 폴리올레핀으로서, 염소화 폴리에틸렌, 염소화 폴리프로필렌, 아크릴 변성 혹은 우레탄 변성 염소화 폴리올레핀 등을 들 수 있다.

[0140] 염소화 폴리올레핀 중의 염소 함유율은, 25 내지 50중량%인 것이 바람직하고, 30 내지 45중량%인 것이 보다 바람직하다. 25중량%를 하회하면, 활성 에너지선 경화성 성분에 대한 용해성이 저하되어 광학적으로 투명한 조성물을 형성하는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 50중량%를 초과하면 편광 필름으로 하였을 때의 가혹한 가습 조건하에 있어서의 광학 특성의 변화가 커져 본 발명의 효과가 얻어지지 않게 되는 경우가 있다. 염소화 폴리올레핀 중의 염소 함유량은, JIS-K7229에 준하여 측정할 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어, 염소 함유 수지를 산소 분위기하에서 연소시키고, 발생한 기체 염소를 물로 흡수하여, 적정에 의해 정량하는 「산소 플라스크 연소법」을 사용하여 측정할 수 있다.

[0141] 또한, 염소화 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 3,000 내지 100,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5,000 내지 80,000, 가장 바람직하게는 10,000 내지 20,000의 범위의 것이 사용된다. 염소화 폴리올레핀의 분자량이 지나치게 낮으면, 경화물로 하였을 때에 충분히 내수성이 향상되지 않는 경우가 있다. 또한 분자량이 지나치게 높으면, 활성 에너지선 경화성 성분에 대한 용해성이 현저하게 저하되어 광학적으로 투명한 조성물을 형성하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

[0142] 염소화 폴리올레핀에 대해 시판품으로서 입수 가능한 것으로서는, 예를 들어 수퍼클론 시리즈(닛본 세이시 케미컬사 제조), 하드렌 시리즈(도요보사 제조), 엘라슬렌 시리즈(쇼와 덴코사 제조) 등을 예시할 수 있다.

[0143] 시판품으로서 입수 가능한 것 중에서도, 수퍼클론 시리즈(닛본 세이시 케미컬사 제조)의 「수퍼클론 814HS」, 「수퍼클론 390S」, 「수퍼클론 803MW」, 「수퍼클론 803L」, 「수퍼클론 B」, 하드렌 시리즈(도요보사 제조)의 「하드렌 16-LP」, 「하드렌 15-LP」, 엘라슬렌 시리즈(쇼와 덴코사 제조)의 「엘라슬렌 404B」, 「엘라슬렌 402B」, 「엘라슬렌 401A」 등을 보다 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 「수퍼클론 814HS」는 활성 에너지선 경화성 성분에 대한 용해성과, 편광 필름으로 하였을 때의 가혹한 가습 조건하에 있어서의 광학 특성의 안정성의 밸런스가 우수하기 때문에 보다 적합하게 사용할 수 있다.

[0144] <상기 이외의 첨가제>

- [0145] 또한, 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물에는, 본 발명의 목적, 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 밖의 임의 성분으로서 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 에폭시 수지, 폴리아미드, 폴리아미드 이미드, 폴리우레탄, 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 스티렌-부타디엔블록 공중합체, 석유 수지, 크실렌 수지, 케톤 수지, 셀룰로오스 수지, 불소계 올리고머, 실리콘계 올리고머, 폴리술폰계 올리고머 등의 폴리머 혹은 올리고머; 페노타이진, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 등의 중합 금지제; 중합 개시 보조제; 계면 활성제; 가소제; 자외선 흡수제; 무기 충전제; 안료; 염료 등을 들 수 있다.
- [0146] 상기한 첨가제는, 접착제 조성물의 전량에 대해, 통상 0 내지 10중량%, 바람직하게는 0 내지 5중량%, 가장 바람직하게는 0 내지 3중량%이다.
- [0147] <접착제 조성물의 특성>
- [0148] 접착제 조성물의 SP값은, 적층 광학 필름을 구성하는 투명 보호 필름의 SP값과의 사이의 SP값 거리가 12 이하인 것이 바람직하고, 10 이하인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 보다 확실하게 형성되기 때문에 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 접착제 조성물을 구성하는 단량체 등의 SP값을 참고로, 혼합 비율 등을 적절하게 조정함으로써, 접착제 조성물의 SP값을 원하는 범위 내로 조정하는 것이 가능하다. 또한, 접착제 조성물의 SP값의 측정 방법에 대해서는 후술한다.
- [0149] 라미 기포의 발생을 효과적으로 억제하기 위해, 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 경화 전의 표면 장력이 30mN/m 이하인 것이 바람직하다. 경화 전의 접착제 조성물의 표면 장력의 측정 방법에 대해서는 후술한다.
- [0150] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 당해 조성물을 경화시켜 얻을 수 있는 경화물을 23℃의 순수에 24시간 침지한 경우에, 벌크 흡수율이 10중량% 이하인 것이 바람직하다. 벌크 흡수율은, 이하 식으로 표기된다.
- [0151] 식: $\{(M2-M1)/M1\} \times 100(\%)$,
- [0152] 단, M1: 침지 전의 경화물의 중량, M2: 침지 후의 경화물의 중량
- [0153] 벌크 흡수율을 10중량% 이하로 함으로써, 편광 필름을 가혹한 고온 고습의 환경하에 두었을 때의 편광자로의 물의 이동이 억제되어, 편광자의 투과율 상승, 편광도 저하를 억제할 수 있다. 상기 벌크 흡수율은, 편광 필름의 접착제층에 대해, 고온하의 가혹한 환경하에 있어서의 광학 내구성을 보다 양호하게 하는 관점에서, 5중량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱이 3중량% 이하, 가장 바람직하게는 1중량% 이하인 것이 바람직하다. 한편, 편광자와 투명 보호 필름을 접합할 때, 편광자는 일정량의 수분을 유지하고 있고, 당해 경화형 접착제와 편광자에 포함되는 수분이 접촉하였을 때에 크레이터링, 기포 등의 외관 불량 발생이 발생하는 경우가 있다. 외관 불량을 억제하기 위해서는, 당해 경화형 접착제는 일정량의 수분을 흡수할 수 있는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 벌크 흡수율은 0.01중량% 이상인 것이 바람직하고, 더욱이 0.05중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0154] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물의 점도는 3 내지 100mPa·s인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 50mPa·s이고, 가장 바람직하게는 10 내지 30mPa·s이다. 접착제 조성물의 점도가 높은 경우, 도포 후의 표면 평활성이 부족하여 외관 불량이 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 당해 조성물을 가열 또는 냉각하여 바람직한 범위의 점도로 조정하여 도포할 수 있다.
- [0155] 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 옥탄올/물 분배 계수(이하, logPow값이라고 함)가 높은 것이 바람직하다. logPow값이란, 물질의 친유성을 나타내는 지표이며, 옥탄올/물의 분배 계수의 대수값을 의미한다. logPow가 높다고 하는 것은 친유성임을 의미하며, 즉, 흡수율이 낮음을 의미한다. logPow값은 측정하는 것도 가능(JIS-Z-7260에 기재된 플라스크 침투법)하지만, 편광 필름용 경화형 접착제를 구성 성분(경화성 성분 등)인 각 화합물의 구조를 바탕으로 계산에 의해 산출할 수도 있다. 본 명세서에서는, 캠브리지소프트사 제조 ChemDraw Ultra로 계산된 logPow값을 사용한다.
- [0156] 상기 계산값을 기초로, 본 발명에 있어서의 편광 필름용 경화형 접착제의 logPow값은, 하기 식에 의해 계산할 수 있다.
- [0157] 경화형 접착제의 $\log\text{Pow} = \sum(\log\text{Pow}_i \times W_i)$
- [0158] $\log\text{Pow}_i$: 경화형 접착제의 각 성분의 logPow값
- [0159] W_i : (*i* 성분의 몰수)/(경화형 접착제의 각 성분의 총 몰수)
- [0160] 상기한 계산 시에는, 경화형 접착제의 각 성분 중에서, 중합 개시제나 광산 발생제 등의 경화물(접착제층)의 골

격을 형성하지 않는 성분은, 상기 계산에 있어서의 성분으로부터 제외된다. 본 발명의 편광 필름용 경화형 접착제의 logPow값은 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 가장 바람직하게는 2 이상이다. 이에 의해 접착 내수성이나 가습 내구성을 높일 수 있다. 한편, 본 발명의 편광 필름용 경화형 접착제의 logPow값은 통상 8 이하 정도이며, 5 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하다. 이 logPow값이 지나치게 높으면, 전술한 바와 같이 크레이터링이나 기포 등의 외관 불량 발생하기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.

[0161] 또한, 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은 물 또는 휘발성 용제를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 휘발성 용제를 실질적으로 포함하지 않음으로써, 가열 처리가 불필요해져, 생산성이 우수할 뿐만 아니라, 열에 의한 편광자의 광학 특성 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 「실질적으로 포함하지 않는다」고 하는 것은, 예를 들어 접착제 조성물의 전량을 100중량% 이하로 하였을 때, 5중량% 미만 함유하는 것을 의미하고, 특히는 2중량% 미만 함유하는 것을 의미하는 것으로 한다.

[0162] 또한, 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 경화성 성분을 갖는다는 점에서, 당해 접착제 조성물을 경화시킨 경우에는, 통상, 경화 수축이 발생한다. 경화 수축물은, 수지 조성물로 접착제층을 형성할 때에 있어서의 경화 수축의 비율을 나타내는 지표이다. 접착제층의 경화 수축률이 커지면, 접착제 조성물을 경화시켜 접착제층을 형성할 때에 계면 변형이 발생하여, 접착 불량이 발생하는 것을 억제 하는 데 있어서 바람직하다. 상기 관점에서, 본 발명의 효과가 있는 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물에 관한 상기 경화 수축률은 10% 이하인 것이 바람직하다. 상기 경화 수축률은 작은 것이 바람직하고, 상기 경화 수축률은 8% 이하가 바람직하고, 나아가 5% 이하가 바람직하다. 상기 경화 수축률은, 일본 특허 공개 제2013-104869호에 기재된 방법에 의해 측정되고, 구체적으로는 실시예에 기재된 센테크사 제조 경화 수축 센서에 의한 방법에 의해 측정된다.

[0163] 또한 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 안전성의 관점에서, 상기 경화성 성분으로서 피부 자극이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 피부 자극성은, P.I.I라고 하는 지표로 판단할 수 있다. P.I.I는 피부 장애의 정도를 나타내는 것으로서 널리 사용되며, 드레이즈법에 의해 측정된다. 측정값은 0 내지 8의 범위로 표시되고, 값이 작을수록 자극성은 낮다고 판단되지만, 측정값의 오차가 크기 때문에 참고값으로서 파악하는 것이 좋다. P.I.I는, 바람직하게는 4 이하, 보다 바람직하게는 3 이하, 가장 바람직하게는 2 이하이다.

[0164] 본 발명에 있어서는, 적층 광학 필름을 구성하는 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성되어 있는 점이 특징이다. 이하에, 투명 보호 필름에 대해 설명한다.

[0165] <투명 보호 필름>

[0166] 투명 보호 필름은, 접착제층과의 사이에서 상용층을 형성하기 위해, 적합하게는 접착제층을 형성하는 층의 면에 유기 용제를 접촉시키는 전처리 공정을 실시한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 전처리 공정에서는, 예를 들어 유기 용제 중에 투명 보호 필름을 디핑하거나 해도 되지만, 생산성을 고려한 경우, 투명 보호 필름에 유기 용제를 도공하는 것이 바람직하다.

[0167] 투명 보호 필름에 유기 용제를 도공하는 방법로서는, 목적으로 하는 도공 두께에 따라 적절하게 선택되며, 예를 들어 리버스 코터, 그라비아 코터(다이렉트, 리버스나 오프셋), 바 리버스 코터, 롤 코터, 다이 코터, 바 코터, 로드 코터 등을 들 수 있다.

[0168] 유기 용제로서는, 투명 보호 필름과의 SP값 거리가 12 이하가 되는 것을 적합하게 사용 가능하고, 예를 들어 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산2-히드록시에틸 등의 에스테르류; 메틸에틸케톤, 아세톤, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 아세틸아세톤 등의 케톤류; 테트라히드로푸란(THF), 디옥산 등의 환상 에테르류; n-헥산, 시클로헥산 등의 지방족 또는 지환족 탄화수소류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 시클로헥산올 등의 지방족 또는 지환족 알코올류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르아세테이트류 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 유기 용제로서는, 투명 보호 필름과의 SP값 거리가 10 이하가 되는 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 사용하는 유기 용제는 실질적으로 용질을 포함하지 않는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는, 유기 용제의 용질 함유량이 5중량% 미만인 것이 바람직하고, 1중량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 용질을 포함하지 않는 유기 용제를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 유기 용제의 SP값의 측정 방법에 대해서는 후술한다.

[0169] 투명 보호 필름으로서, 접착제층을 형성하기 위한 원료가 되는 접착제 조성물과의 SP값 거리가 10 이하가 되는 필름을 적합하게 사용 가능하다. 투명 보호 필름의 SP값의 측정 방법에 대해서는 후술한다.

- [0170] 투명 보호 필름으로서, 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 수분 차단성, 등방성 등이 우수한 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 폴리머, 디아세틸셀룰로오스나 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 폴리머, 폴리스티렌이나 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체(AS 수지) 등의 스티렌계 폴리머, 폴리카르보네이트계 폴리머 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 시클로계 내지는 노르보르넨 구조를 갖는 폴리올레핀, 에틸렌·프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀계 폴리머, 염화비닐계 폴리머, 나일론이나 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 폴리머, 이미드계 폴리머, 술폰계 폴리머, 폴리에테르술폰계 폴리머, 폴리에테르에테르케톤계 폴리머, 폴리페닐렌술폰계 폴리머, 비닐알코올계 폴리머, 염화 비닐리덴계 폴리머, 비닐부티랄계 폴리머, 아릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머, 에폭시계 폴리머 또는 상기 폴리머의 블랜드물 등도 상기 투명 보호 필름을 형성하는 폴리머의 예로서 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명에 있어서는 폴리아릴레이트, 폴리카르보네이트, 아크릴계 폴리머 및 트리아세틸셀룰로오스가 바람직하다. 투명 보호 필름 중에는 임의의 적절한 첨가제가 1종 이상 포함되어 있어도 된다. 첨가제로서는, 예를 들어 자외선 흡수제, 산화 방지제, 황제, 가소제, 이형제, 착색 방지제, 난연제, 핵제, 대전 방지제, 안료, 착색제 등을 들 수 있다. 투명 보호 필름 중의 상기 열가소성 수지의 함유량은, 바람직하게는 50 내지 100중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 99중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 98중량%, 특히 바람직하게는 70 내지 97중량%이다. 투명 보호 필름 중의 상기 열가소성 수지의 함유량이 50중량% 이하인 경우, 열가소성 수지가 원래 갖는 고투명성 등이 충분히 발현되지 않을 우려가 있다.
- [0171] 본 발명에 관한 적층 광학 필름, 특히 편광 필름은, 편광자와 파장 365nm의 광선 투과율이 5% 미만인 투명 보호 필름을 접착제층을 개재하여 적층된 것인 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 상술한 일반식 (2)의 광 중합 개시제를 함유함으로써, UV 흡수능을 갖는 투명 보호 필름 너머로 자외선을 조사하여, 접착제층을 경화 형성할 수 있다. 따라서, 편광자의 양면에 UV 흡수능을 갖는 투명 보호 필름을 적층한 편광 필름에 있어서도, 접착제층을 경화시킬 수 있다. 단, 당연히, UV 흡수능을 갖지 않는 투명 보호 필름을 적층한 편광 필름에 있어서도, 접착제층을 경화시킬 수 있다. 또한, UV 흡수능을 갖는 투명 보호 필름이란, 380nm의 광에 대한 투과율이 10% 미만인 투명 보호 필름을 의미한다.
- [0172] 투명 보호 필름에 대한 UV 흡수능의 부여 방법으로서, 투명 보호 필름 중에 자외선 흡수제를 함유시키는 방법이나, 투명 보호 필름 표면에 자외선 흡수제를 함유하는 표면 처리층을 적층시키는 방법을 들 수 있다.
- [0173] 자외선 흡수제의 구체예로서는, 예를 들어 종래 공지 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염계 화합물, 트리아진계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0174] 자외선 경화성 또는 가시광선 경화성에 있어서, 자외선 또는 가시광선을 조사하기 전에 편광 필름용 접착제 조성물을 가온하는 것(조사 전 가온)이 바람직하고, 그 경우 40℃ 이상으로 가온하는 것이 바람직하고, 50℃ 이상으로 가온하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 자외선 또는 가시광선을 조사 후에 편광 필름용 접착제 조성물을 가온하는 것(조사 후 가온)도 바람직하고, 그 경우 40℃ 이상으로 가온하는 것이 바람직하고, 50℃ 이상으로 가온하는 것이 보다 바람직하다.
- [0175] 또한, 투명 보호 필름으로서, 일본 특허 공개 제2001-343529호 공보(W001/37007)에 기재된 폴리머 필름, 예를 들어 (A) 측쇄에 치환 및/또는 비치환 이미드기를 갖는 열가소성 수지와, 측쇄에 치환 및/또는 비치환 페닐, 그리고 니트릴기를 갖는 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물을 들 수 있다. 구체예로서는 이소부틸렌과 N-메틸말레이미드로 이루어지는 교호 공중합체와 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체를 함유하는 수지 조성물의 필름을 들 수 있다. 필름은 수지 조성물의 혼합 압출품 등으로 이루어지는 필름을 사용할 수 있다. 이들 필름은 위상차가 작고, 광 탄성 계수가 작기 때문에 편광 필름의 변형에 의한 불균일 등의 문제를 해소할 수 있고, 또한 투습도가 작기 때문에 가습 내구성이 우수하다.
- [0176] 투명 보호 필름으로서, Tg(유리 전이 온도)가 바람직하게는 115℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 이상, 더욱 바람직하게는 125℃ 이상, 특히 바람직하게는 130℃ 이상이다. Tg가 115℃ 이상임으로써, 편광 필름의 내구성이 우수한 것이 될 수 있다. 상기 투명 보호 필름의 Tg의 상한값은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 성형성 등의 관점에서, 바람직하게는 170℃ 이하이다.
- [0177] 상기 편광자의 편면 또는 양면에 마련되는 투명 보호 필름으로서, 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 수분 차단성, 등방성 등이 우수한 것이 바람직하고, 특히 투습도가 150g/m²/24h 이하인 것이 보다 바람직하고, 140g/m²/24h 이하인 것이 특히 바람직하고, 120g/m²/24h 이하인 것이 더욱 바람직하다. 투습도는, 실시예에 기재된 방

법에 의해 구할 수 있다.

- [0178] 상기 저투습도를 만족시키는 투명 보호 필름의 형성 재료로서는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지; 폴리카르보네이트 수지; 아릴레이트계 수지; 나일론이나 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀계 폴리머, 시클로계 내지는 노르보르넨 구조를 갖는 환상 올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지, 또는 이들의 혼합체를 사용할 수 있다. 상기 수지 중에서도 폴리카르보네이트계 수지, 환상 폴리올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지가 바람직하고, 특히 환상 폴리올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지가 바람직하다.
- [0179] 투명 보호 필름의 두께는, 적절하게 결정할 수 있지만, 일반적으로는 강도나 취급성 등의 작업성, 박층성 등의 점에서, 5 내지 100 μm 가 바람직하다. 특히 10 내지 60 μm 가 바람직하고, 20 내지 40 μm 가 보다 바람직하다.
- [0180] 상기 투명 보호 필름은, 정면 위상차가 40nm 미만, 또한 두께 방향 위상차가 80nm 미만인 것이, 통상, 사용된다. 정면 위상차 R_e 는, $R_e = (n_x - n_y) \times d$ 로 표기된다. 두께 방향 위상차 R_{th} 는, $R_{th} = (n_x - n_z) \times d$ 로 표기된다. 또한, N_z 계수는, $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 로 표기된다[단, 필름의 지상축 방향, 진상축 방향 및 두께 방향의 굴절률을 각각 n_x , n_y , n_z 로 하고, $d(\text{nm})$ 는 필름의 두께로 한다. 지상축 방향은, 필름면 내의 굴절률의 최대가 되는 방향으로 한다]. 또한, 투명 보호 필름은, 가능한 한 착색이 없는 것이 바람직하다. 두께 방향의 위상차 값이 -90nm 내지 +75nm인 보호 필름이 바람직하게 사용된다. 이러한 두께 방향의 위상차값(R_{th})이 -90nm 내지 +75nm인 것을 사용함으로써, 투명 보호 필름에 기인하는 편광 필름의 착색(광학적인 착색)을 거의 해소할 수 있다. 두께 방향 위상차값(R_{th})은, 더욱 바람직하게는 -80nm 내지 +60nm, 특히 -70nm 내지 +45nm가 바람직하다.
- [0181] 한편, 상기 투명 보호 필름으로서, 정면 위상차가 40nm 이상, 및/또는 두께 방향 위상차가 80nm 이상인 위상차를 갖는 위상차판을 사용할 수 있다. 정면 위상차는, 통상, 40 내지 200nm의 범위로, 두께 방향 위상차는, 통상, 80 내지 300nm의 범위로 제어된다. 투명 보호 필름으로서 위상차판을 사용하는 경우에는, 당해 위상차판이 투명 보호 필름으로서도 기능하기 때문에, 박형화를 도모할 수 있다.
- [0182] 위상차판으로서, 고분자 소재를 1축 또는 2축 연신 처리하여 이루어지는 복굴절성 필름, 액정 폴리머의 배향 필름, 액정 폴리머의 배향층을 필름으로 지지한 것 등을 들 수 있다. 위상차판의 두께도 특별히 제한되지 않지만, 20 내지 150 μm 정도가 일반적이다. 고분자 소재로서는, 예를 들어 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리메틸비닐에테르, 폴리히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 폴리카르보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리알릴술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리염화비닐, 셀룰로오스 수지, 환상 폴리올레핀 수지(노르보르넨계 수지), 또는 이들의 이원계, 삼원계 각종 공중합체, 그래프트 공중합체, 블렌드물 등을 들 수 있다. 이들 고분자 소재는 연신 등에 의해 배향물(연신 필름)이 된다.
- [0183] 액정 폴리머로서는, 예를 들어 액정 배향성을 부여하는 공액성의 직선상 원자단(메소겐)이 폴리머의 주쇄나 측쇄에 도입된 주쇄형이나 측쇄형의 각종의 것 등을 들 수 있다. 주쇄형의 액정 폴리머의 구체예로서는, 굴곡성을 부여하는 스페이서부에서 메소겐기를 결합한 구조의, 예를 들어 네마틱 배향성의 폴리에스테르계 액정성 폴리머, 디스코틱 폴리머나 콜레스테릭 폴리머 등을 들 수 있다. 측쇄형의 액정 폴리머의 구체예로서는, 폴리실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리말로네이트를 주쇄 골격으로 하고, 측쇄로서 공액성의 원자단으로 이루어지는 스페이서부를 통해 네마틱 배향 부여성의 파라 치환 환상 화합물 단위로 이루어지는 메소겐부를 갖는 것 등을 들 수 있다. 이들 액정 폴리머는, 예를 들어 유리판 상에 형성한 폴리이미드나 폴리비닐알코올 등의 박막의 표면을 러빙 처리한 것, 산화규소를 사방 증착한 것 등의 배향 처리면 상에 액정성 폴리머의 용액을 전개하여 열처리함으로써 행해진다.
- [0184] 위상차판은, 예를 들어 각종 파장판이나 액정층의 복굴절에 의한 착색이나 시각 등의 보상을 목적으로 한 것 등의 사용 목적에 따른 적절한 위상차를 갖는 것이어도 되고, 2종 이상의 위상차판을 적층하여 위상차 등의 광학특성을 제어한 것 등이어도 된다.
- [0185] 위상차판은, $n_x = n_y > n_z$, $n_x > n_y > n_z$, $n_x > n_y = n_z$, $n_x > n_z > n_y$, $n_z = n_x > n_y$, $n_z > n_x > n_y$, $n_z > n_x = n_y$ 의 관계를 만족하는 것이, 각종 용도에 따라서 선택하여 사용된다. 또한, $n_y = n_z$ 란, n_y 와 n_z 가 완전히 동일한 경우뿐만 아니라, 실질적으로 n_y 와 n_z 가 동일한 경우도 포함된다.
- [0186] 예를 들어, $n_x > n_y > n_z$ 를 만족시키는 위상차판에서는, 정면 위상차는 40 내지 100nm, 두께 방향 위상차는 100

내지 320nm, Nz 계수는 1.8 내지 4.5를 만족시키는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, $n_x > n_y = n_z$ 를 만족시키는 위상차판(포지티브 A 플레이트)에서는, 정면 위상차는 100 내지 200nm를 만족시키는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, $n_z = n_x > n_y$ 를 만족시키는 위상차판(네거티브 A 플레이트)에서는, 정면 위상차는 100 내지 200nm를 만족시키는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, $n_x > n_z > n_y$ 를 만족시키는 위상차판에서는, 정면 위상차는 150 내지 300nm, Nz 계수는 0 초과 내지 0.7을 만족시키는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기한 바와 같이, 예를 들어 $n_x = n_y > n_z$, $n_z > n_x > n_y$ 또는 $n_z > n_x = n_y$ 를 만족시키는 것을 사용할 수 있다.

[0187] 투명 보호 필름은, 적용되는 액정 표시 장치에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들어, VA(Vertical Alignment, MVA, PVA 포함함)의 경우는, 편광 필름의 적어도 한쪽(셀측)의 투명 보호 필름이 위상차를 갖고 있는 것이 바람직하다. 구체적인 위상차로서, $R_e = 0$ 내지 240nm, $R_{th} = 0$ 내지 500nm의 범위인 것이 바람직하다. 삼차원 굴절률로 말하면, $n_x > n_y = n_z$, $n_x > n_y > n_z$, $n_x > n_z > n_y$, $n_x = n_y > n_z$ (포지티브 A 플레이트, 2축, 네거티브 C 플레이트)인 경우가 바람직하다. VA형에서는, 포지티브 A 플레이트와 네거티브 C 플레이트의 조합 또는 2축 필름 1매로 사용하는 것이 바람직하다. 액정 셀의 상하에 편광 필름을 사용할 때, 액정 셀의 상하 모두 위상차를 갖고 있거나, 또는 상하 어느 것의 투명 보호 필름이 위상차를 갖고 있어도 된다.

[0188] 예를 들어, IPS(In-Plane Switching, FFS 포함함)의 경우, 편광 필름의 한쪽의 투명 보호 필름이 위상차를 갖고 있는 경우, 갖고 있지 않은 경우 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 위상차를 갖고 있지 않은 경우는, 액정 셀의 상하(셀측) 모두 위상차를 갖고 있지 않은 경우가 바람직하다. 위상차를 갖고 있는 경우는, 액정 셀의 상하 모두 위상차를 갖고 있는 경우, 상하 중 어느 것이 위상차를 갖고 있는 경우가 바람직하다(예를 들어, 상측에 $n_x > n_z > n_y$ 의 관계를 만족시키는 2축 필름, 하측에 위상차 없음의 경우나, 상측에 포지티브 A 플레이트, 하측에 포지티브 C 플레이트의 경우). 위상차를 갖고 있는 경우, $R_e = -500$ 내지 500nm, $R_{th} = -500$ 내지 500nm의 범위가 바람직하다. 삼차원 굴절률로 말하면, $n_x > n_y = n_z$, $n_x > n_z > n_y$, $n_z > n_x = n_y$, $n_z > n_x > n_y$ (포지티브 A 플레이트, 2축, 포지티브 C 플레이트)가 바람직하다.

[0189] 투명 보호 필름은, 그 기계적 강도나 취급성을 보완하기 위해, 박리성 기재를 추가로 적층하고 있어도 된다. 박리성 기재는 투명 보호 필름과 편광자를 접합하기 전 혹은 후에, 공정 중 혹은 별도 공정에서, 투명 보호 필름과 편광자를 포함하는 적층체로부터 박리할 수 있다.

[0190] <광학 필름>

[0191] 본 발명에 관한 적층 광학 필름에 있어서, 광학 필름은 편광자인 것이 바람직하고, 특히 본 발명에서는, 적층 광학 필름이, 편광자의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 편광 필름인 것이 바람직하다.

[0192] <편광자>

[0193] 편광자는, 특별히 제한되지 않고, 각종의 것을 사용할 수 있다. 편광자로서는, 예를 들어 폴리비닐알코올계 필름, 부분 포르말화 폴리비닐알코올계 필름, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체계 부분 비누화 필름 등의 친수성 고분자 필름에, 요오드나 2색성 염료 등의 2색성 재료를 흡착시켜 1축 연신한 것, 폴리비닐알코올의 탈수 처리물이나 폴리염화비닐의 탈염산 처리물 등 폴리엔계 배향 필름 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 폴리비닐알코올계 필름과 요오드 등의 2색성 물질로 이루어지는 편광자가 적합하다. 이들 편광자의 두께는, 2 내지 30 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 내지 20 μ m, 가장 바람직하게는 5 내지 15 μ m이다. 편광자의 두께가 얇은 경우, 광학 내구성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 편광자의 두께가 두꺼운 경우, 고온 고습하에서의 치수 변화가 커져, 표시 불균일의 문제가 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

[0194] 폴리비닐알코올계 필름을 요오드로 염색하여 1축 연신한 편광자는, 예를 들어 폴리비닐알코올을 요오드의 수용액에 침지함으로써 염색하고, 원래 길이의 3 내지 7배로 연신함으로써 제작할 수 있다. 필요에 따라서 봉산이나 요오드화칼륨 등의 수용액에 침지할 수도 있다. 또한 필요에 따라서 염색 전에 폴리비닐알코올계 필름을 물에 침지하여 수세해도 된다. 폴리비닐알코올계 필름을 수세함으로써 폴리비닐알코올계 필름 표면의 오염이나 블로킹 방지제를 세정할 수 있는 것 외에, 폴리비닐알코올계 필름을 팽윤시킴으로써 염색의 열룩 등의 불균일을 방지하는 효과도 있다. 연신은 요오드로 염색한 후에 행해도 되고, 염색하면서 연신해도 되고, 또한 연신하고 나서 요오드로 염색해도 된다. 봉산이나 요오드화칼륨 등의 수용액 중이나 수욕 중에서도 연신할 수 있다.

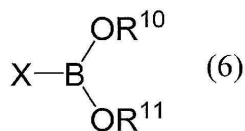
[0195] 또한 본 발명에서 사용하는 접착제 조성물은, 편광자로서는 두께가 10 μ m 이하인 박형 편광자를 사용한 경우, 그 효과(고온 고습하의 가혹한 환경에 있어서의 광학 내구성을 만족시킴)를 현저하게 발현할 수 있다. 상기 두께

가 $10\mu\text{m}$ 이하인 편광자는, 두께가 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 편광자에 비해 상대적으로 수분의 영향이 커, 고온 고습하의 환경에 있어서 광학 내구성이 충분하지 않고, 투과율 상승이나 편광도 저하가 일어나기 쉽다. 즉, 상기 $10\mu\text{m}$ 이하의 편광자를 본 발명의 벌크 흡수율이 10중량% 이하인 접착제층으로 적층한 경우, 가혹한 고온 고습하의 환경에 있어서 편광자로의 물의 이동이 억제됨으로써, 편광 필름의 투과율 상승, 편광도 저하 등의 광학 내구성의 악화를 현저하게 억제할 수 있다. 편광자의 두께는 박형화의 관점에서 말하면, 1 내지 $7\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 이러한 박형의 편광자는, 두께 불균일이 적고, 시인성이 우수하고, 또한 치수 변화가 적고, 더욱이 편광 필름으로서의 두께도 박형화가 도모되는 점이 바람직하다.

[0196] 박형의 편광자로서는, 대표적으로는, 일본 특허 공개 소51-069644호 공보나 일본 특허 공개 제2000-338329호 공보나, W02010/100917호 팸플릿, PCT/JP2010/001460의 명세서, 또는 일본 특허 출원 제2010-269002호 명세서나 일본 특허 출원 제2010-263692호 명세서에 기재되어 있는 박형 편광막을 들 수 있다. 이들 박형 편광막은, 폴리비닐알코올계 수지(이하, PVA계 수지라고도 함)층과 연신용 수지 기재를 적층체의 상태에서 연신하는 공정과 염색하는 공정을 포함하는 제법에 의해 얻을 수 있다. 이 제법이면, PVA계 수지층이 얇아도, 연신용 수지 기재에 지지되어 있음으로써 연신에 의한 파단 등의 문제 없이 연신하는 것이 가능해진다.

[0197] 상기 박형 편광막으로서, 적층체의 상태에서 연신하는 공정과 염색하는 공정을 포함하는 제법 중에서도, 고배율로 연신할 수 있어 편광 성능을 향상시킬 수 있는 점에서, W02010/100917호 팸플릿, PCT/JP2010/001460의 명세서, 또는 일본 특허 출원 제2010-269002호 명세서나 일본 특허 출원 제2010-263692호 명세서에 기재가 있는 봉산 수용액 중에서 연신하는 공정을 포함하는 제법에 의해 얻어지는 것이 바람직하고, 특히 일본 특허 출원 제2010-269002호 명세서나 일본 특허 출원 제2010-263692호 명세서에 기재가 있는 봉산 수용액 중에서 연신하기 전에 보조적으로 공중 연신하는 공정을 포함하는 제법에 의해 얻어지는 것이 바람직하다.

[0198] 본 발명에서는 적층 광학 필름을 구성하는 편광자의 접합면에, 하기 일반식 (6):



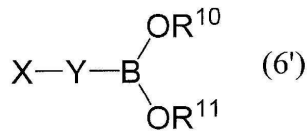
[0199]

[0200] 로 표기되는 화합물(단, X는 반응성 기를 포함하는 관능기이고, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는, 지방족 탄화수소기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타냄)을 구비해도 된다. 상기 지방족 탄화수소기로서는, 탄소 수 1 내지 20의 치환기를 가져도 되는 직쇄 또는 분기의 알킬기, 탄소 수 3 내지 20의 치환기를 가져도 되는 환상 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기를 들 수 있고, 아릴기로서는, 탄소 수 6 내지 20의 치환기를 가져도 되는 페닐기, 탄소 수 10 내지 20의 치환기를 가져도 되는 나프틸기 등을 들 수 있고, 헤테로환기로서는 예를 들어 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 5원환 또는 6원환의 기를 들 수 있다. 이들은 서로 연결하여 환을 형성해도 된다. 일반식 (6) 중, R^{10} 및 R^{11} 로서 바람직하게는, 수소 원자, 탄소 수 1 내지 3의 직쇄 또는 분기의 알킬기이며, 가장 바람직하게는, 수소 원자이다. 또한, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물은 적층 광학 필름 중에서, 미반응 상태에서 편광자와 접착제층 사이 및/또는 투명 보호 필름과 접착제층 사이에 개재되어도 되고, 각 관능기가 반응한 상태에서 개재되어도 된다. 또한, 「편광자의 접합면에, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 구비한다」고 하는 것은, 예를 들어 일반식 (6)으로 표기되는 화합물이, 당해 접합면에 적어도 1분자 존재하는 것을 의미한다. 단, 편광자와 접착제층 사이의 접착 내수성을 충분히 향상시키기 위해서는, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 포함하는 접착 용이 조성물을 사용하여, 접착 용이층을 당해 접합면의 적어도 일부에 형성하는 것이 바람직하고, 당해 접합면의 전체면에 접착 용이층을 형성하는 것이 보다 바람직하다.

[0201] 일반식 (6)으로 표기되는 화합물이 갖는 X는 반응성 기를 포함하는 관능기이며, 접착제층을 구성하는 경화성 성분과 반응할 수 있는 관능기이고, X가 포함하는 반응성 기로서는, 예를 들어 히드록실기, 아미노기, 알데히드기, 카르복실기, 비닐기, (메트)아크릴기, 스티릴기, (메트)아크릴아미드기, 비닐에테르기, 에폭시기, 옥세탄기, α , β -불포화 카르보닐기, 머캅토기, 할로젠기 등을 들 수 있다. 접착제층을 구성하는 경화성 수지 조성물이 활성 에너지선 경화성인 경우, X가 포함하는 반응성 기는, 비닐기, (메트)아크릴기, 스티릴기, (메트)아크릴아미드기, 비닐에테르기, 에폭시기, 옥세탄기 및 머캅토기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 반응성 기인 것이 바람직하고, 특히 접착제층을 구성하는 경화성 수지 조성물이 라디칼 중합성인 경우, X가 포함하는 반응성 기는, (메트)아크릴기, 스티릴기, 및 (메트)아크릴아미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적

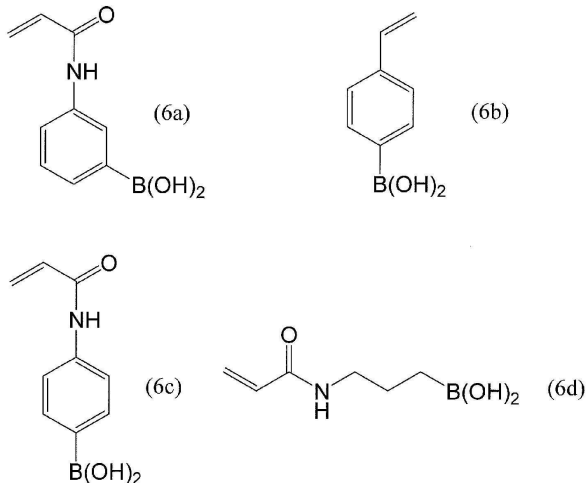
어도 1종의 반응성 기인 것이 바람직하고, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물이 (메트)아크릴아미드기를 갖는 경우, 반응성이 높고, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물과의 공중합률이 높아지기 때문에 보다 바람직하다. 또한, (메트)아크릴아미드기의 극성이 높고, 접착성이 우수하기 때문에 본 발명의 효과를 효율적으로 얻을 수 있다는 점에서도 바람직하다. 접착제층을 구성하는 경화성 수지 조성물이 양이온 중합성인 경우, X가 포함하는 반응성 기는, 히드록실기, 아미노기, 알데히드, 카르복실기, 비닐에테르기, 에폭시기, 옥세탄기, 머캅토기에서 선택되는 적어도 하나의 관능기를 갖는 것이 바람직하고, 특히 에폭시기를 갖는 경우, 얻어지는 경화성 수지층과 피착체의 밀착성이 우수하기 때문에 바람직하고, 비닐에테르기를 갖는 경우, 경화성 수지 조성물의 경화성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0202] 일반식 (6)으로 표기되는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 일반식 (6')



[0203]

[0204] 로 표기되는 화합물(단, Y는 유기기이고, X, R¹⁰ 및 R¹¹은 상기와 동일함)을 들 수 있다. 더욱 적합하게는, 이하의 화합물 (6a) 내지 (6d)를 들 수 있다.



[0205]

[0206] 본 발명에 있어서는, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물이, 반응성 기와 붕소 원자가 직접 결합되는 것이어도 되지만, 상기 구체예로 나타낸 바와 같이, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물이, 반응성 기와 붕소 원자가, 유기기를 통해 결합된 것인 것, 즉, 일반식 (6')으로 표기되는 화합물인 것이 바람직하다. 일반식 (6)으로 표기되는 화합물이, 예를 들어 붕소 원자에 결합된 산소 원자를 통해 반응성 기와 결합된 것인 경우, 편광 필름의 접착 내수성이 악화되는 경향이 있다. 한편, 일반식 (1)로 표기되는 화합물이, 붕소-산소 결합을 갖는 것이 아니라, 붕소 원자와 유기기가 결합됨으로써, 붕소-탄소 결합을 가지면서, 반응성 기를 포함하는 것인 경우(일반식 (6')인 경우), 편광 필름의 접착 내수성이 향상되기 때문에 바람직하다. 상기 유기기란, 구체적으로는, 치환기를 가져도 되는, 탄소 수 1 내지 20의 유기기를 의미하고, 보다 구체적으로는 예를 들어, 탄소 수 1 내지 20의 치환기를 가져도 되는 직쇄 또는 분기의 알킬렌기, 탄소 수 3 내지 20의 치환기를 가져도 되는 환상 알킬렌기, 탄소 수 6 내지 20의 치환기를 가져도 되는 페닐렌기, 탄소 수 10 내지 20의 치환기를 가져도 되는 나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0207] 일반식 (6)으로 표기되는 화합물로서는, 상기 예시한 화합물 이외에도, 히드록시에틸아크릴아미드와 붕산의 에스테르, 메틸올아크릴아미드와 붕산의 에스테르, 히드록시에틸아크릴레이트와 붕산의 에스테르 및 히드록시부틸아크릴레이트와 붕산의 에스테르 등, (메트)아크릴레이트와 붕산의 에스테르를 예시 가능하다.

[0208] 편광자의 접합면에, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 포함하는 접착 용이 조성물을 사용하여 접착 용이층을 형성하는 방법으로서, 예를 들어 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 포함하는 접착 용이 조성물 (A)를 제조하고, 이것을 편광자의 접합면에 도포하거나 함으로써 형성하는 방법을 들 수 있다. 접착 용이 조성물 (A) 중, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물 이외에 포함해도 되는 것으로서, 용매 및 첨가제 등을 들 수 있다.

- [0209] 접착 용이 조성물 (A)가 용매를 포함하는 경우, 편광자의 접합면에 조성물 (A)를 도포하여, 필요에 따라서 건조 공정이나 경화 처리(열처리 등)를 행해도 된다.
- [0210] 접착 용이 조성물 (A)가 포함해도 되는 용매로서는, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 안정화하여, 용해 또는 분산할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 용매는, 유기 용매, 물, 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 용매로서는, 예를 들어 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산2-히드록시에틸 등의 에스테르류; 메틸에틸 케톤, 아세톤, 시클로헥산, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 아세틸아세톤 등의 케톤류; 테트라히드로푸란(THF), 디옥산 등의 환상 에테르류; n-헥산, 시클로헥산 등의 지방족 또는 지환족 탄화수소류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 시클로헥산올 등의 지방족 또는 지환족 알코올류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸 에테르 등의 글리콜에테르류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르아세테이트류; 등으로부터 선택된다.
- [0211] 접착 용이 조성물 (A)가 포함해도 되는 첨가제로서는, 예를 들어 계면 활성제, 가소제, 점착 부여제, 저분자량 폴리머, 중합성 모노머, 표면 윤활제, 레벨링제, 산화 방지제, 부식 방지제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 중합 금지제, 실란 커플링제, 티타늄 커플링제, 무기 또는 유기 충전제, 금속 분말, 입자상, 박상물 등을 들 수 있다.
- [0212] 또한, 접착 용이 조성물 (A)가 중합 개시제를 함유하는 경우, 접착제층을 적층하기 전에, 접착 용이층 중, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물이 반응하는 경우가 있어, 본래의 목적인 편광 필름의 접착 내수성 향상 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 따라서, 접착 용이층 중, 중합 개시제의 함유량은 2중량% 미만인 것이 바람직하고, 0.5중량% 미만인 것이 바람직하고, 중합 개시제를 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0213] 접착 용이층 중, 일반식 (6)으로 표기되는 화합물의 함유량이 지나치게 적으면, 접착 용이층 표면에 존재하는 일반식 (6)으로 표기되는 화합물의 비율이 저하되어, 접착 용이 효과가 낮아지는 경우가 있다. 따라서, 접착 용이층 중, 일반식 (1)로 표기되는 화합물의 함유량은, 1중량% 이상인 것이 바람직하고, 20중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40중량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0214] 상기 접착 용이 조성물 (A)를 사용하여 접착 용이층을 편광자 상에 형성하는 방법에 대해서는, 편광자를 조성물 (A)의 처리욕에 직접 침지시키는 방법이나 공지의 도포 방법이 적절하게 사용된다. 상기 도포 방법으로서의 구체적인 예로서는, 예를 들어 롤 코팅, 그라비아 코팅, 리버스 코팅, 롤 브러시, 스프레이 코팅, 에어 나이프 코팅, 커튼 코팅법을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0215] 본 발명에 있어서, 편광자가 구비하는 접착 용이층의 두께가 지나치게 두꺼운 경우, 접착 용이층의 응집력이 저하되어, 접착 용이 효과가 낮아지는 경우가 있다. 따라서, 접착 용이층의 두께는 2000nm 이하인 것이 바람직하고, 1000nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 500nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 접착 용이층이 효과를 충분히 발휘하기 위한 두께의 최하한으로서, 적어도 일반식 (1)로 표기되는 화합물의 단분자막의 두께를 들 수 있고, 바람직하게는 1nm 이상이고, 보다 바람직하게는 2nm 이상이고, 더욱 바람직하게는 3nm 이상이다.
- [0216] 편광자의 접합면에 접착 용이층을 형성하는 경우는, 편광자의 접합면에 형성된 접착 용이층 중, 일반식 (6)에 기재된 화합물 외에도, 구조식 중에 M-O 결합(M은 규소, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄이며, O는 산소 원자를 나타냄)을 갖는 화합물을 함유해도 된다. 특히 본 발명에 있어서는, M-O 결합을 갖는 화합물로서, 유기 규소 화합물, 그리고 금속 알콕사이드 및 금속 킬레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 유기 금속 화합물인 것이 바람직하다.
- [0217] 유기 규소 화합물로서는, Si-O 결합을 갖는 것을 특별히 한정없이 사용할 수 있지만, 구체예로서 활성 에너지선 경화성의 유기 규소 화합물, 혹은 활성 에너지선 경화성이 아닌 유기 규소 화합물을 들 수 있다. 특히, 유기 규소 화합물이 갖는 유기기의 탄소 수가 3 이상인 것이 바람직하다. 활성 에너지선 경화성의 화합물로서 비닐 트리클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴 옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0218] 바람직하게는, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란이다.

- [0219] 활성 에너지선 경화성이 아닌 화합물의 구체예로서는, 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하다. 아미노기를 갖는 화합물의 구체예로서는, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -아미노프로필트라이소프로폭시실란, γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트라이소프로폭시실란, γ -(2-(2-아미노에틸)아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N-에틸아미노)-2-메틸프로필트리메톡시실란, γ -우레이드프로필트리메톡시실란, γ -우레이드프로필트리에톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-비닐벤질- γ -아미노프로필트리에톡시실란, N-시클로헥실아미노메틸트리에톡시실란, N-시클로헥실아미노메틸디에톡시메틸실란, N-페닐아미노메틸트리메톡시실란, (2-아미노에틸)아미노메틸트리메톡시실란, N,N'-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 등의 아미노기 함유 실란류; N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민 등의 케티민형 실란류를 들 수 있다.
- [0220] 아미노기를 갖는 화합물은, 1종만을 사용해도 되고, 복수 종을 조합하여 사용해도 된다. 이들 중, 양호한 접착성을 확보하기 위해서는, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민이 바람직하다.
- [0221] 상기 이외의 활성 에너지선 경화성이 아닌 화합물의 구체예로서는, 3-우레이드프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이미다졸실란 등을 들 수 있다.
- [0222] 금속 알콕시드는, 금속에 유기기인 알콕시기가 적어도 하나 이상 결합된 화합물이며, 금속 킬레이트는, 금속에 산소 원자를 통해 유기기가 결합 또는 배위된 화합물이다. 금속으로서는 티타늄, 알루미늄, 지르코늄이 바람직하다. 이 중에서도, 티타늄에 비해 알루미늄 및 지르코늄은 반응성이 빨라, 접착 용이층을 형성하는 조성물(A)의 가용 시간이 짧아지는 동시에, 접착 내수성의 향상 효과가 낮아지는 경우가 있다. 따라서, 접착 용이층의 접착 내수성 향상의 관점에서, 유기 금속 화합물의 금속으로서 티타늄이 보다 바람직하다.
- [0223] 접착 용이층을 형성하기 위한 접착 용이 조성물(A)가, 유기 금속 화합물로서 금속 알콕시드를 함유하는 경우, 금속 알콕시드가 갖는 유기기의 탄소 수가 3 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하고, 6 이상인 것을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 탄소 수가 2 이하이면, 조성물(A)의 가용 시간이 짧아짐과 함께, 접착 내수성의 향상 효과가 낮아지는 경우가 있다. 탄소 수가 6 이상인 유기기로서는 예를 들어, 옥톡시기를 들 수 있고, 적합하게 사용 가능하다. 적합한 금속 알콕시드의 예로서는, 예를 들어 테트라이소프로필티타네이트, 테트라노르말부틸티타네이트, 부틸티타네이트다이머, 테트라옥틸티타네이트, 터셔리아밀티타네이트, 테트라터셔리부틸티타네이트, 테트라스테아릴티타네이트, 지르코늄테트라이소프로폭시드, 지르코늄테트라노르말부톡시드, 지르코늄테트라옥톡시드, 지르코늄테트라터셔리부톡시드, 지르코늄테트라프로폭시드, 알루미늄sec부티레이트, 알루미늄에틸레이트, 알루미늄이소프레필레이트, 알루미늄부티레이트, 알루미늄다이소프로필레이트모노세컨더리부티레이트, 모노sec부톡시알루미늄다이소프로필레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 테트라옥틸티타네이트가 바람직하다.
- [0224] 접착 용이층을 형성하기 위한 접착 용이 조성물(A)가, 유기 금속 화합물로서 금속 킬레이트를 함유하는 경우, 금속 킬레이트가 갖는 유기기의 탄소 수가 3 이상인 것을 함유하는 것이 바람직하다. 탄소 수가 2 이하이면, 접착 용이 조성물(A)의 가용 시간이 짧아지는 동시에, 접착 내수성의 향상 효과가 낮아지는 경우가 있다. 탄소 수가 3 이상인 유기기로서는 예를 들어, 아세틸아세토나토기, 에틸아세토아세테이트기, 이소스테아레이트기, 옥틸렌글리콜레이트기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 접착 용이층의 접착 내수성 향상의 관점에서, 유기기로서 아세틸아세토나토기 또는 에틸아세토아세테이트기가 바람직하다. 적합한 금속 킬레이트의 예로서는, 예를 들어 티타늄아세틸아세토나토, 티타늄옥틸렌글리콜레이트, 티타늄테트라아세틸아세토나토, 티타늄에틸아세토아세테이트, 폴리히드록시티타늄스테아레이트, 디프로폭시-비스(아세틸아세토나토)티타늄, 디부톡시티타늄-비스(옥틸렌글리콜레이트), 디프로폭시티타늄-비스(에틸아세토아세테이트), 티탄락테이트, 티타늄디에탄올아미네이트, 티탄트리에탄올아미네이트, 디프로폭시티타늄-비스(락테이트), 디프로폭시티타늄-비스(트리에탄올아미네이트), 디-n-부톡시티타늄-비스(트리에탄올아미네이트), 트리-n-부톡시티타늄모노스테아레이트, 다이소프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 다이소프로폭시·비스(아세틸아세토나토)티타늄, 이소프로폭시·비스(아세틸아세토나토)티타늄, 인산티타늄 화합물, 티탄락테이트암모늄염, 티타늄-1,3-프로판디옥시비스(에틸아세토아세테이트), 도데실벤젠설퍼산티타늄 화합물, 티타늄아미노에틸아미노에

탄올레이트, 지르코늄테트라아세틸아세토나토, 지르코늄모노아세틸아세토나토, 지르코늄비스아세틸아세토나토, 지르코늄아세틸아세토나토비스에틸아세토아세테이트, 지르코늄아세테이트, 트리-n-부톡시에틸아세토아세테이트지르코늄, 디-n-부톡시비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, n-부톡시트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 테트라키스(n-프로필아세토아세테이트)지르코늄, 테트라키스(아세틸아세토아세테이트)지르코늄, 테트라키스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 알루미늄에틸아세토아세테이트, 알루미늄아세틸아세토네이트, 알루미늄아세틸아세토네이트비스에틸아세토아세테이트, 디이소프로폭시에틸아세토아세테이트알루미늄, 디이소프로폭시아세틸아세토나토알루미늄, 이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트)알루미늄, 이소프로폭시비스(아세틸아세토나토)알루미늄, 트리스(에틸아세토아세테이트)알루미늄, 트리스(아세틸아세토나토)알루미늄, 모노아세틸아세토나토·비스(에틸아세토아세테이트)알루미늄을 들 수 있다. 그 중에서도, 티타늄아세틸아세토나토, 티타늄에틸아세토아세테이트가 바람직하다.

[0225] 본 발명에서 사용 가능한 유기 금속 화합물로서, 상기 이외에 옥틸산 아연, 라우르산 아연, 스테아르산 아연, 옥틸산 주석 등의 유기 카르복실산 금속염, 아세틸아세톤아연킬레이트, 벤조일아세톤아연킬레이트, 디벤조일메탄아연킬레이트, 아세토아세트산에틸아연킬레이트 등의 아연킬레이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0226] 접착 용이층 중, M-O 결합을 갖는 화합물의 함유량은, 0 내지 90중량%인 것이 바람직하고, 1 내지 70중량%인 것이 보다 바람직하고, 10 내지 50중량%인 것이 특히 바람직하다.

[0227] 편광자, 투명 보호 필름은, 상기 접착제 조성물을 적층하기 전에, 표면 개질 처리를 행해도 된다. 특히 편광자는, 접착제 조성물을 도포, 또는 접합하기 전에, 편광자의 표면에 표면 개질 처리를 행하는 것이 바람직하다. 표면 개질 처리로서는, 코로나 처리, 플라스마 처리, 이트로 처리, 엑시머 처리, 저압 UV 처리 등의 처리를 들 수 있고, 특히 코로나 처리인 것이 바람직하다. 코로나 처리를 행함으로써 편광자 표면에 카르보닐기나 아미노기 등의 극성 관능기가 생성되어, 경화성 수지층과의 밀착성이 향상된다. 또한, 애싱 효과에 의해 표면의 이물이 제거되거나, 표면의 요철이 경감되거나 하여, 외관 특성이 우수한 편광 필름을 제작할 수 있다.

[0228] 편광자에 표면 개질 처리를 실시하는 경우, 편광자의 표면의 표면 조도가 0.6nm 이상이 되도록 실시되는 것이 바람직하다. 상기 표면 조도는 바람직하게는 0.8nm 이상이고, 더욱 바람직하게는 1nm 이상이다. 상기 표면 조도를 0.6nm 이상으로 함으로써, 편광 필름의 제조 공정에 있어서, 편광자의 표면을 가이드 롤에 접촉시킨 경우에 있어서도, 편광자를 양호하게 반송시킬 수 있다. 또한, 상기 표면 조도가, 지나치게 커지면 내 온수성이 나빠지기 때문에, 상기 표면 조도는 10nm 이하인 것이 바람직하고, 더욱이 5nm 이하인 것이 바람직하다.

[0229] 상기 표면 조도의 측정은, 산출 평균 조도(표면의 요철의 평균값)로 표면 조도를 나타내는 파라미터이다. 표면 조도의 측정은, 비코사 제조의 원자간력 현미경(AFM) Nanoscope IV를 사용하여 Tapping 모드로 측정한 값이다. 캔틸레버는, 예를 들어 미트롤로지 프로브: Tap300(RTESP 타입)을 사용하였다. 측정 범위는 사방 1μm이다.

[0230] <편광 필름>

[0231] 폴리비닐알코올계 편광자, 접착제층, 및 투명 보호 필름, 필요에 따라서 접착제층을 적층하여 얻어지는 편광 필름의 두께는 150μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100μm 이하이다. 편광 필름의 두께가 지나치게 두꺼운 경우, 고온 고습하에서의 치수 변화가 커져, 표시 불균일의 문제가 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

[0232] 상기 접착제 조성물에 의해 형성된 경화물층, 특히 접착제층의 두께는, 0.2 내지 3μm인 것이 바람직하다. 경화물층의 두께가 지나치게 얇은 경우, 경화물층의 응집력이 부족하여, 박리력이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 경화물층의 두께가 지나치게 두꺼운 경우, 편광 필름의 단면에 응력을 가하였을 때의 박리가 일어나기 쉬워져, 충격에 의한 박리 불량 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 접착제층의 두께는, 보다 바람직하게는 0.3 내지 2μm, 가장 바람직하게는 0.4 내지 1.5μm이다.

[0233] 또한, 접착제층의 두께를 dμm, 접착제층에 포함되는 기포 억제제의 함유량을 y중량%로 하였을 때, 하기 식(1)을 만족시키는 경우, 라미 기포의 억제 효과와 접착성 향상 효과를 양립시킬 수 있으므로 바람직하다.

$$0.1 - 0.02d \leq y \leq 0.6 - 0.08d \quad (1)$$

[0234] 본 발명에 관한 적층 광학 필름, 특히 편광 필름은, 하기 제조 방법;

[0235] 광학 필름의 적어도 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여 투명 보호 필름이 적층된 적층 광학 필름의 제조 방법이며, 투명 보호 필름의 접착제층을 형성하는 측의 면에, 투명 보호 필름과의 SP값 거리가 10 이하인 유기 용제를 접촉시키는 전처리 공정과, 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면 및

광학 필름의 투명 보호 필름층의 면 중 적어도 한쪽 면에 접착제 조성물을 직접 도공하는 도공 공정과, 투명 보호 필름과 광학 필름을, 접착제 조성물을 개재하여 접합함으로써, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층을 형성하는 접합 공정과, 광학 필름면측 또는 투명 보호 필름면측으로부터 활성 에너지선을 조사하여, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 광학 필름 및 투명 보호 필름을 접착시키는 접착 공정을 포함하는 적층 광학 필름의 제조 방법에 의해 제조 가능하다. 여기서, 투명 보호 필름의 SP값과 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리는 10 이하인 것이 바람직하다.

[0237] 접착제 조성물을 도공하는 방법으로서, 조성물의 점도나 목적으로 하는 두께에 따라 적절하게 선택되며, 예를 들어 리버스 코터, 그라비아 코터(다이렉트, 리버스나 오프셋), 바 리버스 코터, 롤 코터, 다이 코터, 바 코터, 로드 코터 등을 들 수 있다.

[0238] 통상, 2매의 필름을 적층하는 경우, 편측의 필름의 접합면, 예를 들어 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면에 접착제 조성물을 도포하여 적층하는 것이 통례이지만, 양측의 필름의 접합면, 구체적으로는 투명 보호 필름의 유기 용제와의 접촉면 및 광학 필름의 투명 보호 필름층의 면의 양쪽의 면에 접착제층을 도공한 후에 적층함으로써, 외관 품질이 우수한 적층 필름을 얻을 수 있다. 도공 방법으로서, 후계량 도공 방식인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 「후계량 도공 방식」이란, 액막에 외력을 부여하여 과잉액을 제거하고, 소정의 도공 막 두께를 얻는 방식을 의미한다. 본 발명에 관한 편광 필름의 제조 방법에서는, 접착제 조성물로 이루어지는 액막에 가해지는 외력이 부여될 때, 접합면에 존재하는 티끌이나 먼지 등의 이물 등이 긁어내진다. 후계량 도공 방식의 구체예로서, 그라비아 롤 도공 방식, 포워드 롤 도공 방식, 에어 나이프 도공 방식, 로드/바 도공 방식 등을 들 수 있지만, 이물의 제거 정밀도나 도포막 두께의 균일성 등의 관점에서, 본 발명에 있어서는, 상기 도공 방식이, 그라비아 롤을 사용한 그라비아 롤 도공 방식인 것이 바람직하다.

[0239] 상기한 바와 같이 도공한 접착제 조성물을 개재하여, 편광자와 투명 보호 필름을 접합할 수 있다. 편광자와 투명 보호 필름의 접합은, 롤 라미네이터 등에 의해 행할 수 있다. 편광자의 양면에 보호 필름을 적층하는 방법은, 편광자와 1매의 보호 필름을 접합한 후에 추가로 또 1매의 보호 필름을 접합하는 방법과, 편광자와 2매의 보호 필름을 동시에 접합하는 방법으로부터 선택된다. 접합할 때에 발생하는 혼입 기포는, 전자의 방법, 즉 편광자와 1매의 보호 필름을 접합한 후에 추가로 또 1매의 보호 필름을 접합하는 방법을 채용함으로써 현저하게 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0240] 경화 공정에 있어서 사용하는 활성 에너지선은, 전자선 경화성, 자외선 경화성, 가시광선 경화성으로 크게 구별할 수 있다. 본 발명에 있어서, 파장 범위 10nm 내지 380nm 미만의 활성 에너지선을 자외선, 파장 범위 380nm 내지 800nm의 활성 에너지선을 가시광선으로서 표기한다. 본 발명에 관한 편광 필름의 제조에 있어서는, 380nm 내지 450nm의 가시광선을 이용하는 것이 특히 바람직하다.

[0241] 본 발명에 관한 적층 광학 필름, 특히 편광 필름에서는, 편광자 및/또는 투명 보호 필름에 직접, 편광 필름용 접착제 조성물을 도공하고, 편광자와 투명 보호 필름을 접합한 후에, 활성 에너지선(전자선, 자외선, 가시광선 등)을 조사하고, 접착제 조성물을 경화하여 접착제층을 형성한다. 활성 에너지선(전자선, 자외선, 가시광선 등)의 조사 방향은, 임의의 적절한 방향으로부터 조사할 수 있다. 바람직하게는 투명 보호 필름층으로부터 조사한다. 편광자측으로부터 조사하면, 편광자가 활성 에너지선(전자선, 자외선, 가시광선 등)에 의해 열화될 우려가 있다.

[0242] 전자선 경화성에 있어서, 전자선의 조사 조건은, 상기 편광 필름용 접착제 조성물을 경화시킬 수 있는 조건이면, 임의의 적절한 조건을 채용할 수 있다. 예를 들어, 전자선 조사는, 가속 전압이 바람직하게는 5kV 내지 300kV이고, 더욱 바람직하게는 10kV 내지 250kV이다. 가속 전압이 5kV 미만인 경우, 전자선이 편광 필름용 접착제 조성물까지 도달하지 않아 경화 부족이 될 우려가 있고, 가속 전압이 300kV를 초과하면, 시료를 통과하는 침투력이 지나치게 강해, 투명 보호 필름이나 편광자에 대미지를 미칠 우려가 있다. 조사선량으로서, 5 내지 100kGy, 더욱 바람직하게는 10 내지 75kGy이다. 조사선량이 5kGy 미만인 경우에는, 편광 필름용 접착제 조성물이 경화 부족이 되고, 100kGy를 초과하면, 투명 보호 필름이나 편광자에 대미지를 미쳐, 기계적 강도의 저하나 황변을 발생하여, 소정의 광학 특성을 얻을 수 없다.

[0243] 전자선 조사는, 통상, 불활성 가스 중에서 조사를 행하지만, 필요하면 대기 중이나 산소를 조금 도입한 조건에서 행해도 된다. 투명 보호 필름의 재료에 따라 다르지만, 산소를 적절하게 도입함으로써, 처음에 전자선이 닿는 투명 보호 필름면에 의도적으로 산소 저해를 발생시켜, 투명 보호 필름에 대한 대미지를 방지할 수 있고, 접착제에만 효율적으로 전자선을 조사시킬 수 있다.

- [0244] 본 발명에 관한 적층 광학 필름, 특히 편광 필름의 제조 방법에서는, 활성 에너지선으로서, 파장 범위 380nm 내지 450nm의 가시광선을 포함하는 것, 특히 파장 범위 380nm 내지 450nm의 가시광선의 조사량이 가장 많은 활성 에너지선을 사용하는 것이 바람직하다. 자외선 경화성, 가시광선 경화성에 있어서, 자외선 흡수능을 부여한 투명 보호 필름(자외선 불투과형 투명 보호 필름)을 사용하는 경우, 약 380nm보다 단파장의 광을 흡수하기 때문에, 380nm보다 단파장의 광은 접착제 조성물에 도달하지 않아, 그 중합 반응에 기여하지 않는다. 또한, 투명 보호 필름에 의해 흡수된 380nm보다 단파장의 광은 열로 변환되어, 투명 보호 필름 자체가 발열하여, 편광 필름의 컬·주름 등 불량률의 원인이 된다. 그 때문에, 본 발명에 있어서 자외선 경화성, 가시광선 경화성을 채용하는 경우, 활성 에너지선 발생 장치로서 380nm보다 단파장의 광을 발광하지 않는 장치를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는, 파장 범위 380 내지 440nm의 적산 조도와 파장 범위 250 내지 370nm의 적산 조도의 비가 100: 0 내지 100:50인 것이 바람직하고, 100:0 내지 100:40인 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 관한 활성 에너지선으로서, 갈륨 붕입 메탈 할라이드 램프, 파장 범위 380 내지 440nm를 발광하는 LED 광원이 바람직하다. 혹은, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 백열 전구, 크세논 램프, 할로겐 램프, 카본 아크등, 메탈 할라이드 램프, 형광등, 텅스텐 램프, 갈륨 램프, 엑시머 레이저 또는 태양광 등의 자외선과 가시광선을 포함하는 광원을 사용할 수 있고, 대역 통과 필터를 사용하여 380nm보다 단파장의 자외선을 차단하여 사용할 수도 있다. 편광자와 투명 보호 필름 사이의 접착제층의 접착 성능을 높이면서, 편광 필름의 컬을 방지하기 위해서는, 갈륨 붕입 메탈 할라이드 램프를 사용하고, 또한 380nm보다 단파장의 광을 차단 가능한 대역 통과 필터를 통해 얻어진 활성 에너지선, 또는 LED 광원을 사용하여 얻어지는 파장 405nm의 활성 에너지선을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0245] 본 발명에 관한 편광 필름을 연속 라인에서 제조하는 경우, 라인 속도는, 접착제 조성물의 경화 시간에 따라 다르지만, 바람직하게는 5 내지 100m/min, 보다 바람직하게는 10 내지 50m/min, 더욱 바람직하게는 20 내지 30m/min이다. 라인 속도가 지나치게 작은 경우에는, 생산성이 부족하거나, 또는 투명 보호 필름에 대한 대미지가 지나치게 커, 내구성 시험 등에 견딜 수 있는 편광 필름을 제작할 수 없다. 라인 속도가 지나치게 큰 경우는, 접착제 조성물의 경화가 불충분해져, 목적으로 하는 접착성이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0246] 본 발명의 편광 필름은, 실용 시에 다른 광학층과 적층한 광학 필름으로서 사용할 수 있다. 그 광학층에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들어 반사판이나 반투과판, 위상차판(1/2이나 1/4 등의 파장판을 포함함), 시각 보상 필름 등의 액정 표시 장치 등의 형성에 사용되는 경우가 있는 광학층을 1층 또는 2층 이상 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 편광 필름에 또한 반사판 또는 반투과 반사판이 적층되어 이루어지는 반사형 편광 필름 또는 반투과형 편광 필름, 편광 필름에 또한 위상차판이 적층되어 이루어지는 타원 편광 필름 또는 원편광 필름, 편광 필름에 또한 시각 보상 필름이 적층되어 이루어지는 광시야각 편광 필름, 혹은 편광 필름에 또한 휘도 향상 필름이 적층되어 이루어지는 편광 필름이 바람직하다.
- [0247] 편광 필름에 상기 광학층을 적층한 광학 필름은, 액정 표시 장치 등의 제조 과정에서 순차 별개로 적층하는 방식으로도 형성할 수 있지만, 미리 적층하여 광학 필름으로 한 것은, 품질의 안정성이나 조립 작업 등이 우수하여 액정 표시 장치 등의 제조 공정을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다. 적층에는 점착층 등의 적절한 접착 수단을 사용할 수 있다. 상기한 편광 필름이나 그 밖의 광학 필름의 접착 시에, 그들의 광학 축은 목적으로 하는 위상차 특성 등에 따라서 적절한 배치 각도로 할 수 있다.
- [0248] 전술한 편광 필름이나, 편광 필름이 적어도 1층 적층되어 있는 광학 필름에는, 액정 셀 등의 다른 부재와 접착하기 위한 점착층을 마련할 수도 있다. 점착층을 형성하는 점착제는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 아크릴계 중합체, 실리콘계 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에테르, 불소계나 고무계 등의 폴리머를 베이스 폴리머로 하는 것을 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 특히, 아크릴계 점착제와 같이 광학적 투명성이 우수하고, 적당한 습윤성과 응집성과 점착성의 점착 특성을 나타내고, 내후성이나 내열성 등이 우수한 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0249] 점착층은, 다른 조성 또는 종류 등인 것의 중첩층으로서 편광 필름이나 광학 필름의 편면 또는 양면에 마련할 수도 있다. 또한 양면에 마련하는 경우에, 편광 필름이나 광학 필름의 표리에 있어서 다른 조성이나 종류나 두께 등의 점착층으로 할 수도 있다. 점착층의 두께는, 사용 목적이나 점착력 등에 따라서 적절하게 결정할 수 있고, 일반적으로는 1 내지 100 μ m이고, 5 내지 30 μ m가 바람직하고, 특히 10 내지 20 μ m가 바람직하다.
- [0250] 점착층의 노출면에 대해서는, 실용에 제공할 때까지의 동안, 그 오염 방지 등을 목적으로 세퍼레이터가 가착되어 커버된다. 이에 의해, 통례의 취급 상태로 점착층에 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 세퍼레이터로서는, 상기 두께 조건을 제외하고, 예를 들어 플라스틱 필름, 고무 시트, 종이, 천, 부직포, 네트, 발포 시트나 금속박,

그들의 라미네이트체 등의 적당한 박엽체를, 필요에 따라서 실리콘계나 장쇄 알킬계, 불소계나 황화몰리브덴 등의 적절한 박리제로 코팅 처리한 것 등의, 종래에 준한 적절한 것을 사용할 수 있다.

[0251] 본 발명에서는, 전술한 투명 보호 필름, 편광자, 및 휘도 향상 필름 등의 기능성 필름을 임의로 조합하여, 다양한 적층 광학 필름을 제조 가능하다. 이하에, 이들의 일례를 나타낸다.

[0252] (패턴 1)

[0253] 편광자의 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 편광 필름이며, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성된 편광 필름. 편광자의 접착제층측의 면에는, 상기 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 적어도 포함하는 접착 용이층이 형성되어 있어도 된다.

[0254] (패턴 2)

[0255] 편광자의 양면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 편광 필름이며, 적어도 한쪽의 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성된 편광 필름. 편광자의 접착제층측의 면에는, 상기 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 적어도 포함하는 접착 용이층이 형성되어 있어도 된다. 또한, 투명 보호 필름의 접착제층과 반대측의 면에는, 접착제층이 적층되어도 된다.

[0256] (패턴 3)

[0257] 편광자의 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층되고, 편광자의 다른 쪽 면에, 접착제층이 적층된 편광 필름이며, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성된 편광 필름. 편광자의 접착제층측의 면에는, 상기 일반식 (6)으로 표기되는 화합물을 적어도 포함하는 접착 용이층이 형성되어 있어도 된다. 또한, 접착제층의 편광자와 반대측의 면에는, 기능성 필름이 적층되어도 되고, 투명 보호 필름의 접착제층과 반대측의 면에는 접착제층이 적층되어도 된다.

[0258] (패턴 4)

[0259] 적어도 2매의 투명 보호 필름이 접착제층을 개재하여 적층된 적층 광학 필름이며, 적어도 1매의 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성된 적층 광학 필름. 적층되는 투명 보호 필름은, 동일한 종류의 투명 보호 필름이어도 되고, 다른 종류의 투명 광학 필름이어도 된다. 또한, 투명 보호 필름의 접착제층과 반대측의 면에는 접착제층이 적층되어도 된다.

[0260] (패턴 5)

[0261] 편광자의 양면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층된 편광 필름이며, 적어도 한쪽의 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성되고, 적어도 한쪽의 투명 보호 필름의 접착제층과 반대측의 면에는, 또한 접착제층을 개재하여 투명 보호 필름이 적층된 편광 필름. 최외측에 위치하는 투명 보호 필름의 접착제층과 반대측의 면에는, 접착제층이 적층되어도 된다.

[0262] (패턴 6)

[0263] 편광자의 한쪽 면에, 접착제 조성물을 경화시킴으로써 형성된 접착제층을 개재하여, 투명 보호 필름이 적층되고, 투명 보호 필름의 접착제층과 반대측의 면에는, 접착제층을 개재하여 또한 투명 보호 필름이 적층되고, 편광자의 다른 쪽 면에, 접착제층을 개재하여 기능성 필름이 적층된 편광 필름이며, 적어도 한쪽의 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들의 조성이 연속적으로 변화되는 상용층이 형성된 편광 필름. 접착제층의 편광자와 반대측의 면에는, 기능성 필름이 적층되어도 되고, 투명 보호 필름의 접착제층과 반대측의 면에는 접착제층이 적층되어도 된다.

[0264] 본 발명의 편광 필름 또는 광학 필름은 액정 표시 장치 등의 각종 장치의 형성 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 액정 표시 장치의 형성은, 종래에 준하여 행할 수 있다. 즉 액정 표시 장치는 일반적으로, 액정 셀과 편광 필름 또는 광학 필름, 및 필요에 따른 조명 시스템 등의 구성 부품을 적절하게 조립하여 구동 회로를 내장하는 것 등에 의해 형성되지만, 본 발명에 있어서는 본 발명에 의한 편광 필름 또는 광학 필름을 사용하는 점을 제외하고 특별히 한정은 없고, 종래에 준할 수 있다. 액정 셀에 대해서도, 예를 들어 TN형이나 STN형, π 형 등

의 임의의 타입의 것을 사용할 수 있다.

- [0265] 액정 셀의 편측 또는 양측에 편광 필름 또는 광학 필름을 배치한 액정 표시 장치나, 조명 시스템에 백라이트 혹은 반사판을 사용한 것 등의 적절한 액정 표시 장치를 형성할 수 있다. 그 경우, 본 발명에 의한 편광 필름 또는 광학 필름은 액정 셀의 편측 또는 양측에 설치할 수 있다. 양측에 편광 필름 또는 광학 필름을 마련하는 경우, 그것들은 동일한 것이어도 되고, 다른 것이어도 된다. 또한, 액정 표시 장치의 형성 시에는, 예를 들어 확산판, 안티글레어층, 반사 방지막, 보호판, 프리즘 어레이, 렌즈 어레이 시트, 광 확산판, 백라이트 등의 적절한 부품을 적절한 위치에 1층 또는 2층 이상 배치할 수 있다.
- [0266] 실시예
- [0267] 이하에, 본 발명의 실시예를 기재하지만, 본 발명의 실시 형태는 이들에 한정되지 않는다.
- [0268] 본 발명에 있어서, SP값 및 SP값 거리에 대해서는 이하의 방법에 의해 결정하였다.
- [0269] <활성 에너지선 경화형 접착제 조성물의 SP값의 추정 방법>
- [0270] 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물의 SP값은, 조성물의 구성 재료 각각에 대해 Hansen Solubility Parameter in Practice(HSPiP)의 Y-MB법에 의해 한센의 용해도 파라미터(SP값)를 계산하고, 조성물 중의 몰비에 따라서 평균값을 취함으로써 구하였다.
- [0271] <유기 용제의 SP값의 추정 방법>
- [0272] 유기 용제의 SP값은, Hansen Solubility Parameter in Practice(HSPiP) ver. 4.1.07에 수장된 한센의 용해도 파라미터(SP값) 데이터베이스로부터 오피셜 값을 얻었다. 유기 용제를 2종류 이상 혼합하여 사용하는 경우는, 몰비에 따라서 평균값을 취함으로써 구하였다.
- [0273] <투명 보호 필름의 SP값 측정 방법>
- [0274] 투명 보호 필름을, 용해도가 다른 14종의 용매, 물, 아세톤, 시클로헥산, 이소프로필알코올, 에탄올, 메탄올, 톨루엔, p-크실렌, 시클로헥산, n-헥산, 아세트산에틸, 트리클로로벤젠, 아니솔 및 그들의 혼합 용매에, 10분간 침지하였다. 10분간 침지 후의 투명 보호 필름의 모습을 (1) 용해, (2) 팽윤, (3) 불용의 3단계로 분류하였다. 이와 같이 하여 얻어진 각 용매에 대한 용해도의 정보를 바탕으로 Hansen Solubility Parameter in Practice(HSPiP) ver. 4.1.07(<http://www.hansen-solubility.com/index.php>)에 의해 한센의 용해도 파라미터(SP값)를 계산하였다.
- [0275] <투명 보호 필름의 SP값과 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리(Ra-1)>
- [0276] 투명 보호 필름의 한센의 용해도 파라미터의 분산항을 σ_d , 극성항을 σ_p , 수소 결합항을 σ_h 로 하고, 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물의 한센의 용해도 파라미터의 분산항을 σ_{Ad} , 극성항을 σ_{Ap} , 수소 결합항을 σ_{Ah} 로 하였을 때, 하기 수식; $Ra-1 = [4 \times (\sigma_d - \sigma_{Ad})^2 + 2 \times (\sigma_p - \sigma_{Ap})^2 + 2 \times (\sigma_h - \sigma_{Ah})^2]^{1/2}$ 을 「투명 보호 필름의 SP값과 접착제 조성물의 SP값 사이의 SP값 거리」(=Ra-1)의 정의로 하였다. 전술한 방법으로 산출된 투명 보호 필름 및 활성 에너지선 경화형 접착제 조성물의 한센의 용해도 파라미터를 사용하여 계산하였다.
- [0277] <투명 보호 필름의 SP값과 유기 용제의 SP값 사이의 SP값 거리 Ra-2>
- [0278] 투명 보호 필름의 한센의 용해도 파라미터의 분산항을 σ_d , 극성항을 σ_p , 수소 결합항을 σ_h 로 하고, 유기 용제의 한센의 용해도 파라미터의 분산항을 σ_{Bd} , 극성항을 σ_{Bp} , 수소 결합항을 σ_{Bh} 로 하였을 때, 하기 수식; $Ra-2 = [4 \times (\sigma_d - \sigma_{Bd})^2 + 2 \times (\sigma_p - \sigma_{Bp})^2 + 2 \times (\sigma_h - \sigma_{Bh})^2]^{1/2}$ 를 「투명 보호 필름의 SP값과 유기 용제의 SP값 사이의 SP값 거리」(=Ra-2)의 정의로 하였다. 전술한 방법으로 산출된 투명 보호 필름 및 유기 용제의 한센의 용해도 파라미터를 사용하여 계산하였다.
- [0279] 본 발명에 있어서, 투명 보호 필름과 접착제층 사이에, 이들 층이 연속적으로 변화되는 상용층(표 1 내지 표 8 중에서는, 단순히 「상용층」으로 함)이 형성되어 있는지 여부에 대해서는, 이하의 방법을 사용하였다.
- [0280] <상용층의 확인>
- [0281] 필름 단면을 관찰하기 위해, 초박절편법에 의해 제작한 시험편을 투과형 전자 현미경(TEM)(히다치 세이사쿠쇼 제조, 제품명 「H-7650」)을 사용하여, 가속 전압 100kV로 관찰하여, TEM 사진을 촬영하였다. 상용층이 형성되어 있는 경우를 「유」, 상용층이 형성되어 있지 않을 경우를 「무」로 하였다.

- [0282] 실시예 1-1 내지 실시예 1-9 및 비교예 1-1 내지 비교예 1-6
- [0283] <편광자의 제작>
- [0284] 평균 중합도 2400, 비누화도 99.9몰%의 두께 45 μ m의 폴리비닐알코올 필름을, 30℃의 온수 중에 60초간 침지하여 팽윤시켰다. 이어서, 요오드/요오드화칼륨(중량비=0.5/8)의 농도 0.3%의 수용액에 침지하여, 3.5배까지 연신시키면서 필름을 염색하였다. 그 후, 65℃의 붕산에스테르 수용액 중에서, 총 연신 배율이 6배가 되도록 연신을 행하였다. 연신 후에, 40℃의 오븐에서 3분간 건조를 행하고, 폴리비닐알코올계 편광자 X(두께 18 μ m)를 얻었다. 다음으로, 와이어 바(다이이치 리카 가부시기가이샤 제조, No.2)를 사용하여, 편광자 X의 양면에, 4-비닐페닐보론산 1중량% 및 이소프로필알코올 99중량% 함유하는 접착 용이제 조성물을 도포하고, 60℃에서 1분간 바람 건조시킴으로써 용제를 제거하여, 접착 용이층의 건조 후 두께가 1nm인 접착 용이층을 구비하는 편광자를 제작하였다.
- [0285] <투명 보호 필름 1>
- [0286] 교반 장치를 구비한 반응 용기 중, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄 2.70kg, 테트라부틸암모늄클로라이드 0.06kg을 1M 수산화나트륨 용액 25L에 용해시켰다. 이 용액에, 테레프탈산클로라이드 1.22kg과 이소프탈산클로라이드 0.81kg을 30L의 톨루엔에 용해시킨 용액을 교반하면서 첨가하고, 실온에서 90분간 교반하였다. 그 후, 중합 용액을 정지 분리하여 폴리머를 포함한 톨루엔 용액을 분리하고, 이어서 초산수로 세정하고, 이온 교환수로 세정한 후, 메탄올에 투입하여 폴리머를 석출시켰다. 석출한 폴리머를 여과하고, 감압하에서 건조시킴으로써, 백색의 폴리머 3.41kg(수율 92%)을 얻었다.
- [0287] 얻어진 폴리머를 톨루엔에 용해시키고, 2축 연신 폴리프로필렌 상에 도포하여, 80℃에서 5분 건조시킨 후에, 110℃에서 5분간 건조시켜, 도포막이 15 μ m인 적층 필름을 제작하였다. 얻어진 적층 필름을 동시 2축 연신기를 사용하여 반송시키면서, 145℃에서 폭 방향으로 1.2배 연신하고, 또한 MD에 0.75배가 되도록 수축시킴으로써 롤형상의 폴리아릴레이트계 투명 보호 필름 1을 얻었다. 얻어진 투명 보호 필름 1은 두께 15.0 μ m이고, Re=275nm, Rth=138nm, Nz 계수=0.5였다.
- [0288] 투명 보호 필름 1의 접착제층을 형성하는 측의 면에, 와이어 바(다이이치 리카 가부시기가이샤 제조, No.3)를 사용하여, 투명 보호 필름 1과의 SP값 차이가 표 1에 기재된 Ra-1이 되는 조성인 유기 용제를 도공하는 전처리를 행하였다. 이어서, 투명 보호 필름 1의 유기 용제와의 접촉면에, 투명 보호 필름 1과의 SP값 차이가 표 1에 기재된 Ra-2가 되는 조성인 접착제 조성물을 MCD 코터(후지 기카이사 제조)(셀 형상: 허니콤, 그라비아 롤 선수: 1000개/inch, 회전 속도 140%/대 라인속)를 사용하여, 두께 1 μ m가 되도록 도공하고, 상기 편광자 X의 양면에 롤기로 접합하였다. 그 후, 접합한 투명 보호 필름 1측(양측)으로부터, 활성 에너지선 조사 장치에 의해 상기 가시광선을 양면에 조사하여 경화형 접착제를 경화시킨 후, 70℃에서 3분간 열풍 건조하고, 편광자의 양측에 투명 보호 필름 1을 갖는 편광 필름을 얻었다. 접합의 라인 속도는 25m/min으로 행하였다.
- [0289] 얻어진 편광 필름의 접착성을 이하의 방법에 의해 평가하였다.
- [0290] <초기 접착력>
- [0291] 편광 필름을 편광자의 연신 방향과 평행하게 200mm, 직행 방향으로 15mm의 크기로 잘라내어, 편광 필름을 유리판에 접합하였다. 그리고 투명 보호 필름과 편광자 사이에 커터 나이프로 절입부를 넣고, 텐실론에 의해, 90도 방향으로 보호 필름과 편광자를 박리 속도 300mm/min으로 박리하여, 그 박리 강도(N/15mm)를 측정하였다. 또한, 박리 후의 박리면의 적외 흡수 스펙트럼을 ATR법에 의해 측정하여, 박리 형태를 하기의 기준에 기초하여 평가하였다. 결과를 표 1-8에 나타낸다. 또한, 표 1-8 중, 박리 강도가 「파단」이라고 기재되어 있는 것은, 기재의 파단 강도를 접착 강도가 능가하고 있기 때문에, 박리 강도 측정 시에 기제가 파단된 것을 의미한다.
- [0292] ○: 투명 보호 필름이 재료 파괴된 경우 또는 편광자가 재료 파괴된 경우
- [0293] △: 투명 보호 필름의 재료 파괴 및 투명 보호 필름과 접착제 층간과의 사이의 계면 박리가 혼재하는 경우, 혹은 편광자의 재료 파괴 및 편광자와 접착제 층간과의 계면 박리가 혼재하는 경우
- [0294] ×: 투명 보호 필름과 접착제 층간이 계면 박리된 경우, 또는 편광자와 접착제 층간이 계면 박리된 경우
- [0295] <85℃ 85RH-48h 후 접착력>
- [0296] 편광 필름을 편광자의 연신 방향과 평행하게 200mm, 직행 방향으로 15mm의 크기로 잘라내어, 편광 필름을 유리판에 접합하고, 85℃ 85%RH의 환경하에서 48시간 폭로하였다. 그 후, 초기 접착력 평가 시와 마찬가지로의 평가

를 행하여, 박리 강도 및 박리 형태를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0297] 실시예 2-1 내지 실시예 2-12 및 비교예 2-1 내지 비교예 2-8

[0298] 투명 보호 필름을 하기에 나타내는 폴리카르보네이트로 변경하고, 유기 용제 및 접착제 조성물을 표 2에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 편광 필름을 제조하고, 평가하였다.

[0299] <투명 보호 필름 2>

[0300] 교반 블레이드 및 100℃로 제어된 환류 냉각기를 구비한 중형 반응기 2기로 이루어지는 배치 중합 장치를 사용하여 중합을 행하였다. 비스[9-(2-페녹시카르보닐에틸)플루오렌-9-일]메탄 29.60질량부(0.046mol), ISB 29.21질량부(0.200mol), SPG 42.28질량부(0.139mol), DPC 63.77질량부(0.298mol) 및 촉매로서 아세트산칼슘 1수화물 1.19×10^{-2} 질량부(6.78×10^{-5} mol)를 투입하였다. 반응기 내를 감압 질소 치환한 후, 열매체로 가온을 행하여, 내온이 100℃가 된 시점에서 교반을 개시하였다. 승온 개시 40분 후에 내온을 220℃에 도달시키고, 이 온도를 유지하도록 제어하는 동시에 감압을 개시하고, 220℃에 도달하고 나서 90분에 13.3kPa로 하였다. 중합 반응과 함께 부생하는 페놀 증기를 100℃의 환류 냉각기로 유도하여, 페놀 증기 중에 약간량 포함되는 모노머 성분을 반응기로 복귀시키고, 응축되지 않는 페놀 증기는 45℃의 응축기로 유도하여 회수하였다. 제1 반응기에 질소를 도입하여 일단 대기압까지 복압시킨 후, 제1 반응기 내의 올리고머화된 반응액을 제2 반응기로 옮겼다. 이어서, 제2 반응기 내의 승온 및 감압을 개시하여, 50분에 내온 240℃, 압력 0.2kPa로 하였다. 그 후, 소정의 교반 동력이 될 때까지 중합을 진행시켰다. 소정 동력에 도달한 시점에서 반응기에 질소를 도입하여 복압시키고, 생성된 폴리에스테르카르보네이트를 수증으로 압출하고, 스트랜드를 커팅하여 펠릿을 얻었다.

[0301] 얻어진 폴리카르보네이트 수지를 80℃에서 5시간 진공 건조를 한 후, 단축 압출기(도시바 기카이샤 제조, 실린더 설정 온도: 250℃), T 다이(폭 200mm, 설정 온도: 250℃), 냉각 롤(설정 온도: 120 내지 130℃) 및 권취기를 구비한 필름 제막 장치를 사용하여, 두께 135 μ m의 수지 필름을 제작하였다.

[0302] 얻어진 긴 형상의 수지 필름을, 폭 방향으로, 연신 온도 134℃, 연신 배율 2.8배로 연신하고, 계속해서, 연신 후의 필름의 폭 방향으로 완화 처리를 실시함으로써, 연신 필름을 제작하였다. 완화 처리의 조건은, 완화 온도 130℃, 완화를 4.5%로 하였다. 두께 48 μ m의 폴리카르보네이트계 투명 보호 필름 2를 얻었다.

[0303] 실시예 3-1 내지 실시예 3-11 및 비교예 3-1 내지 비교예 3-3

[0304] 투명 보호 필름을 하기에 나타내는 아크릴로 변경하고, 유기 용제 및 접착제 조성물을 표 3에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 편광 필름을 제조하고, 평가하였다.

[0305] <투명 보호 필름 3>

[0306] 투명 보호 필름 A(글루타르이미드 단위 함유): MS 수지(MS-200; 메타크릴산메틸/스티렌(몰비)=80/20의 공중합체, 신닛테츠 가가쿠(주) 제조)를 모노메틸아민으로 이미드화(이미드화율: 5%)하였다. 얻어진 이미드화된 MS 수지는, 일본 특허 공개 제2016-139027호에 기재된 일반식 (1)로 표기되는 글루타르이미드 단위(식 중, R¹ 및 R³은 메틸기, R²는 수소 원자임), 일본 특허 공개 제2016-139027호에 기재된 일반식 (2)로 표기되는 (메트)아크릴 산에스테르 단위(R⁴는 수소 원자, R⁵ 및 R⁶은 메틸기임), 및 스티렌 단위를 갖는다. 또한, 상기 이미드화에는, 구경 15mm의 맞물림형 동방향 회전식 2축 압출기를 사용하였다. 압출기의 각 온도 조절 존의 설정 온도를 230℃, 스크루 회전수 150rpm, MS 수지를 2.0kg/hr로 공급하고, 모노메틸아민의 공급량은 MS 수지 100중량부에 대해 2중량부로 하였다. 호퍼로부터 MS 수지를 투입하고, 니딩 블록에 의해 수지를 용융, 충전시킨 후, 노즐로부터 모노메틸아민을 주입하였다. 반응 존의 말단에는 시일 링을 넣어 수지를 충전시켰다. 반응 후의 부생성물 및 과잉의 메틸아민을 벤트구의 압력을 -0.08MPa로 감압하여 탈휘하였다. 압출기 출구에 마련된 다이스로부터 스트랜드로서 나온 수지는, 수조에서 냉각한 후, 펠티라이저에서 펠릿화하였다. 상기 이미드화된 MS 수지를 용융 압출 제막하였다. 이때, 자외선 흡수제(ADEKA사 제조, 「T-712」)를 MS 수지 100중량부에 대해 0.66중량부 공급하였다. 이어서, 세로 2배, 가로 2배로 2축 연신한 아크릴계 투명 보호 필름 3(두께 40 μ m, Re=2nm, Rth=2nm)을 제작하였다.

[0307] 실시예 4-1 내지 4-7 및 비교예 4-1 내지 비교예 4-8

[0308] 투명 보호 필름을 하기에 나타내는 트리아세틸셀룰로오스(TAC)로 변경하고, 유기 용제 및 접착제 조성물을 표 4에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 편광 필름을 제조하고, 평가하였다.

- [0309] <투명 보호 필름 2>
- [0310] 두께 60um의 트리아세틸셀룰로오스 필름 품명: TG60UL 후지 필름사 제조
- [0311] 실시예 5-1 내지 5-4 및 비교예 5-1
- [0312] 유기 용제를 도공하는 전처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 편광 필름을 제조하고, 평가하였다.
- [0313] 실시예 6-1 내지 6-6 및 비교예 6-1 내지 6-2
- [0314] 유기 용제를 도공하는 전처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로의 방법에 의해 편광 필름을 제조하고, 평가하였다.
- [0315] 실시예 7-1 내지 7-3 및 비교예 7-1
- [0316] 유기 용제를 도공하는 전처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 방법에 의해 편광 필름을 제조하고, 평가하였다.
- [0317] 실시예 8-1 내지 8-7 및 비교예 8-1
- [0318] 유기 용제를 도공하는 전처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로의 방법에 의해 편광 필름을 제조하고, 평가하였다.
- [0319] 표 1 내지 표 8 중, 접착제 조성물로서 사용한 화합물을 이하에 나타낸다.
- [0320] HEAA; 히드록시에틸아크릴아미드(고진사 제조)
- [0321] DEAA; 디에틸아크릴아미드(고진사 제조)
- [0322] 19ND-A; 1,9-노난디올디아크릴레이트(상품명 「라이트아크릴레이트 1,9ND-A」, 교에샤 가가쿠사 제조)
- [0323] HPAA; 히드록시피발산디디아크릴레이트(상품명 라이트아크릴레이트 HPPA, 교에샤 가가쿠사 제조)
- [0324] DCP-A; 디메틸올-트리스클로데칸디아크릴레이트(상품명 「라이트아크릴레이트 DCP-A, 교에샤 가가쿠사 제조」)
- [0325] M-220; 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트(상품명 「아로닉스 M-220」, 도아 고세사 제조)
- [0326] NP-A; 네오펜틸글리콜디아크릴레이트(상품명 「라이트아크릴레이트 NP-A」, 교에샤 가가쿠사 제조)
- [0327] ACMO; 아크릴로일모폴린(고진사 제조)
- [0328] 와스머 2MA; N-메톡시메틸아크릴아미드(상품명 「와스머 2MA」, 가사노고산사 제조)
- [0329] NVP; N-비닐피롤리돈(상품명 「NVP」, 닛폰 쇼쿠바이사 제조)
- [0330] IB-XA; 이소보르닐아크릴레이트(상품명 「라이트아크릴레이트 IB-XA」, 교에샤 가가쿠사 제조)
- [0331] GBLA; γ -부티로락톤아크릴레이트(상품명 「GBLA」, 오사카 유키 가가쿠 고교사 제조)
- [0332] M5700; 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트(상품명 아로닉스 M5700, 도아 고세사 제조)
- [0333] APG100; 디프로필렌글리콜디아크릴레이트(상품명 APG100, 신나카무라 가가쿠사 제조)
- [0334] AAEA; 2-아세토아세톡시에틸아크릴레이트(상품명 AAEA, 닛폰 고세이 가가쿠사 제조)
- [0335] ISTA; 이소스테아릴아크릴레이트(상품명 ISTA, 오사카 유키 가가쿠 고교사 제조)
- [0336] 셀록사이드 2021P; 3',4'-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트(상품명 셀록사이드 2021P, 다이셀사 제조)
- [0337] FA513AS; 디시클로펜타닐아크릴레이트(상품명 팬크릴 FA513AS, 히타치 가세이사 제조)
- [0338] GBL; γ -부티로락톤(미즈비시 가가쿠사 제조)
- [0339] 탄산프로필렌(도쿄 가세이 고교사 제조)
- [0340] 아니솔(도쿄 가세이 고교사 제조)

표 1

전처리 공정				접착제 조성물 도공 공정				초기 접착력				
유기 용제 조성			투명 보호 필름- 유기 용제 SP값 (Ra-1)	접착제 조성물	개시제	투명 보호 필름-접착제 조성물 SP값 거리 (Ra-2)	상용층 형성의 유무	바리 접착력				
아세론 wt%	시클로헥산 wt%	IPA wt%						바리 강도	바리 형태	바리 강도	바리 형태	
실시에 1-1	100	0	0	HEAA 10wt% DEAA 20wt% 19ND-A 70%	IRGACURE907 3중량부 DETIX 3중량부 (활성 에너지선 경화성 성분 총 중량율 100중량부)	7.2	유	0.7	△	0.2	×	
실시에 1-2	75	25	0			7.2	유	2.2	○	1.5	○	
실시에 1-3	50	50	0			7.2	무	2.4	○	1.3	○	
비교예 1-1	80	0	20			7.2	무	0.2	×	0.1	×	
비교예 1-2	60	0	40			7.2	무	0.0	×	×	×	
비교예 1-3	0	0	100			7.2	무	×	×	×	×	
실시에 1-4	50	50	0			19ND-A 100wt%	5.2	유	4.2	○	3.4	○
실시에 1-5	50	50	0			HEAA 100wt%	5.3	유	2.5	○	1.4	○
비교예 1-4	50	50	0			HEAA 100wt%	24.9	무	×	×	×	×
실시에 1-7	50	50	0			DCP-A 100wt%	3.2	유	×	×	5.5	×
실시에 1-8	50	50	0			M-220 100wt%	8.1	무	2.3	○	1.6	○
비교예 1-5	50	50	0			NP-A 100wt%	5.9	무	파단	-	파단	-
비교예 1-6	50	50	0			ACMO 100wt%	11.1	무	0.7	△	0.4	×
비교예 1-9	50	50	0			와스비 2MA 100wt%	16.2	무	0.0	×	0.3	×
실시에 1-9	50	50	0			NVP 100wt%	9.1	무	파단	-	파단	-

표 2

		유기 용제 조성		접착제 조성물 도공 공정		초기 접착력		85°C/85%RH 48h 후 접착력			
	전처리 공정			필름-접착제 조성물 SP값 거리 (Ra-2)	상용출 형성의 유무	바리 강도	바리 형태	바리 강도	바리 형태		
	이세톤 wt%	시클로헥산 wt%	IPA wt%								
실시예 2-1	100	0	0	HEAA 10wt% DEAA 20wt% 19ND-A 70%	IRGACURE307 3중량부 DETGX 3중량부 (활성 에너지선 경화성 성분 총 중량율 100중량부)	6.3	유	2.3	○	0.1	×
실시예 2-2	75	25	0			6.3	유	2.4	○	0.1	×
실시예 2-3	50	50	0			6.3	유	1.4	○	0.1	×
비교예 2-1	0	100	0			6.3	무	0.1	×	0.0	×
실시예 2-4	60	20	20			6.3	유	2.1	○	0.1	×
실시예 2-5	40	40	20			6.3	유	1.9	○	0.1	×
비교예 2-2	0	80	20			6.3	무	0.1	×	0.0	×
실시예 2-6	60	0	40			6.3	무	2.0	○	0.1	×
비교예 2-3	0	60	40			6.3	무	0.0	×	0.0	×
비교예 2-4	0	0	100			6.3	무	0.0	×	0.0	×
비교예 2-5	0	50	50			6.3	무	0.1	×	0.0	×
비교예 2-6	0	25	75			6.3	무	0.1	×	0.1	×
실시예 2-7	75	25	0	HEPA 100wt%		11.5	유	1.3	△	0.1	×
실시예 2-8	75	25	0	DEAA 100wt%		5.2	무	1.1	△	0.2	-
비교예 2-7	75	25	0	HEAA 100wt%		16.7	무	0.1	×	0.2	×
실시예 2-9	75	25	0	ACMO 100wt%		1.2	무	2.1	○	1.2	○
비교예 2-8	75	25	0	IB-XA 100wt%		13.2	무	0.1	×	×	×
실시예 2-10	75	25	0	GBLA 100wt%		6.1	무	2.3	○	과단	-
실시예 2-11	75	25	0	NVP 100wt%		2.0	유	3.0	○	과단	-

표 3

	전처리 공정			전착제 조성물 도공 공정			초기 접착력			85℃85%RH 48h 후 접착력				
	유기 용제 조성		부품 보호 필름- 유기 용제 SP값 거리 (Ra-1)	전착제 조성물	개시제	부품 보호 필름-전착제 조성물 SP값 거리 (Ra-2)	상용층 형성의 유무	초기 접착력		85℃85%RH 48h 후 접착력				
	아세톤 wt%	시클로헥산 wt%						박리 강도	박리 형태	박리 강도	박리 형태			
실시에 3-1	100	0	0	활성 에타디신 경화성 성분 wt%	개시제	5.9	유	파단	-	파단	-			
실시에 3-2	50	50	0						5.9	유	0.5	△	0.7	△
비교예 3-1	0	100	0						5.9	무	0.1	×	0.1	×
실시에 3-3	80	0	20						5.9	무	1.2	△	파단	-
비교예 3-2	0	0	100						5.9	무	0.1	×	0.1	×
실시에 3-4	80	0	20						4.5	유	0.1	-	파단	-
비교예 3-3	80	0	20						4.5	무	0.0	0.05	0.1	×
실시에 3-5	80	0	20						4.5	무	파단	-	파단	-
실시에 3-6	80	0	20						4.5	무	파단	-	파단	-
실시에 3-7	80	0	20						4.5	무	파단	-	1.9	○
실시에 3-8	80	0	20	4.5	무	파단	-	파단	-					
실시에 3-9	80	0	20	4.5	무	파단	-	0.3	×					
실시에 3-10	80	0	20	4.5	무	4.2	유	1.9	○	파단				
실시에 3-11	80	0	20	4.5	무	4.4	유	1.1	△	2.8	○			

표 4

	전처리 공정			전처리 공정			전처리 공정			전처리 공정			전처리 공정			전처리 공정		
	유기 용제 조성	아세톤 wt%	시클로헥산 wt%	IPA wt%	투과 보호 필름-유기 용제 SP값 (Re-1)	활성 에너지를 함유한 성분	계시제	투과 보호 필름-전처리 조성물 SP값 거리 (Re-2)	상용층 형성의 유무	초기 접착력	85°C/85%RH 48h 후 접착력	초기 접착력	85°C/85%RH 48h 후 접착력	초기 접착력	85°C/85%RH 48h 후 접착력	초기 접착력	85°C/85%RH 48h 후 접착력	초기 접착력
실시예 4-1	80	0	0	40	7.8	HEAA 10wt%	IRGACURE907 3중량부	7.0	유	1.6	○	1.8	○	1.6	○	1.8	○	1.8
비교예 4-1	40	0	0	60	10.8	DEAA 20wt%	DETX 3중량부	7.0	무	0.7	△	0.7	△	0.7	△	0.7	△	0.7
실시예 4-2	30	0	0	70	12.4	19ND-A 70%	DETX 3중량부	7.0	무	0.3	×	0.0	×	0.3	×	0.0	×	0.3
비교예 4-2	20	0	0	80	14.1		DETX 3중량부	7.0	무	0.0	×	0.0	×	0.0	×	0.0	×	0.0
비교예 4-3	10	0	0	90	15.8		DETX 3중량부	7.0	무	×	×	×	×	×	×	×	×	×
비교예 4-4	0	0	0	100	17.5		DETX 3중량부	7.0	무	×	×	×	×	×	×	×	×	×
실시예 4-5	60	0	0	40	7.8	HEAA 100wt%	DETX 3중량부	15.1	무	×	×	×	×	×	×	×	×	×
실시예 4-3	60	0	0	40	7.8	M5700 100wt%	DETX 3중량부	4.5	유	2.4	○	3.0	○	2.4	○	3.0	○	2.4
실시예 4-4	60	0	0	40	7.8	9EG-A 100wt%	DETX 3중량부	4.9	유	1.9	○	1.5	○	1.9	○	1.5	○	1.9
실시예 4-5	60	0	0	40	7.8	NP-A 100wt%	DETX 3중량부	12.3	무	×	×	×	×	×	×	×	×	×
실시예 4-6	60	0	0	40	7.8	IB-XA 100wt%	DETX 3중량부	8.4	유	파단	-	파단	-	8.4	유	파단	-	8.4
실시예 4-7	60	0	0	40	7.8	GBLA 100wt%	DETX 3중량부	2.2	무	파단	-	파단	-	2.2	무	파단	-	2.2
비교예 4-7	60	0	0	40	7.8	AAEA 100wt%	DETX 3중량부	13.1	무	0.3	×	0.2	×	0.3	×	0.2	×	0.3
실시예 4-8	60	0	0	40	7.8	STFA 100wt%	DETX 3중량부	4.1	유	1.4	○	1.7	○	1.4	○	1.7	○	1.4

卣 5

[illegible]

Ⅴ 6

[illegible]

표 7

	전처리 공정			전처리 공정물 도출 공정			후처리 공정		
	무기 용액 조성			전처리 공정물			후처리 공정물		
	이제트 웹	시클로헥산 웹	IPA 웹	무기 용액 조성 (70:1)	활성 에너지선 조사량 (mJ/cm ²)	종류	기시계	전처리 공정물 조성 (70:1)	후처리 공정물 조성 (70:1)
시시예 7-1		적리 없음				종류 A	IRGACURE3979 중량부		
시시예 7-2		적리 없음				종류 B			
시시예 7-3		적리 없음				종류 C			
						종류 D			
						종류 E			
						종류 F			
						종류 G			
						종류 H			
						종류 I			
						종류 J			
						종류 K			
						종류 L			
						종류 M			
						종류 N			
						종류 O			
						종류 P			
						종류 Q			
						종류 R			
						종류 S			
						종류 T			
						종류 U			
						종류 V			
						종류 W			
						종류 X			
						종류 Y			
						종류 Z			
						종류 AA			
						종류 AB			
						종류 AC			
						종류 AD			
						종류 AE			
						종류 AF			
						종류 AG			
						종류 AH			
						종류 AI			
						종류 AJ			
						종류 AK			
						종류 AL			
						종류 AM			
						종류 AN			
						종류 AO			
						종류 AP			
						종류 AQ			
						종류 AR			
						종류 AS			
						종류 AT			
						종류 AU			
						종류 AV			
						종류 AW			
						종류 AX			
						종류 AY			
						종류 AZ			
						종류 BA			
						종류 BB			
						종류 BC			
						종류 BD			
						종류 BE			
						종류 BF			
						종류 BG			
						종류 BH			
						종류 BI			
						종류 BJ			
						종류 BK			
						종류 BL			
						종류 BM			
						종류 BN			
						종류 BO			
						종류 BP			
						종류 BQ			
						종류 BR			
						종류 BS			
						종류 BT			
						종류 BU			
						종류 BV			
						종류 BW			
						종류 BX			
						종류 BY			
						종류 BZ			
						종류 CA			
						종류 CB			
						종류 CC			
						종류 CD			
						종류 CE			
						종류 CF			
						종류 CG			
						종류 CH			
						종류 CI			
						종류 CJ			
						종류 CK			
						종류 CL			
						종류 CM			
						종류 CN			
						종류 CO			
						종류 CP			
						종류 CQ			
						종류 CR			
						종류 CS			
						종류 CT			
						종류 CU			
						종류 CV			
						종류 CW			
						종류 CX			
						종류 CY			
						종류 CZ			
						종류 DA			
						종류 DB			
						종류 DC			
						종류 DD			
						종류 DE			
						종류 DF			
						종류 DG			
						종류 DH			
						종류 DI			
						종류 DJ			
						종류 DK			
						종류 DL			
						종류 DM			
						종류 DN			
						종류 DO			
						종류 DP			
						종류 DQ			
						종류 DR			
						종류 DS			
						종류 DT			
						종류 DU			
						종류 DV			
						종류 DW			
						종류 DX			
						종류 DY			
						종류 DZ			
						종류 EA			
						종류 EB			
						종류 EC			
						종류 ED			
						종류 EE			
						종류 EF			
						종류 EG			
						종류 EH			
						종류 EI			
						종류 EJ			
						종류 EK			
						종류 EL			
						종류 EM			
						종류 EN			
						종류 EO			
						종류 EP			
						종류 EQ			
						종류 ER			
						종류 ES			
						종류 ET			
						종류 EU			
						종류 EV			
						종류 EW			
						종류 EX			
						종류 EY			
						종류 EZ			
						종류 FA			
						종류 FB			
						종류 FC			
						종류 FD			
						종류 FE			
						종류 FF			
						종류 FG			
						종류 FH			
						종류 FI			
						종류 FJ			
						종류 FK			
						종류 FL			
						종류 FM			
						종류 FN			
						종류 FO			
						종류 FP			
						종류 FQ			
						종류 FR			
						종류 FS			
						종류 FT			
						종류 FU			
						종류 FV			
						종류 FW			
						종류 FX			
						종류 FY			
						종류 FZ			
						종류 GA			
						종류 GB			
						종류 GC			
						종류 GD			
						종류 GE			
						종류 GF			
						종류 GG			
						종류 GH			
						종류 GI			
						종류 GJ			
						종류 GK			
						종류 GL			
						종류 GM			
						종류 GN			
						종류 GO			
						종류 GP			
						종류 GQ			
						종류 GR			
						종류 GS			
						종류 GT			
						종류 GU			
						종류 GV			
						종류 GW			
						종류 GX			
						종류 GY			
						종류 GZ			
						종류 HA			
						종류 HB			
						종류 HC			
						종류 HD			
						종류 HE			
						종류 HF			
						종류 HG			
						종류 HH			
						종류 HI			
						종류 HJ			
						종류 HK			
						종류 HL			
						종류 HM			
						종류 HN			
						종류 HO			
						종류 HP			
						종류 HQ			
						종류 HR			
						종류 HS			
						종류 HT			
						종류 HU			
						종류 HV			
						종류 HW			
						종류 HX			
						종류 HY			
						종류 HZ			
						종류 IA			
						종류 IB			

표 8

	전처리 공정			정리제 조성물 도포 공정			초기 결착력		85℃ 89%RH 40h 후 결착력		
	무기 용제 조성물			정리제 조성물			부품 보호 필름- 정리제 조성물 ST값 (Ref 2)		부품 보호 필름- 정리제 조성물 ST값 (Ref 1)		성능향 상향의 유무
	이세톨 wt%	아세트산 wt%	IPA wt%	활성 에터지인 경화성 성분(wt%)	종류	무수	계시제	경화성 성분(wt%)	계시제	경화성 성분(wt%)	
비교예 B-1	-	적리 없음	-	종류	HEMA	100	-	-	IRGACURE97 3중량부	2.8	무
실시예 B-1	-	적리 없음	-	APG-100	HEMA	80	10	2.8	IRGACURE97 3중량부	1.9	무
실시예 B-2	-	적리 없음	-	APG-100	HEMA	80	10	2.8	DETX 3중량부	1.7	무
실시예 B-3	-	적리 없음	-	APG-100	HEMA	80	10	2.8	DETX 3중량부	1.7	무
실시예 B-4	-	적리 없음	-	APG-100	HEMA	80	10	4.5	DETX 3중량부	4.0	무
실시예 B-5	-	적리 없음	-	APG-100	HEMA	80	10	5.6	DETX 3중량부	2.8	무
실시예 B-6	-	적리 없음	-	19MC-A	ACMO	40	60	5.6	DETX 3중량부	2.5	무
실시예 B-7	-	적리 없음	-	19MC-A	ACMO	65	45	5.2	DETX 3중량부	2.5	무