



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월24일

(11) 등록번호 10-1821897

(24) 등록일자 2018년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*G02B 5/30* (2006.01) *C08J 7/00* (2006.01)  
*C08L 29/04* (2006.01) *C09C 1/00* (2006.01)  
*G02B 1/04* (2006.01) *G02B 1/14* (2014.01)

(52) CPC특허분류

*G02B 5/3033* (2013.01)  
*C08J 7/00* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0157566

(22) 출원일자 2016년11월24일

심사청구일자 2017년03월10일

(65) 공개번호 10-2017-0062399

(43) 공개일자 2017년06월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2015-231960 2015년11월27일 일본(JP)  
 JP-P-2016-138719 2016년07월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120047499 A\*

KR1020130114085 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

스미또모 가가꾸 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 죠오구 신카와 2조메 27반 1고

(72) 발명자

가와사키 가오루

일본 254-0018 가나가와켄 히라츠카시 히가시신도  
1-7-22-1

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 장혜정

(54) 발명의 명칭 편광자의 제조 방법

### (57) 요 약

본 발명은 염색액 중에 용해된 PVA에 의한 영향을 회피하면서, 생산성의 추가적인 향상을 가능하게 한 편광자의 제조 방법을 제공한다.

상기 제조 방법은 2색성 색소(요오드)를 포함하는 염색액에 폴리비닐알코올(PVA)계 수지 필름을 침지함으로써, PVA계 수지 필름을 염색하는 염색 공정을 포함하고, 여기서 상기 염색액은 가교제(붕산)를 함유한다.

(52) CPC특허분류

*C08L 29/04* (2013.01)

*C09C 1/00* (2013.01)

*G02B 1/04* (2013.01)

*G02B 1/14* (2015.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

2색성 색소를 포함하는 염색액에, 미염색의 폴리비닐알코올(PVA)계 수지 필름을 침지함으로써, 상기 PVA계 수지 필름을 염색하는 염색 공정을 포함하고,

상기 염색액은 가교제를 함유하며,

상기 가교제의 농도는 상기 염색액에 포함되는 용매 100 중량부에 대하여 0.01~0.1 중량부인 편광자의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가교제는 봉소 화합물인 편광자의 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 봉소 화합물은 봉산인 편광자의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 PVA계 수지 필름은, 그의 두께가 10  $\mu\text{m}$  이하이며, 열가소성 수지 기재의 위에 형성되어 있는 편광자의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2색성 색소는 요오드인 편광자의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2색성 색소의 농도는 상기 용매 100 중량부에 대하여 0.01~10 중량부인 편광자의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염색액은 요오드화칼륨을 함유하는 편광자의 제조 방법.

#### 청구항 8

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 편광자의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 종래부터, 액정 표시 장치 등의 표시 장치에 있어서의 편광의 공급 소자로서, 또한 편광의 검출 소자로서, 편광판이 널리 이용되고 있다. 편광판은, 편광 필름(편광자)의 편면 또는 양면에, 접착제를 이용하여 보호 필름을 접합한 구성의 것이 일반적이다.

[0003] 편광자는, 미연신의 폴리비닐알코올(PVA)계 수지 필름(원단 필름)에, 팽윤 처리나, 염색 처리, 연신 처리, 가교 처리, 세정 처리 등을 실시한 후, 건조함으로써 제조된다.

[0004] 최근에는, 액정 표시 장치의 고성능화나 박형화에 따라, 편광자에 대해서도 박형화가 요구되고 있다. 예컨대, 두께 10  $\mu\text{m}$  이하의 편광자는, 열가소성 수지 기재 상에, PVA계 수지 용액을 도포하고, 건조시켜, PVA계 수지층

을 갖는 적층체를 형성한 후, 이 적층체를 원단 필름으로 하여, 전술한 각 처리를 실시함으로써 제조된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2008-292935호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 그런데, 전술한 PVA계 수지 필름(PVA계 수지층)을 염색하는 염색 공정에서는, 염색용 내의 요오드(2색성 색소)를 포함하는 염색액에 원단 필름을 침지하는 것이 행해진다. 이때, PVA계 수지 필름으로부터 염색액 중에 PVA의 일부가 용해되는 경우가 있다. 특히, 두께  $10 \mu\text{m}$  이하로 박막화된 편광자(PVA계 수지 필름)는 용해성이 높다.

[0007] 이 경우, 편광자의 연속 생산을 행하면, 용해된 PVA가 염색액 중에 축적되어, 염색액 중의 PVA 농도가 상승함으로써, 석출된 PVA가 PVA계 수지 필름에 부착되어, 편광자의 염색 얼룩 등의 원인이 된다. 또한, 염색용 내로부터 원단 필름을 취출할 때에, 염색액의 탈액(탈수)이 나빠진다. 그 결과, 편광자의 수율을 저하시킨다고 하는 문제가 발생하여 버린다. 또한, 전술한 문제에 더하여, 염색액 중의 PVA 농도가 상승함으로써, PVA계 수지 필름에의 요오드의 흡착 속도(염색 속도)가 저하하여, 생산성을 손상시킨다고 하는 문제도 발생하여 버린다.

[0008] 이 대책으로서, 가교용에서 발생하는 PVA로 이루어지는 이물을 활성탄에 접촉시킴으로써, 흡착 제거하는 방법이 개시되어 있다(상기 특허문헌 1을 참조). 그러나, 활성탄은, 요오드도 흡착하여 버리기 때문에, 요오드 농도를 일정하게 유지할 필요가 있는 염색용에 있어서는 바람직하지 못하다.

[0009] 따라서, 염색액 중에 용해된 PVA를 제거할 수 없기 때문에, 염색액 중에 있어서의 PVA 농도 상승에의 대책으로서는, 전술한 문제가 발생하기 전에 처리액을 정기적으로 간신(교환)하는 것이 일반적이다. 그러나, 종래의 염색 공정에서는, 염색액으로서 요오드나 요오드화칼륨 등이 많이 사용되고 있다. 이 때문에, 할로겐의 배출에 의한 환경 문제나 고비용 등의 문제로부터도, 염색액의 간신(교환)을 빈번하게 행하는 것은 바람직하지 못하다.

[0010] 본 발명은 이러한 종래의 사정을 감안하여 제안된 것이며, 염색액 중에 용해된 PVA에 의한 영향을 회피하면서, 생산성의 추가적인 향상을 가능하게 한 편광자의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명의 양태에 따르면, 2색성 색소를 포함하는 염색액에 폴리비닐알코올(PVA)계 수지 필름을 침지함으로써, 상기 PVA계 수지 필름을 염색하는 염색 공정을 포함하고, 상기 염색액은 가교제를 함유하는 편광자의 제조 방법이 제공된다.

[0012] 또한, 상기 양태의 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 가교제는 봉소 화합물인 제조 방법이어도 좋다.

[0013] 또한, 상기 양태의 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 봉소 화합물은 봉산인 제조 방법이어도 좋다.

[0014] 또한, 상기 양태의 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 PVA계 수지 필름은, 그의 두께가  $10 \mu\text{m}$  이하이며, 열가소성 수지 기재의 위에 형성되어 있는 제조 방법이어도 좋다.

[0015] 또한, 상기 양태의 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 가교제의 농도는 0.01 중량부~0.1 중량부인 제조 방법이어도 좋다.

[0016] 또한, 상기 양태의 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 2색성 색소는 요오드인 제조 방법이어도 좋다.

[0017] 또한, 상기 양태의 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 2색성 색소의 농도는 0.01 중량부~10 중량부인 제조 방법이어도 좋다.

[0018] 또한, 상기 양태의 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 염색액은 요오드화칼륨을 함유하는 제조 방법이어도 좋다.

## 발명의 효과

[0019] 이상과 같이, 본 발명의 양태에 따르면, 염색액 중에 용해된 PVA에 의한 영향을 회피하면서, 생산성의 추가적인 향상을 가능하게 한 편광자의 제조 방법을 제공하는 것이 가능하다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 실시형태에서는, 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법으로서, 열가소성 수지 기재 상에, PVA계 수지 용액을 도포하고, 건조시켜, PVA계 수지층(필름)을 갖는 적층체를 형성한 후, 이 적층체를 원단 필름으로 하여, 각 처리를 실시함으로써, 두께 10  $\mu\text{m}$  이하의 편광자를 제조하는 경우를 예로 들어 설명한다.

[0021] <열가소성 수지 기재>

[0022] 먼저, 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서 이용되는 열가소성 수지 기재에 대해서 설명한다. 열가소성 수지 기재로서는, 종래부터 편광자의 투명 보호 필름으로서 이용되고 있던 것을 이용할 수 있다.

[0023] 열가소성 수지 기재를 구성하는 재료로서는, 예컨대, 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 수분 차단성, 등방성, 연신성 등이 우수한 열가소성 수지가 이용된다. 이러한 열가소성 수지의 구체예로서는, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리술폰 수지, 폴리카보네이트 수지, 나일론이나 방향족 폴리아미드 등의 폴리아미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀 수지, 시클로계 내지 노르보넨 구조를 갖는 환형 폴리올레핀 수지(노르보넨계 수지), (메타)아크릴 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리비닐알코올 수지 및 이들의 혼합물을 예로 들 수 있다. 또한, 열가소성 수지 기재는, PVA계 수지층과의 밀착성을 향상시키기 위해, 표면 처리(예컨대, 코로나 처리 등)가 실시되어 있어도 좋고, 프라이머층(하도층) 등의 박층이 형성되어 있어도 좋다.

[0024] 열가소성 수지는, 고분자가 규칙적으로 배열되는 결정 상태에 있는 것과, 고분자가 규칙적인 배열을 갖지 않거나, 혹은 극히 일부밖에 갖지 않는 무정형 또는 비결정 상태에 있는 것으로 대별할 수 있다. 전자를 결정 상태라고 하며, 후자를 무정형 또는 비결정 상태라고 한다. 이에 대응하여, 결정 상태를 만드는 성질의 열가소성 수지는 결정성 수지라고 불리며, 그러한 성질을 갖지 않는 열가소성 수지는 비결정성 수지라고 불린다.

[0025] 한편, 결정성 수지인지 비결정성 수지인지에 막론하고, 결정 상태가 아닌 수지 또는 결정 상태에 이르지 않는 수지를 어모페스(amorphous) 또는 비정질의 수지라고 한다. 여기서는, 어모페스 또는 비정질의 수지는, 결정 상태를 만들지 않는 성질의 비결정성 수지와 구별하여 이용된다.

[0026] 결정성 수지로서는, 예컨대 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)을 포함하는 올레핀계 수지나, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)를 포함하는 에스테르계 수지가 있다. 결정성 수지의 특징 중 하나는, 일반적으로 가열이나 연신 배향에 의해 고분자가 배열되어 결정화가 진행되는 성질을 갖는 것이다. 수지의 물성은, 결정화의 정도에 따라 여러 가지로 변화한다.

[0027] 한편, 예컨대, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 같은 결정성 수지라도, 가열 처리나 연신 배향에 의해 발생하는 고분자의 배열을 저해함으로써, 결정화의 억제가 가능하다. 결정화가 억제된 이를 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 비결정성 폴리프로필렌, 비결정성 폴리에틸렌테레프탈레이트라고 하며, 이들을 각각 총칭하여 비결정성 올레핀계 수지, 비결정성 에스테르계 수지라고 한다.

[0028] 예컨대 폴리프로필렌(PP)의 경우, 입체 규칙성이 없는 어택틱 구조로 함으로써, 결정화를 억제한 비결정성 폴리프로필렌(PP)을 제작할 수 있다. 또한, 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 경우, 중합 모노머로서, 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디메탄올과 같은 변성기를 공중합하는 것, 즉, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 결정화를 저해하는 분자를 공중합시킴으로써, 결정화를 억제한 비결정성 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 제작할 수 있다.

[0029] 열가소성 수지 기재(연신 전)의 두께는, 적절하게 결정할 수 있지만, 일반적으로는 강도나 취급성 등의 작업성, 박층성 등의 점에서 10  $\mu\text{m}$ ~500  $\mu\text{m}$ 이다. 특히, 20  $\mu\text{m}$ ~300  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 30  $\mu\text{m}$ ~200  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 열가소성 수지 기재의 두께는, 50  $\mu\text{m}$ ~150  $\mu\text{m}$ 인 경우가 특히 적합하다.

[0030] <폴리비닐알코올(PVA)계 수지층(필름)>

[0031] 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 상기 열가소성 수지 기재의 위에, PVA계 수지층(필름)을 포함하는

적층체를 형성한다. PVA계 수지로서는, 가시광 영역에서 투광성을 가지며, 요오드나 3색성 염료 등의 2색성 물질을 분산 흡착하는 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[0032] PVA계 수지로서는, 종래부터 편광자로서 이용되고 있는 PVA계 수지가 적합하게 이용된다. PVA계 수지로서는, PVA 또는 그의 유도체를 들 수 있다. PVA의 유도체로서는, 폴리비닐포르말, 폴리비닐아세탈 등을 들 수 있다. 그 외에도, 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 불포화 카르복실산 및 그의 알킬에스테르, 아크릴아미드 등으로 변성한 것을 들 수 있다.

[0033] PVA의 중합도는, 100~10000이 바람직하고, 1000~10000이 보다 바람직하다. 비누화도는, 80 몰%~100 몰%인 것이 일반적으로 이용된다.

[0034] PVA계 수지 중에는, 가소제, 계면 활성제 등의 첨가제를 함유할 수도 있다. 가소제로서는, 폴리올 및 그의 축합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예컨대, 글리세린, 디글리세린, 트리글리세린, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 등을 들 수 있다. 가소제 등의 사용량은, 특별히 제한되지 않지만, PVA계 수지 100 중량부당 20 중량부 이하로 하는 것이 적합하다.

[0035] <적층체(원단 필름)>

[0036] 원단 필름이 되는 적층체는, 열가소성 수지 기재에, PVA계 수지를 함유하는 수용액을 도포한 후에, 건조하여, PVA계 수지층을 형성함으로써 얻을 수 있다. 또한, 적층체는, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층이 프라이머층을 통해 적층된 구조여도 좋다. 또한, 적층체는, 열가소성 수지 기재와 PVA계 수지층이 직접 적층된 구조, 혹은 기재층과 친수성 고분자층이 일체화한 상태의 적층체여도 좋다.

[0037] 수용액은, 예컨대, PVA계 수지의 분말 또는 분쇄물, 절단물 등을, 적절하게 가열한 물(열수)에 용해함으로써 조제할 수 있다. 수용액의 농도는, 물 100 중량부에 대하여 2 중량부~20 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 중량부~10 중량부이다.

[0038] 수용액의 열가소성 수지 기재 상에의 도포는, 예컨대, 와이어 바 코팅법, 리버스 코팅, 그라비어 코팅 등의 롤 코팅법, 스판 코팅법, 스크린 코팅법, 파운틴 코팅법, 딥핑법, 스프레이법, 다이 코트법, 콤마 코트법, 립 코트법 등을 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

[0039] 열가소성 수지 기재가 프라이머층을 갖는 경우에는, 그 프라이머층에 직접, 수용액을 도포한다. 한편, 열가소성 수지 기재가 프라이머층을 갖지 않는 경우에는, 기재층에 직접, 수용액을 도포한다. 또한, 건조 온도는 50°C~200°C로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60°C~150°C이다. 건조 시간은 5분~30분간으로 하는 것이 바람직하다.

[0040] PVA계 수지층은, 적층체에 실시하는 연신 처리에 있어서의 연신 배율을 고려하여, 염어지는 편광자의 두께가 10  $\mu\text{m}$  이하가 되는 것 같은 두께로 형성한다. 미연신의 PVA계 수지층의 두께는, 3  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5  $\mu\text{m}$ ~15  $\mu\text{m}$ 이다.

[0041] <처리 공정>

[0042] 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 적층체(원단 필름)에 대하여, 염색 처리 및 연신 처리를 적어도 실시한다. 또한, 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 가교 처리를 실시할 수 있다. 염색 처리, 가교 처리 및 연신 처리에는, 각각, 염색용, 가교용 및 연신용의 각 처리용을 이용할 수 있다. 처리용을 이용하는 경우에는, 각 처리에 따른 처리액(수용액 등)이 이용된다.

[0043] <염색 공정>

[0044] 염색 공정에서는, 적층체에 있어서의 PVA계 수지층에 요오드 또는 2색성 염료를 흡착·배향시킴으로써 염색 처리를 행한다. 염색 공정에서는, 연신 처리와 같이 염색 처리를 행할 수 있다.

[0045] 염색 처리는, 적층체를 염색용 내의 염색액에 침지함(염색용)으로써 행해진다. 염색액으로서는, 요오드 용액이 일반적이다. 요오드 용액으로서 이용되는 요오드 수용액은, 요오드 및 용해 조제인 요오드화 화합물에 의해 요오드 이온을 함유시킨 수용액 등이 이용된다.

[0046] 요오드화 화합물로서는, 예컨대, 요오드화칼륨, 요오드화리튬, 요오드화나트륨, 요오드화아연, 요오드화알루미늄, 요오드화납, 요오드화구리, 요오드화바륨, 요오드화칼슘, 요오드화주석, 요오드화티탄 등을 이용할 수 있다. 요오드화 화합물로서는, 요오드화칼륨이 적합하다. 또한, 본 실시형태에서 이용하는 요오드화 화합물은,

다른 공정에서 이용하는 경우에 대해서도, 상기 요오드화 화합물과 동일하다.

[0047] 요오드 용액 중의 요오드 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 0.01 중량부~10 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 중량부~5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 중량부~1.0 중량부이다. 요오드화 화합물 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 0.1 중량부~10 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 중량부~8 중량부이다. 요오드 염색에 있어서, 요오드 용액의 온도는, 20°C~50°C로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25°C~40°C이다. 침지 시간은, 10초~300초간으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20초~240초이다. 또한, 염색 시간은, 지정된 편광도 또는 투과율을 달성할 수 있도록, 임의의 시간으로 침지할 수 있다.

[0048] <연신 공정>

[0049] 연신 공정에서는, 건식 연신 처리와 습윤식 연신 처리 중 어느 것이나 이용할 수 있다. 연신 공정에서는, 적층체에 일축 연신을 실시함으로써 연신 처리를 행한다. 일축 연신은, 적층체의 길이 방향에 대하여 행하는 세로 연신과, 적층체의 폭 방향에 대하여 행하는 가로 연신 중 어느 것이어도 좋다.

[0050] 가로 연신에서는, 폭 방향으로 연신을 행하면서, 길이 방향으로 수축시킬 수 있다. 가로 연신 방식으로서는, 예컨대, 텐터를 통해 일단을 고정한 고정단 일축 연신 방법이나, 일단을 고정하지 않는 자유단 일축 연신 방법 등을 들 수 있다.

[0051] 한편, 세로 연신에서는, 예컨대, 롤간 연신 방법, 압축 연신 방법, 텐터를 이용한 연신 방법 등을 이용할 수 있다. 또한, 연신 처리는, 다단으로 행할 수도 있다. 또한, 연신 처리는, 이축 연신, 경사 연신 등을 실시함으로써 행할 수 있다.

[0052] 건식 연신 처리는, 적층체를 연신할 때의 온도 범위를 넓게 설정할 수 있는 점에서 바람직하다. 건식 연신 처리에서는, 적층체를 50°C~200°C로 가열하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80°C~180°C, 더욱 바람직하게는 100°C~160°C로 가열한 상태로, 연신 처리를 행한다. 연신 공정에서는, 건식 연신 처리를 포함하는 경우, 이 건식 연신 처리를 염색 공정 전에 실시하는 것이 바람직하다.

[0053] 습윤식 연신 처리에서 이용하는 처리액에는, 요오드화 화합물을 함유시킬 수 있다. 처리액에 요오드화 화합물을 함유시키는 경우, 요오드화 화합물 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 0.1 중량부~10 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 중량부~5 중량부이다. 습윤식 연신 방법에 있어서의 처리 온도는, 25°C 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30°C~85°C, 더욱 50°C~70°C이다. 침지 시간은, 10초~800초로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30초~500초이다. 또한, 염색 처리나 가교 처리와 함께, 연신 처리를 실시할 수 있다.

[0054] 연신 공정에서는, 적층체의 원래의 길이에 대하여, 총연신 배율로 4배~8배가 되도록 연신 처리를 행한다. 총연신 배율은, 바람직하게는 5배~7배이다. 또한, 총연신 배율은, 연신 공정 이외의 공정 등에 있어서 연신을 수반하는 경우에는, 이들 공정에 있어서의 연신을 포함한 누적의 연신 배율을 말한다. 총연신 배율은, 다른 공정 등에 있어서의 연신 배율을 고려하여 적절하게 결정된다.

[0055] 총연신 배율이 낮으면, 배향이 부족하여, 높은 광학 특성(편광도)의 편광자를 얻기 어렵다. 한편, 총연신 배율이 너무 높으면, 연신 끊김이 생기기 쉬워진다. 또한, 편광자가 너무 얇아져, 이어지는 공정에서의 가공성이 저하할 우려가 있다.

[0056] 연신 공정에서는, 「일본 특허 제4751481호 공보」에 기재되어 있는 바와 같이, 공중 보조 연신 처리 후에, 습윤식 연신 처리를 실시할 수 있다. 공중 보조 연신 처리에 있어서의 연신 온도는, 60°C~180°C, 더욱 95°C~150°C의 높은 온도로 설정해 두는 것이 바람직하다. 또한, 공중 보조 연신 처리에 있어서의 연신 배율은, 1.3배~4배로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5배~3배로 설정한다. 또한, 공중 보조 연신 처리 후에 실시하는 습윤식 연신 처리에 있어서의 처리 온도는, 50°C~80°C로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60°C~70°C이다. 침지시간은, 5초~120초로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10초~60초이다. 또한, 습윤식 연신 처리에 있어서의 연신 배율은, 총연신 배율을 4배~7배로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5배~6배이다.

[0057] 연신 공정에서는, 공중 보조 연신 처리와 습윤식 연신 처리를 포함하는 경우, 염색 처리 전에 공중 보조 연신 처리를 실시하고, 염색 처리 후에 습윤식 연신 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 경우, 습윤식 연신 처리에 이용하는 처리액은, 가교액을 겹하고 있으며, 습윤식 연신 처리와 함께, 가교 처리를 실시하는 것이

바람직하다.

[0058] <가교 공정>

가교 공정에서는, 가교제로서, 봉소 화합물을 이용하여 가교 처리를 행한다. 가교 처리는, 염색 처리나 연신 처리와 함께 행할 수 있다. 또한, 가교 처리는, 복수회로 나누어 행할 수 있다. 봉소 화합물로서는, 예컨대, 봉산, 봉사 등을 이용할 수 있다. 봉소 화합물은, 수용액 또는 물-유기 용매 혼합 용액의 형태로 일반적으로 이용된다.

[0060] 봉산 수용액을 이용하는 경우, 가교도에 의해 내열성을 부여하기 때문에, 봉산 수용액의 봉산 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 1 중량부~10 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 중량부~7 중량부이다. 봉산 수용액 등에는, 요오드화칼륨 등의 요오드화 화합물을 함유시킬 수 있다. 봉산 수용액에 요오드화 화합물을 함유시키는 경우, 요오드화 화합물 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 0.1 중량부~10 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 중량부~8 중량부이다.

[0061] 가교 처리는, 적층체를 봉산 수용액 등에 침지함으로써 행할 수 있다. 가교 처리에 있어서의 처리 온도는, 25°C 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30°C~85°C, 더욱 30°C~60°C이다. 처리 시간은, 5초~800초로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8초~500초이다.

[0062] <불용화 공정>

[0063] 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 적층체에 염색 처리 또는 가교 처리를 실시하기 전에, 불용화 처리를 실시할 수 있다. 불용화 공정은, PVA계 수지층을 용해시키지 않기 위한 불용화 처리를 실시하는 것을 목적으로 한다.

[0064] 불용화 공정에서는, 적층체에 있어서의 PVA계 수지층을, 예컨대 봉산이나 봉사 등의 봉소 화합물을 함유하는 용액에 침지시킴으로써, 불용화 처리를 행할 수 있다. 용액은, 수용액 또는 물-유기 용매 혼합 용액의 형태로 일반적으로 이용된다.

[0065] 봉산 수용액을 이용하는 경우, 봉산 수용액의 봉산 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 1 중량부~4 중량부로 하는 것이 바람직하다. 불용화 공정에 있어서의 처리 온도는, 25°C 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30°C~85°C, 더욱 30°C~60°C이다. 처리 시간은, 5초~800초간으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8초~500초이다.

[0066] <세정 공정>

[0067] 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 적층체에 염색 처리나 연신 처리를 실시하고, 더욱 가교 처리를 실시할 수 있는데, 이들 처리를 실시한 후에, 세정 처리를 실시할 수 있다.

[0068] 세정 공정에서는, 요오드화칼륨 용액을 이용하여 세정 처리를 행할 수 있다. 요오드화칼륨 용액에 있어서의 요오드화칼륨 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 0.5 중량부~10 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 중량부~8 중량부, 더욱 바람직하게는 1 중량부~6 중량부이다.

[0069] 요오드화칼륨 용액에 의한 세정 처리에 있어서, 그 처리 온도는, 5°C~60°C로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10°C~40°C이다. 침지 시간은, 1초~120초로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3초~90초이다. 요오드화칼륨 용액에 의한 세정 처리의 단계에서는, 건조 처리 전이면 특별히 제한은 없다.

[0070] 또한, 세정 처리로서는, 물 세정 처리를 실시할 수 있다. 물 세정 처리는, 이온 교환수, 중류수 등의 순수에 PVA계 수지를 침지함으로써 행한다. 물 세정 온도는, 5°C~50°C로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10°C~45°C, 더욱 바람직하게는 15°C~40°C이다. 침지 시간은, 5초~300초로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10초~240초이다.

[0071] 세정 공정에서는, 요오드화칼륨 용액에 의한 세정 처리와 물 세정 처리를 조합하여도 좋고, 예컨대, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 프로판올 등의 액체 알코올을 적절하게 배합한 용액을 이용할 수도 있다.

[0072] <건조 공정>

[0073] 또한, 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 전술한 각 처리를 실시한 후에, 최종적으로, 건조 처리를 실시하여, 편광자를 제조한다. 건조 처리에서는, 얻어지는 편광자(필름)에 필요로 되는 수분율에 따라, 최적의 건조 시간 및 건조 온도가 설정된다. 구체적으로, 건조 온도는, 20°C~150°C로 하는 것이 바람직하고, 보다 바

람직하게는  $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 이다. 건조 온도가 너무 낮으면, 건조 시간이 길어져, 효율적인 제조를 할 수 없기 때문에 바람직하지 못하다. 한편, 건조 온도가 너무 높으면, 얻어지는 편광자가 열화하여, 광학 특성 및 색상의 점에서 악화한다. 가열 건조 시간은, 1분~10분으로 하는 것이 바람직하다.

[0074] <수용성 산화 방지제>

본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 전술한 염색 공정 이후의 적어도 하나의 공정에서, 적어도 하나의 수용성 산화 방지제를 함유하는 처리액에 의한 처리를 행하여도 좋다.

[0076] 수용성 산화 방지제를 함유하는 처리액에 의한 처리에서는, 적층체에 대하여 염색 처리 이후에 실시되는 각 처리에 이용되는 각 욕 중 적어도 어느 하나에 수용성 산화 방지제를 함유시킨다. 또는, 수용성 산화 방지제를 함유하는 처리액에 의한 처리를 별도 실시한다. 수용성 산화 방지제를 함유하는 처리액에 의한 처리는, 가교 처리 및/또는 연신 처리와 함께 행하는 것이 바람직하다.

[0077] 또한, 가교 처리나 연신 처리는, 복수의 처리를 동시에 행하는 일괄 처리에 의해 행할 수 있다. 복수의 처리가 동시에 행해지는 일괄 처리로서는, 그 일괄 처리에 이용하는 욕에, 수용성 산화 방지제를 함유시킨다. 또한, 가교 처리와 연신 처리가 별도로 행해지는 다단 처리에서는, 가교 처리와 연신 처리 중 적어도 어느 하나의 처리에 있어서, 수용성 산화 방지제를 함유시킨다.

[0078] 수용성 산화 방지제로서는, 예컨대, 아스코르빈산(비타민 C), 에리소르빈산, 티오황산, 아황산, 클로로겐산, 시트르산, 로즈마린산 및 이들의 염 등을 들 수 있다.

[0079] 염으로서는, 나트륨염, 칼륨염 등의 알칼리 금속염 등을 들 수 있다.

[0080] 이들 중에서도, 아스코르빈산, 에리소르빈산염, 티오황산염, 아황산염을 이용하는 것이 바람직하다. 이들 수용성 산화 방지제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0081] 수용성 산화 방지제의 첨가량은, 염색 공정 이후의 각 처리액이 함유하는 2색성 물질(요오드 또는 2색성 염료)의 오염 농도에 따라 결정된다. 오염된 처리액 중의 2색성 물질에 의한 오염 농도가 높으면, 첨가하는 수용성 산화 방지제의 첨가량도 많아진다.

[0082] 각 처리액에는, 수용성 산화 방지제의 농도가 용매 100 중량부에 대하여 0.005 중량부~1 중량부가 되도록, 수용성 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005 중량부~0.5 중량부이다. 수용성 산화 방지제의 농도가 0.005 중량부 미만인 경우에는, 오염된 처리액 중에서의 수용성 산화 방지제의 비율이 적어져, 얻어지는 편광자의 특성(단체 투과율, 편광도)의 저하를 충분히 억제할 수 없게 된다. 한편, 수용성 산화 방지제의 농도가 1 중량부를 넘는 경우에는, 욕에서의 수용성 산화 방지제의 비율이 많아지기 때문에, 얻어지는 편광자가 탈색되어 투과율이 높아진다. 그에 따라, 염색욕의 요오드 농도를 높게 할 필요성이 염려되지만, 광학 특성에 있어서는, 저하 등의 문제는 없다.

[0083] <편광자>

[0084] 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에 따라 제조되는 편광자는, 열가소성 수지 기재 상에 형성되지만, 상기 열가소성 수지 기재를 이용하지 않고, 미연신의 PVA계 수지층 필름을 원단 필름으로 하여, 전술한 각 처리를 실시함으로써 제조할 수도 있다. 이 경우, 편광자의 두께는, 10  $\mu\text{m}$  이상이어도 좋고, 바람직하게는 5  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ 이다.

[0085] 열가소성 수지 기재는, 후술하는 편광판의 투명 보호 필름으로서, 그대로 이용할 수 있다. 또한, 편광자의 열가소성 수지 기재란 반대측의 면에, 투명 보호 필름을 접합시킬 수 있다. 한편, 열가소성 수지 기재를 이용하고 있지 않은 경우는, 편광자의 양측에 투명 보호 필름을 접합시킬 수 있다. 또한, 열가소성 수지 기재를 편광자로부터 박리한 후에, 그 편광자의 양측에 투명 보호 필름을 접합시킬 수 있다.

[0086] 투명 보호 필름을 구성하는 재료로서는, 예컨대, 투명성, 기계적 강도, 열 안정성, 수분 차단성, 등방성 등이 우수한 열가소성 수지가 이용된다. 이러한 열가소성 수지의 구체예로서는, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르솔폰 수지, 폴리솔폰 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리올레핀 수지, (메타)아크릴 수지, 환형 폴리올레핀 수지(노르보넨계 수지), 폴리아릴레이트 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리비닐알코올 수지 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0087] <가교제를 함유하는 염색액>

- [0088] 상기 염색 공정에서 이용되는 PVA계 수지는 미염색인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에 있어서, 상기 염색 공정에서 이용되는 염색액은, 가교제를 함유한다. 가교제로서는, 예컨대, 봉산, 봉사 등의 봉소 화합물이나, 글리옥살, 글루타르알테히드 등 중에서, 적어도 1종을 이용하여 또는 2종류 이상을 병용하여 이용할 수 있다. 그 중에서도, 봉소 화합물을 이용하는 것이 바람직하고, 봉산을 이용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0089] 상기 염색 공정에서는, 염색액이 미량의 봉산(가교제)을 함유함으로써, 이 봉산이 PVA계 수지층으로부터 염색액 중에 용해된 PVA를 가교(착체화)한다. 이에 의해, 염색액 중에 용해된 PVA와 염색액 중의 요오드 및 봉산이 결합한 겔형의 요오드/PVA/봉산 착체(이하, 착체 화합물이라고 함)가 생성된다.
- [0090] 염색액 중에 용해된 PVA를 가교(착체화)하기 위해, 염색액 중에 있어서의 봉산(가교제)의 농도는, 용매 100 중량부에 대하여 0.01 중량부~0.1 중량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 중량부~0.1 중량부이다. 봉산의 농도가 0.01 중량부 이상이면, 염색액 중에 용해된 PVA를 가교(착체화)할 수 있다. 한편, 봉산의 농도가 0.2 중량부를 초과하면, 적층체(원단 필름)의 표면이나, 적층체(원단 필름)를 반송하는 롤의 표면 등에 봉산이 석출되어, 편광자의 결함 등의 원인이 되는 경우가 있다.
- [0091] 염색액 중의 봉산의 농도를 조정하는 방법으로서는, 염색액 중에 소정량의 봉산을 부가하는 방법이어도 좋다. 또한, 염색 처리의 직전에 봉산을 함유하는 처리욕이 존재하는 경우는, 그 처리욕으로부터 적층체와 함께 반입되는 봉산을 이용할 수 있다.
- [0092] 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 전술한 염색액이 미량의 봉산(가교제)을 함유하고, 이 봉산이 염색액 중에 용해된 PVA를 가교(착체화)함으로써, 종래와 같은 PVA의 부착이나 염색 속도의 저하 등의 문제를 회피할 수 있다. 즉, 염색액 중에 용해된 PVA는, 가교(착체화)됨으로써, PVA계 수지층(원단 필름)에 부착하기 어려워진다. 또한, 염색욕 내에서 원단 필름을 취출할 때의 염색액의 탈액(탈수)성이 향상된다. 이에 의해, 염색 얼룩이 없는 편광자를 얻는 것이 가능하다.
- [0093] 이상과 같이, 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법에서는, 염색액 중에 용해된 PVA에 의한 영향을 회피하면서, 염색액의 생신(교환) 시기도 연장시킬 수 있기 때문에, 편광자의 생산성을 더욱 향상시키는 것이 가능하다.
- [0094] [실시예]
- [0095] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 효과를 보다 분명한 것으로 한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니며, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절하게 변경하여 실시할 수 있다.
- [0096] (실시예 1)
- [0097] 실시예 1에서는, 본 발명을 적용한 편광자의 제조 방법을 이용하여, 열가소성 수지 기재 상에 편광자가 형성된 편광성 적층 필름을 제작하였다.
- [0098] 구체적으로는, 먼저, 열가소성 수지 기재로서, 비정질 폴리에틸렌테레프탈레이트(A-PET) 필름(미츠비시카가쿠 가부시키가이샤 제조, 상품명 「노바클리어(등록 상표)」, 두께: 200  $\mu\text{m}$ )을 준비하였다.
- [0099] 다음에, 이 열가소성 수지 기재의 편면에, 코로나 처리(처리 조건: 90  $\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ )를 실시하고, 이 코로나 처리가 실시된 면에, 중합도 4000, 비누화도 99.0 몰% 이상의 PVA의 수용액을 65°C에서 도포한 후, 건조시켰다. 이에 의해, 원단 필름으로서, 열가소성 수지 기재의 편면에, 두께 8.3  $\mu\text{m}$ 의 PVA계 수지층이 형성된 적층체를 얻었다.
- [0100] 다음에, 얻어진 원단 필름을, 90°C의 오븐 내에서 1.8배로 일축 연신하였다(연신 처리).
- [0101] 다음에, 연신 후의 원단 필름을, 액온 30°C의 불용화욕(물 100 중량부에 대하여, 봉산 3 중량부를 용해시킨 봉산 수용액)에 30초간 침지하였다(불용화 처리).
- [0102] 다음에, 편광자의 투과율이 약 42.0%가 되도록, 요오드 농도, 침지 시간을 조정하면서, 염색욕에 원단 필름을 침지하였다(염색 처리).
- [0103] 실시예 1에서는, 물 100 중량부에 대하여, 요오드 0.18 중량부, 요오드화칼륨 1.26 중량부, 봉산 0.02 중량부를 용해시킨 염색액을 조제하였다. 그리고, 이 염색액의 액온을 30°C로 하여, 원단 필름을 13초간 침지하였다.
- [0104] 다음에, 액온 40°C의 가교욕(물 100 중량부에 대하여, 요오드화칼륨 3 중량부, 봉산 3 중량부를 용해시킨 봉산 수용액)에, 원단 필름을 30초간 침지하였다(가교 처리).

- [0105] 다음에, 원단 필름을, 액온 70°C의 봉산 수용액(물 100 중량부에 대하여, 봉산 4 중량부, 요오드화칼륨 5 중량부를 용해시킨 수용액)에 침지하면서, 세로 방향(길이 방향)으로 일축 연신을 행하였다(액 중 세로 연신). 이때, 적층체의 최대 연신 배율은, 5.94배였다.
- [0106] 다음에, 원단 필름을 액온 30°C의 세정액(물 100 중량부에 대하여, 요오드화칼륨 4 중량부를 용해시킨 수용액)에 5초간 침지한 후, 60°C의 온풍으로 건조하였다(세정 처리 및 건조 처리).
- [0107] 이상의 공정을 거침으로써, 열가소성 수지 기재 상에, 두께  $4.5 \mu\text{m}$ 의 편광자가 형성된 편광성 적층 필름을 제작하였다.
- [0108] (실시예 2)
- [0109] 실시예 2에서는, 봉산을 0.05 중량부로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 염색액을 조제하였다. 그리고, 이 염색액을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 편광자를 제작하였다.
- [0110] (실시예 3)
- [0111] 실시예 3에서는, 봉산을 0.1 중량부로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 염색액을 조제하였다. 그리고, 이 염색액을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 편광자를 제작하였다.
- [0112] (실시예 4)
- [0113] 실시예 4에서는, 봉산을 0.2 중량부로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 염색액을 조제하였다. 그리고, 이 염색액을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 편광자를 제작하였다.
- [0114] (실시예 5)
- [0115] 실시예 5에서는, 봉산을 0.01 중량부로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 염색액을 조제하였다. 그리고, 이 염색액을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 염색 처리까지를 행하였다.
- [0116] (비교예 1)
- [0117] 비교예 1에서는, 봉산을 함유하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 염색액을 조제하였다.
- [0118] 그리고, 이 염색액을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 편광자를 제작하였다.
- [0119] 그리고, 이들 실시예 1~5 및 비교예 1에 따라 제작된 각 편광자에 대해서, 「염색 얼룩」의 발생의 유무를 육안에 의해 관찰하였다. 또한, 염색액 내로부터 원단 필름을 취출할 때의 염색액의 「탈액성」을 평가하였다. 이 중, 매우 양호를 「◎」로 하고, 양호를 「○」로 하며, 나쁜 것을 「×」로 하였다. 또한, 염색 처리 시에 장치 등에 부착된 「봉산에 의한 오염」의 유무를 육안에 의해 관찰하였다. 이들을 정리한 것을 하기 표 1에 나타낸다.

### 표 1

	봉산의 함유량 (중량부)	탈액성	염색 얼룩	봉산에 의한 오염
실시예 1	0.02	○	무	무
실시예 2	0.05	○	무	무
실시예 3	0.10	◎	무	무
실시예 4	0.20	◎	무	유
실시예 5	0.01	○	무	무
비교예 1	0.00	×	유	무

- [0121] 표 1에 나타내는 바와 같이, 염색액에 봉산을 함유하지 않은 비교예 1에서는, 염색액에 봉산을 함유한 실시예 1~5에 비해서, 탈액성이 나쁘며, 염색 얼룩이 발생하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0122] 한편, 실시예 4에서는, 실시예 1~3, 5에 비해서, 염색액에 함유된 봉산의 양이 과잉이며, 봉산의 석출에 의한 오염이 관찰되었다.
- [0123] 이에 대하여, 실시예 1~3, 5에서는, 탈액성이 양호하며, 염색 얼룩이 없고, 봉산에 의한 오염도 관찰되지 않았다.