(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월26일
(11) 등록번호 10-2025965
(24) 등록일자 2019년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 299/06 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2019.01)
(52) CPC특허분류
C08F 299/065 (2013.01)
B32B 27/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0049537
(22) 출원일자 2015년04월08일
심사청구일자 2018년04월26일
(65) 공개번호 10-2015-0116802
(43) 공개일자 2015년10월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-079785 2014년04월08일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009001596 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼
일본국 도쿄도 츄오구 교바시 2쵸메 1반 3고
(72) 발명자
무라타 치카라
일본국 시즈오카켄 시즈오카시 스루가쿠 모치무네토모에쵸 3반 1고 가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼 내
스즈키 마사야스
일본국 시즈오카켄 시즈오카시 스루가쿠 모치무네토모에쵸 3반 1고 가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **보호 필름, 필름 적층체 및 편광판**

(57) 요 약

[과제]

박층 상태에서 투습도가 낮으며 자립성이 있는 보호 필름을 제공한다.

[해결 수단]

본 발명에 관한 보호 필름은 2 관능성의 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 갖는 반복 단위에 의해 형성되어 있으며, 상기 반복 단위는 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 갖는 것이고, 박층이어도 저투습도이기 때문에 상기 보호 필름을 첩합한 편광 필름은 고온고습 환경하에서도 편광 필름이 흡습하기 어려우며, 편광 필름의 신축이 억제된다.

(52) CPC특허분류
C08F 290/067 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
G02B 5/305 (2013.01)
G02F 1/1335 (2019.01)

(72) 발명자
구와바라 마사오미
일본국 시즈오카켄 시즈오카시 스루가쿠 모치무네 토모에쵸 3반 1고 가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼 내
고토 마코토
일본국 시즈오카켄 시즈오카시 스루가쿠 모치무네 토모에쵸 3반 1고 가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼 내
무라타 마코토
일본국 시즈오카켄 시즈오카시 스루가쿠 모치무네 토모에쵸 3반 1고 가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼 내

(56) 선행기술조사문헌
KR1020110033048 A
WO2014045782 A1
JP2001192551 A
JP2009173863 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장
JP-P-2014-095347 2014년05월02일 일본(JP)
JP-P-2014-124302 2014년06월17일 일본(JP)
JP-P-2014-152319 2014년07월25일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2 관능성의 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 가지는 반복 단위를 포함하는 블록 A; 및

1 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2 관능성의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조를 포함하는 블록 B

를 함유하는 공중합체에 의해 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 보호 필름.

청구항 2

복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2관능성의 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 가지는 반복 단위에 의해 구성된 고분자쇄를 포함하고,

적어도, 상기 고분자쇄의 중간 또는 상기 고분자쇄의 말단에 티오에테르 결합을 가지는 구조가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 보호 필름.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

적어도, 상기 공중합체의 중간 또는 상기 공중합체의 말단에 티오에테르 결합을 가지는 구조가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 보호 필름.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반복 단위는,

포화 환상 지방족기 R^1을 포함하는 하기 구조 A, 및,

포화 환상 지방족기 R^3를 포함하는 하기 구조 C를 포함하는 것을 특징으로 하는 보호 필름.

－ＣＯ－ＮＨ－R^1－ＮＨ－ＣＯ－…(구조 A)

－Ｏ－R^3－Ｏ－…(구조 C)

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 반복 단위는,

포화 지방족쇄 R^2를 포함하는 하기 구조 B를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 보호 필름.

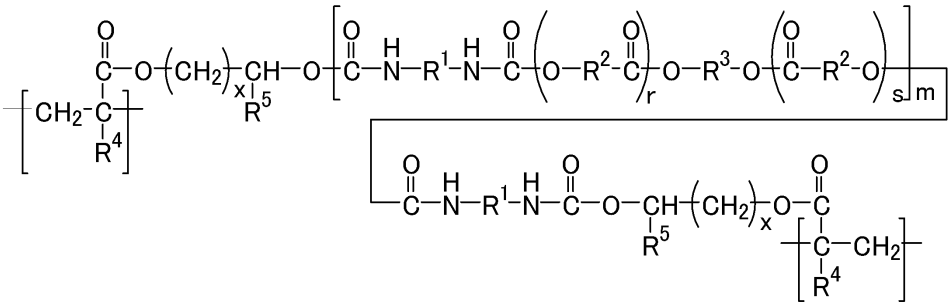
－Ｏ－R^2－ＣＯ－…(구조 B)

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 반복 단위가, 하기 일반식(1)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[화학식 1]



・・・일반식(１)

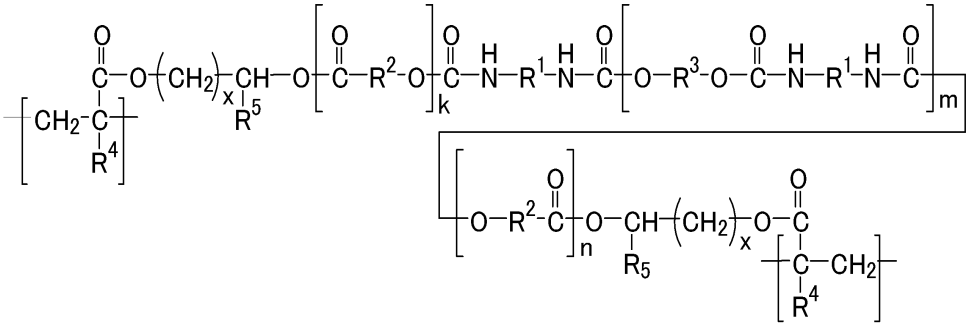
(일반식(1) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 반복 단위가, 하기 일반식(2)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[화학식 2]



・・・일반식(２)

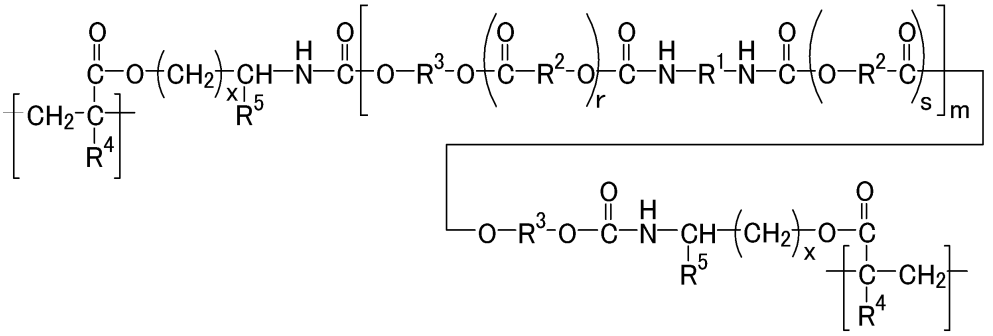
(일반식(2) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 반복 단위가, 하기 일반식(3)으로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[화학식 3]



・・・ 일반식(３)

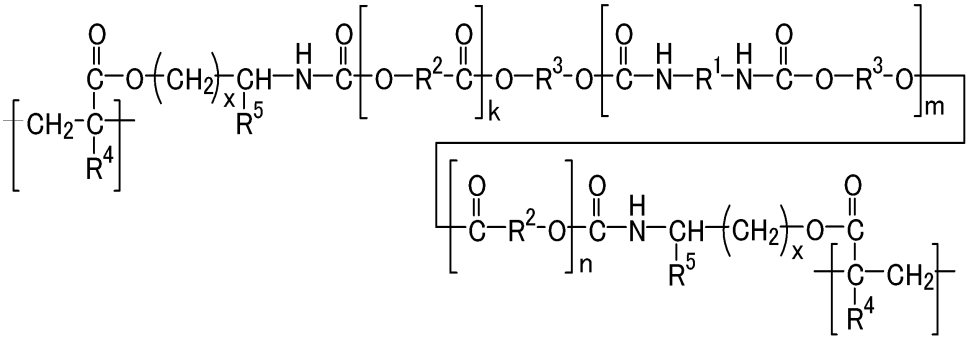
(일반식(3) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 반복 단위가, 하기 일반식(4)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[화학식 4]



・・・ 일반식(４)

(일반식(4) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

청구항 10

청구항 4에 있어서,

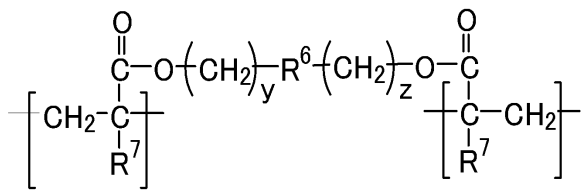
상기 R^1이 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이며, R^3가 디메틸렌트리시클로데칸환인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 블록 B가, 하기 일반식(5)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[화학식 5]



・・・ 일반식(５)

(일반식(5) 중, R^6는 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^7은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, y 및 z는 0~2의 정수이다)

청구항 12

청구항 11에 있어서,

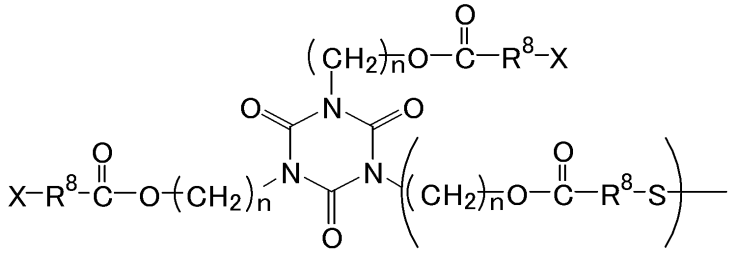
상기 R^6가, 트리시클로데칸환인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

청구항 13

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

상기 티오에테르 결합을 가지는 구조가, 하기 일반식(6)으로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[화학식 6]



・・・ 일반식(６)

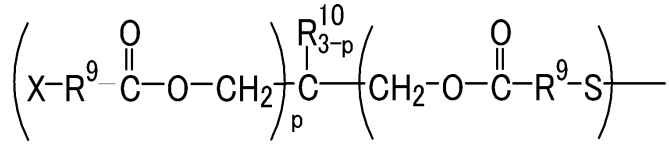
(일반식(6) 중, R^8은 수소 원자가 메틸기에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄를 나타내고, X는 각각 독립하여 -S- 또는 -S-H를 나타내며, n은 1~4의 정수를 나타낸다)

청구항 14

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

상기 티오에테르 결합을 가지는 구조가, 하기 일반식(7)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[화학식 7]



・・・ 일반식(７)

(일반식(7) 중, R^9은 수소 원자가 알킬기에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄를 나타내고, X는 각각 독립하여 -S- 또는 -S-H를 나타내며, R^{10}은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타

낸다)

청구항 15

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

투습도가 150g/(m^2·24시간) 이하이면서,

또한, 인장 탄성률이 1500MPa 이상, 또는 인장 강도가 25MPa 이상인 것을 특징으로 하는 보호 필름.

청구항 16

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 보호 필름의 적어도 한 면에,

(1) 상기 보호 필름을 지지하는 필름 기재,

(2) 내찰상성(耐擦傷性)을 가지는 하드 코트층,

(3) 빛을 산란시키는 방현(防眩)층 및,

(4) 상기 보호 필름 상에 구비된 고굴절률층과, 상기 고굴절률층에 구비된 저굴절률층으로 구성된 반사 방지층 중 어느 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 필름 적층체.

청구항 17

편광 필름의 적어도 한 면에, 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 보호 필름을 구비하는 것을 특징으로 하는 편광판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 보호 필름, 필름 적층체 및 편광판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, TV나 모바일 기기에 이용되는 액정 디스플레이는, 점점 박형화되고 있어 이들 디스플레이에 이용되는 구성부품, 특히 편광판도 극도로 얇음을 목표로 하여 기술개발이 진행되고 있다. 편광판은, 일반적으로는, 요오드를 흡착시켜 1축 연신한 폴리비닐알코올계 필름으로 이루어지는 편광 필름의 양면에, 트리아세틸셀룰로오스(이하, TAC로 칭한다) 등의 광학 필름을 보호 필름으로서 접착제에 의해 첩합한 구성으로 되어 있다. TAC 필름을 편광 필름에 첩합하기 위해서는 친수성의 접착제가 이용된다.

[0003] 이러한 종래형의 편광판은, 보호 필름으로서의 TAC 필름의 투습도가 높다는 점이나, 흡습탈습에 의한 신축이 크다는 점에 기인하여, 편광판을 고습 환경, 특히 고온고습 환경하에 장기간 방치하면, 편광판으로서의 광학 기능이 손상되거나 편광판의 컬, 휨에 의한 물리적인 트러블이 발생하거나 하는 문제가 있었다.

[0004] 이러한 점들을 개선하기 위해, 투습도가 낮은 아크릴계 필름, 또는 폴리에스테르계 필름이 이용되는 사례가 증가하고 있다. 또한, 보호 필름을 편광 필름에 접착하는 방법으로서 에너지선 경화형 조성물을 접착제로서 이용하는 방법도 채용되게 되었다. 그러나, 보호 필름을 편광 필름에 접착하는 방법으로는, 작업시의 취급성이나 내구성의 관점에서, 보호 필름을 박층화(예를 들면, 40㎛ 이하)하는 것이 곤란하여, 큰 과제가 되고 있다.

[0005] 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 특허문헌 1에서는, 기재 필름상 또는 이형층을 형성한 기재 필름상에 미경화의 전리 방사선 경화 수지(에너지선 경화 수지)를 도포하고, 이 도포면에 편광 필름을 첩합한 후, 상기 경화 수지를 경화하여 기재 필름을 박리함으로써, 편광 필름에 보호막을 형성하는 방법이 제안되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는, 양면에 이형층을 형성한 기재 필름에, 기능층 및 접착층을 형성하고, 편광 필름과 접착하게 함으로써 박막화를 달성하는 기술이 개시되어 있다. 아울러, 특허문헌 3에는, 편광 필름에 직접 에너지선 경화 수지를 도포, 경화함으로써, 40㎛ 이하의 막 두께로 편광 필름을 보호하는 보호막을 형성하는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특개 2006-163082호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특개 2012-27260호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특개 2014-010311호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 보호 필름이 박막이 될수록 수분이 투과하기 쉬워지기 때문에 투습도가 높아지는 경향이 있어, 보호 필름에 첩합된 편광판은 흡습탈습하기 쉬워진다. 또한, 자립성이 없는, 즉, 보호막 자체로 형상을 유지할 수 없는 보호막을 사용한 경우, 흡습탈습에 기인하는 편광 필름의 신축을 억제할 수 없다. 그 결과, 편광 필름에 크랙이 발생, 또는, 편광 필름과 보호막이 박리하여 편광판의 기능이 발휘되지 않는다는 문제가 있다.

[0009] 이러한 문제에 대해, 상술의 어떤 특허문헌에 있어서도, 보호막 및 보호막을 형성하는 접착성이 있는 에너지선 경화막 모두에, 투습도에 관한 상세한 설명은 없고, 또한, 자립성이 있는 독립적인 보호막을 형성한다고 하는 기술도 없어, 상기 문제가 해결되고 있다고는 말할 수 없다.

[0010] 상기 문제점을 감안하여, 본 발명의 과제는, 박층의 상태에서 투습도가 낮으며, 자립성이 있는 보호 필름을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제에 대해, 본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 종래, 보호 필름 재료로서 거의 착안되고 있지 않았던 우레탄(메타)아크릴레이트 모노머에 착안하여, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 우레탄(메타)아크릴레이트 모노머로부터 얻어진 보호 필름은, 박층의 상태에서 투습도가 낮고, 자립성을 가지는 것을 알아내었다.

[0012] 본 발명에는 이하의 형태가 포함된다.

[0013] <1> 2 관능성의 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 가지는 반복 단위에 의해 형성되어 있으며,

[0014] 상기 반복 단위는, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 것을 특징으로 하는 보호 필름.

[0015] <2> 블록 A인 상기 반복 단위와,

[0016] 1 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2 관능성의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조를 포함해서 이루어지는 블록 B를 함유한 공중합체에 의해 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 <1>에 기재된 보호 필름.

[0017] <3> 복수의 상기 반복 단위에 의해 구성된 고분자쇄를 포함하고,

[0018] 적어도, 상기 고분자쇄의 중간 또는 상기 고분자쇄의 말단에 티오에테르 결합을 가지는 구조가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 <1> 또는 <2>에 기재된 보호 필름.

[0019] <4> 상기 반복 단위는,

[0020] 포화 환상 지방족기 R^1을 포함하는 하기 구조 A, 및,

[0021] 포화 환상 지방족기 R^3를 포함하는 하기 구조 C를 포함하는 것을 특징으로 하는 <1>~<3>의 어느 한 항에 기재된 보호 필름.

[0022] $-CO-NH-R^1-NH-CO-\cdots$(구조 A)

[0023] $-O-R^3-O-\cdots$(구조 C)

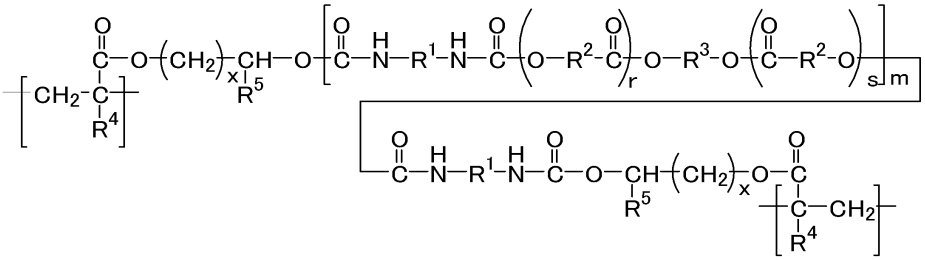
[0024] <5> 상기 반복 단위는,

[0025] 포화 지방족쇄 R^2를 포함하는 하기 구조 B를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 <4>에 기재된 보호 필름.

[0026] －O－R^2－CO－…(구조 B)

[0027] <6> 상기 반복 단위가, 하기 일반식(1)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 <5>에 기재된 보호 필름.

[0028] [화학식 1]



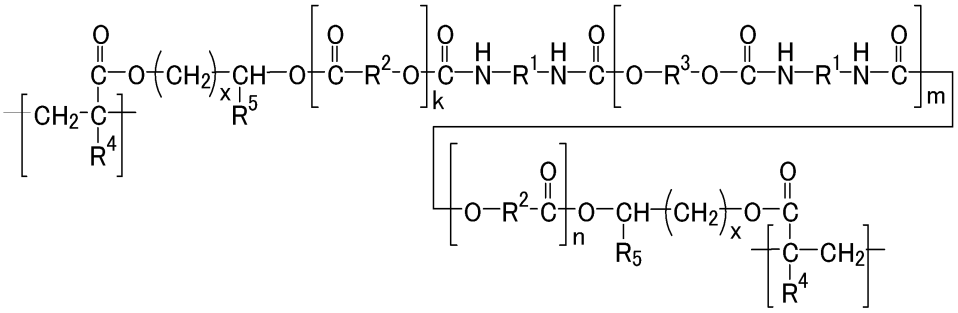
・・・일반식(１)

[0029]

[0030] (일반식(1) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0031] <7> 상기 반복 단위가, 하기 일반식(2)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 <4>에 기재된 보호 필름.

[0032] [화학식 2]



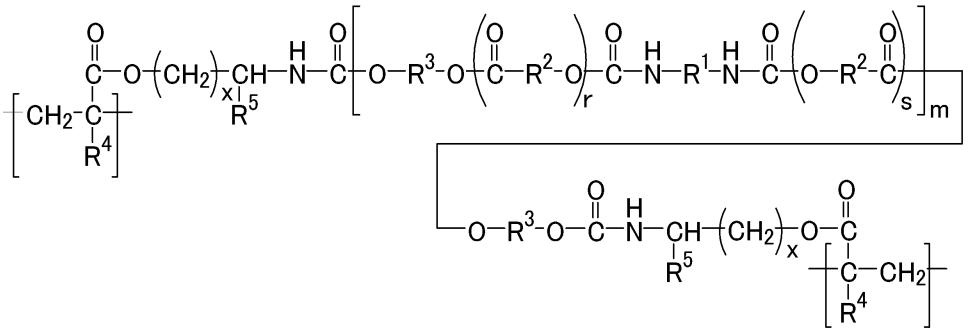
・・・일반식(２)

[0033]

[0034] (일반식(2) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0035] <8> 상기 반복 단위가, 하기 일반식(3)으로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 <5>에 기재된 보호 필름.

[0036] [화학식 3]



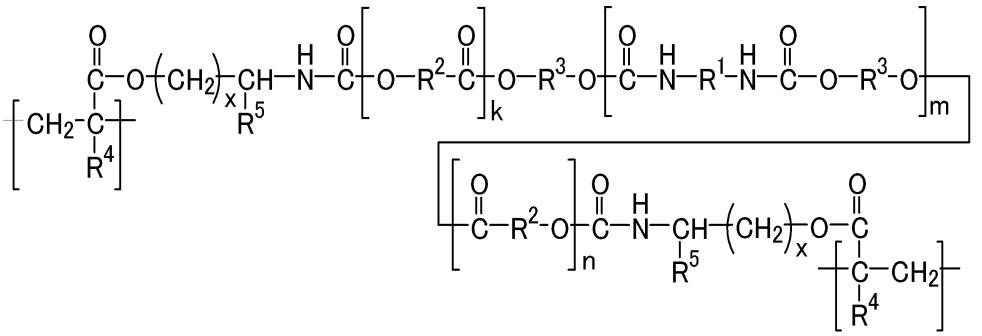
・・・ 일반식(３)

[0037]

[0038] (일반식(3) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0039] <9> 상기 반복 단위가, 하기 일반식(4)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 <4>에 기재된 보호 필름.

[0040] [화학식 4]



・・・ 일반식(４)

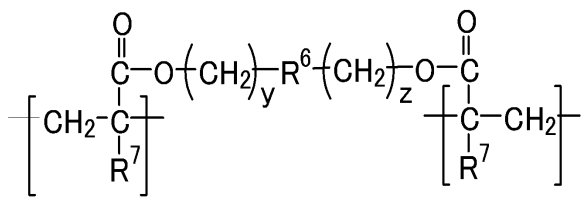
[0041]

[0042] (일반식(4) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0043] <10> 상기 R^1이 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이며, R^3가 디메틸렌트리시클로데칸환인 것을 특징으로 하는 <4>~<9> 중 어느 한 항에 기재된 보호 필름.

[0044] <11> 상기 블록 B가, 하기 일반식(5)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 <2>에 기재된 보호 필름.

[0045] [화학식 5]



・・・ 일반식(５)

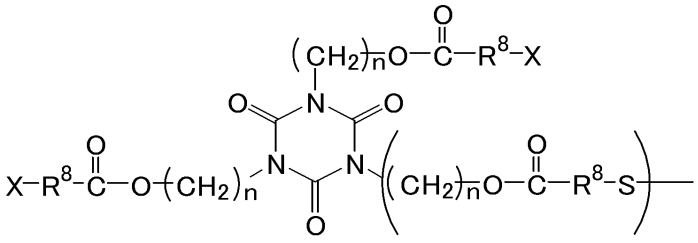
[0046]

[0047] (일반식(5) 중, R^6는 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^7은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, y 및 z는 0~2의 정수이다)

[0048] <12> 상기 R^6가, 트리시클로데칸환인 것을 특징으로 하는 <11>에 기재된 보호 필름.

[0049] <13> 상기 티오에테르 결합을 가지는 구조가, 하기 일반식(6)으로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 <3>에 기재된 보호 필름.

[0050] [화학식 6]



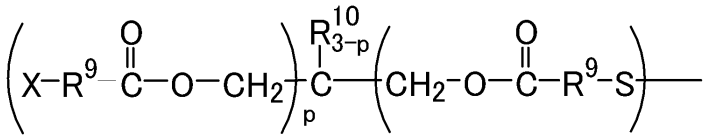
・・・일반식(６)

[0051]

[0052] (일반식(6) 중, R^8은 수소 원자가 메틸기에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄를 나타내고, X는 각각 독립하여 -S- 또는 -S-H를 나타내며, n은 1~4의 정수를 나타낸다)

[0053] <14> 상기 티오에테르 결합을 가지는 구조가, 하기 일반식(7)로 나타내는 구조인 것을 특징으로 하는 <3>에 기재된 보호 필름.

[0054] [화학식 7]



・・・ 일반식(７)

[0055]

[0056] (일반식(7) 중, R^9은 수소 원자가 알킬기에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄를 나타내고, X는 각각 독립하여 -S- 또는 -S-H를 나타내며, R^{10}은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다)

[0057] <15> 투습도가 150g/(m^2・24시간) 이하이면서,

[0058] 또한, 인장 탄성률이 1500MPa 이상, 또는 인장 강도가 25MPa 이상인 것을 특징으로 하는 <1>~<14> 중 어느 한 항에 기재된 보호 필름.

[0059] <16> 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 기재된 보호 필름의 적어도 한 면에,

[0060] (1) 상기 보호 필름을 지지하는 필름 기재,

[0061] (2) 내찰상성(耐擦傷性)을 가지는 하드 코트층,

[0062] (3) 빛을 산란시키는 방현(防眩)층 및,

[0063] (4) 상기 보호 필름 상에 구비된 고굴절률층과, 상기 고굴절률층에 구비된 저굴절률층으로 구성된 반사 방지층 중 어느 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 필름 적층체.

[0064] <17> 편광 필름의 적어도 한 면에, <1>~<15> 중 어느 한 항에 기재된 보호 필름을 구비하는 것을 특징으로 하는 편광판.

발명의 효과

[0065] 본 발명에 따른 보호 필름은, 박층이어도 저투습도이기 때문에, 상기 보호 필름을 첩합한 편광 필름은, 고온고습 환경 하에서도, 편광 필름이 흡습하기 어렵고, 편광 필름의 신축이 억제된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 이하, 본 발명에 따른 보호 필름, 필름 적층체 및 편광판에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 설명으로 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0067] 《보호 필름》

[0068] 본 발명에 따른 보호 필름은, 모노머인 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 가지는 반복 단위에 의해 형성되어 있으며, 상기 반복 단위는, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 것이다. 즉, 상기 보호 필름에 있어서, 고분자를 형성하는 매트릭스는, 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 가지는 반복 단위에 의해서 형성되어 있다.

[0069] 본 발명에 따른 보호 필름은, 적어도 상기 반복 단위에 의해 구성되어 있으며, 구성의 기본 태양을 크게 나누면, (1) 상기 반복 단위를 주로 하는 태양, (2) 상기 반복 단위를 블록 A로 하고, 다른 블록 B와의 공중합체를 주로 하는 태양, (3) 상기 반복 단위를 주로 하는 고분자쇄에, 또는, 상기 블록 A와 블록 B의 공중합체에 티오에테르 결합을 갖는 구조(이하, 적절히 「티오에테르 구조」라고 약칭)를 포함하는 태양이 있다. 우선, 기본적인 (1)의 구성을 설명하고, (2), (3)의 순서로 설명한다.

[0070] 본 발명에 따른 보호 필름은, 2 관능성의 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 갖는 반복 단위에 의해서 형성되어 있으며, 상기 반복 단위는, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 것이다. 즉, 상기 보호 필름에 있어서, 고분자를 형성하는 매트릭스는, 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조를 가지는 반복 단위에 의해서 형성되어 있다.

[0071] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트 유래의 구조란, 우레탄(메타)아크릴레이트 단량체 단위, 즉, 모노머인 우레탄(메타)아크릴레이트에 있어서의, (메타)아크릴레이트기의 2중 결합이 개열(開裂)한 구조를 의미하며, (메타)아크릴레이트기의 2중 결합이 개열한 부위를 양 말단에 가지고 있기 때문에, 2 관능성이다.

[0072] 상기 반복 단위는 우레탄 결합(-NH-CO-O-)을 가지고 있다. 상기 우레탄 결합의 수는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 1~8이다. 상기 우레탄 결합은 극성기이며, 각 반복 단위 중의 우레탄 결합끼리가 분자간력에 의해서 근접한다. 한편, 포화 환상 지방족기는 비극성인 환상 구조이며, 분자량이 높다. 이 우레탄 결합끼리의 분자간 상호작용에 대해 포화 환상 지방족기의 높은 분자량이 기여함으로써, 상기 분자간력은 높은 응집력을 발생시키게 되는 것으로 생각할 수 있다. 그 결과, 상기 반복 단위에 의해서 구성된 보호 필름은, 자립성이 있고, 또한, 박층의 상태에서 저투습성도 구비하게 된다.

[0073] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트 단량체 단위는, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지고 있다. 포화 환상 지방족기로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 분자량에 기인하는 응집력을 높이는 관점에서, 5원환 이상의 포화 환상 지방족기인 것이 바람직하다. 원환수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 보호 필름의 원료가 되는 모노머를 합성하기 용이하다는 점에서, 예를 들면, 15원환 이하이며, 바람직하게는 10원환 이하이다. 상기 원환수란, 포화 환상 지방족기가 복수의 환상 구조를 가지는 경우, 최대의 환상 구조의 원환수를 나타내는 것으로, 포화 환상 지방족기가, 비시클로환, 또는 트리시클로환을 가지는 경우, 교두 탄소를 묶는 다리의 탄소를 제외한 환상 구조의 원환수를 의미한다. 예를 들면, 트리시클로데칸환의 경우, 원환수는 9이다.

[0074] 포화 환상 지방족기의 환상 구조의 주쇄는, 탄소 원자만에 의해 형성되어 있어도 되며, 탄소 원자에 더해, 산소 원자 및/또는 질소 원자에 의해 형성되어 있어도 된다. 또한, 상기 환상 구조의 탄소 원자에는, 탄소수 1~10의 직쇄 및/또는 분기쇄 구조가 부가하고 있어도 된다.

[0075] 상기 포화 환상 지방족기의 일례로서는, 3,5,5-트리메틸시클로헥산환, 트리시클로데칸환, 아다만탄환 등을 들 수 있다. 상기 포화 환상 지방족기는, 포화 지방족쇄를 통해서 우레탄 결합기와 결합하고 있어도 되고, 포화 지방족쇄의 탄소수를 변경함으로써, 반복 단위의 강성을 적합하게 조정할 수 있다. 포화 지방족쇄로서는, 직쇄 구조 및 분기쇄 구조가 있으며, 직쇄 구조의 일례로서는, $-(CH_2)_n-$(n은 1~10의 정수이다)를 들 수 있고, 반복 단위의 굴곡성을 저하시켜 강성을 높이는 관점에서, 특히, $-(CH_2)-$ 또는 $-(CH_2)_2-$인 것이 바람직하다. 한편, 분기쇄 구조로서는, 상기 직쇄 구조 중 적어도 1개의 탄소상의 수소가, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등에 의해서 치환된 구조가 예시된다.

[0076] 상술한 3,5,5-트리메틸시클로헥산환이, 메틸렌쇄를 통해서 2개의 우레탄 결합과 결합하고 있는 경우, 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이 각 우레탄 결합과 결합하고 있게 되고, 트리시클로데칸환이 메틸렌쇄를 통해서 2개의 우레탄 결합과 결합하고 있는 경우, 디메틸렌트리시클로데칸환이 각 우레탄 결합과 결합하고 있게 된다.

[0077] 상기 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환 및 디메틸렌트리시클로데칸환은 바람직한 환 구조이며, 상기 환 구조를 고분자쇄에 포함하는 보호 필름에 있어서, 저투습성 및 자립성이 매우 적합하게 발현된다.

[0078] 반복 단위의 주쇄에는, 포화 환상 지방족기 이외에, 탄소수 5~10의 포화 지방족쇄가 포함되는 것이 바람직하다. 포화 지방족쇄의 탄소수가 5 이상인 것으로 함으로써, 쇄 길이가 길고, 굴곡성을 가지는 포화 지방족쇄에 의해서 반복 단위에 유연성이 부여되어 보호 필름의 취성(脆性)이 저감된다. 한편, 탄소수가 10 이하인 것으로 함으로써, 보호 필름에서의 투습도의 증가를 억제할 수 있다. 포화 지방족쇄는 직쇄 구조여도 되고, 분기쇄 구조여도 된다. 상기 포화 지방족쇄는, 예를 들면, 우레탄 결합 또는 에스테르 결합을 통한 구조로서 반복 단위의 일부를 구성하고 있다.

[0079] 상기 직쇄 구조의 일례로서는, $-(CH_2)_{n1}-$(n1은 5~10의 정수)를 들 수 있으며, 특히, $-(CH_2)_5-$인 것이 바람직하다. 한편, 분기쇄 구조로서는, 상기 직쇄 구조 중 적어도 1개의 탄소상의 수소가, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등에 의해서 치환된 구조가 예시된다.

[0080] 상기 반복 단위의 일례로서 포화 환상 지방족기 R^1을 포함하는 하기 구조 A, 및 포화 환상 지방족기 R^3를 포함하는 하기 구조 C를 포함하는 구조를 예시할 수 있다.

[0081] －ＣＯ－ＮＨ－R^1－ＮＨ－ＣＯ－…(구조 A)

[0082] －Ｏ－R^3－Ｏ－…(구조 C)

[0083] 상기 반복 단위는, 예를 들면, R^1을 포함하는 디이소시아네이트, R^3를 포함하는 디올 및 (메타)아크릴레이트를 이용해 얻은 우레탄(메타)아크릴레이트로부터 얻을 수 있어 용이하게 제조 가능하다. 일례로서, 상기 구조 A, 및 구조 C의 비율은, m+1:m 또는 m:m+1로 할 수 있으며, 상기 m은 1~4의 정수를 나타낸다.

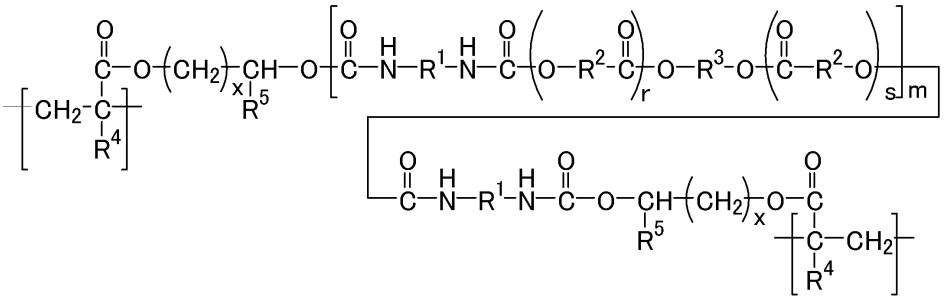
[0084] 또한, 상기 반복 단위는, 하기 포화 지방족쇄 R^2를 포함하는 하기 구조 B를 더 포함하고 있어도 된다.

[0085] －Ｏ－R^2－ＣＯ－…(구조 B)

[0086] 상기 반복 단위는, 예를 들면, R^1을 포함하는 디이소시아네이트, R^2를 포함하는 에스테르(임의로 사용된다), R^3를 포함하는 디올에 더하여, (메타)아크릴레이트 또는 (메타)아크릴기를 가지는 이소시아네이트를 이용해 얻을 수 있으며, 용이하게 제조 가능하다. 일례로서 상기 구조 A, 구조 B 및 구조 C의 비율은, m+1:m(r+s):m, m+1:k+n:m, m:m(r+s):m+1, m:k+n:m+1로 할 수 있다. 상기 m은 1~4의 정수를 나타내고, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내며, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타낸다.

[0087] 상술한 포화 환상 지방족기 및 포화 지방족쇄를 가지는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타낸다. 일반식(1)에 나타내는 바와 같이, (메타)아크릴레이트 유래의 구조란, (메타)아크릴레이트 구조 $H_2C=CH-CO_2-$(또는, $H_2C=C(CH_3)-CO_2-$)의 탄소-탄소 2중 결합이 개열하여 단결합이 된 구조이다.

[0088] [화학식 8]



・・・일반식(１)

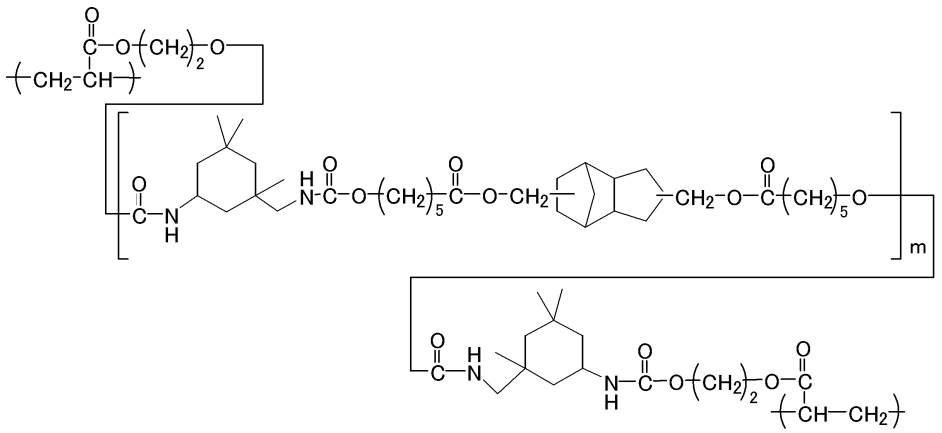
[0089]

[0090] (일반식(1) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0091] 상기 일반식(1) 중의 m이 1~4의 정수인 것으로 함으로써, 보호 필름의 투습도를 보다 저감할 수 있으며 또한, 인장 탄성률 및 인장 강도를 보다 높일 수 있다. m은 1 또는 2인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1이다. 후술하는 일반식(2), (3) 및 (4)에 있어서도 마찬가지이다.

[0092] 상기 일반식(1)에 있어서, R^1이, 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이며, R^2가 $-(CH_2)_5-$이고, R^3가 디메틸렌트리시클로데칸환이며, R^4 및 R^5가 수소 원자이고, r 및 s가 1이며, x가 1인 바람직한 구조를 이하에 나타낸다.

[0093] [화학식 9]

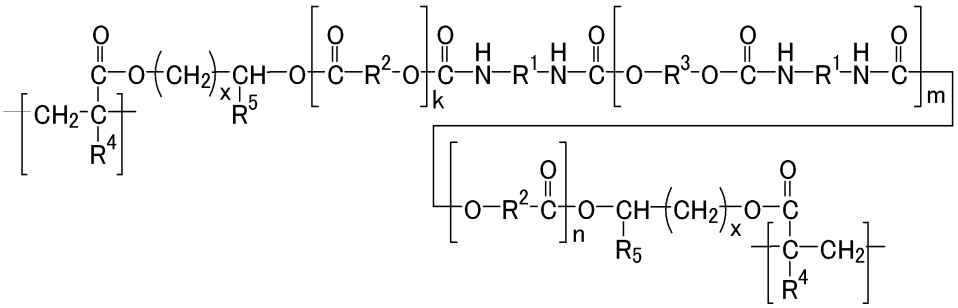


・・・일반식(１ａ)

[0094]

[0095] 반복 단위의 다른 구체예를 이하에 나타낸다.

[0096] [화학식 10]



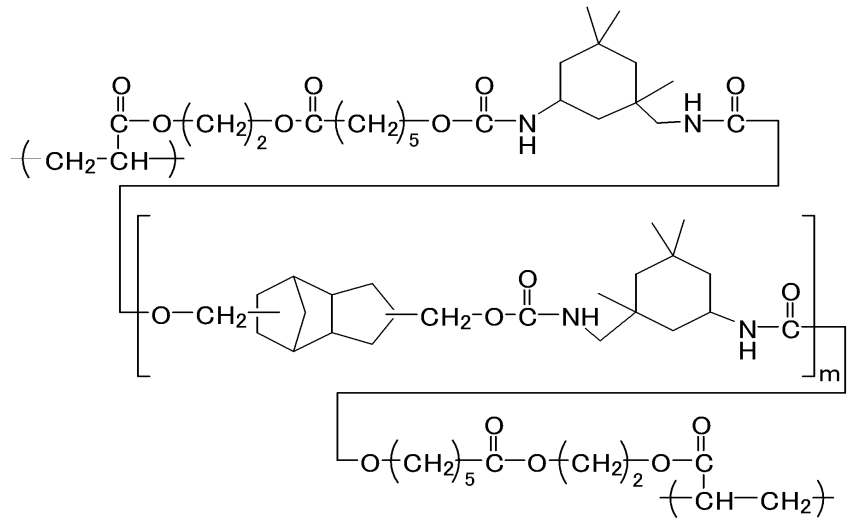
・・・ 일반식(2)

[0097]

[0098] (일반식(2) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0099] 상기 일반식(2)에 있어서, R^1이 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이며, R^2가 $-(CH_2)_5-$이고, R^3가 디메틸렌트리시클로데칸환이며, R^4 및 R^5가 수소 원자이고, k 및 n이 1인 바람직한 반복 단위를 이하에 나타낸다.

[0100] [화학식 11]

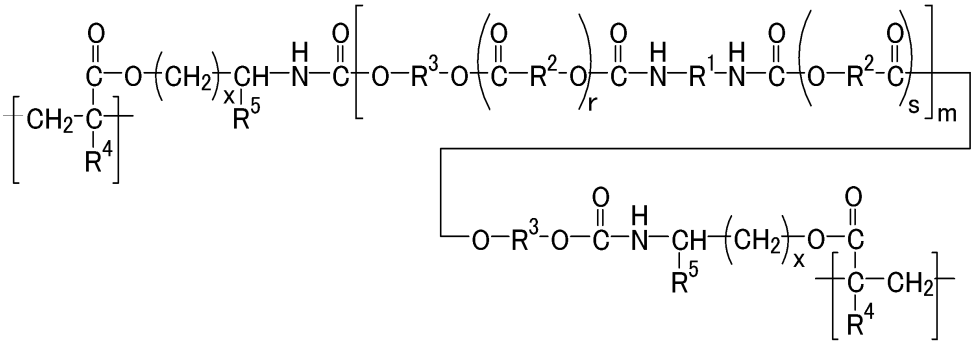


・・・ 일반식(2 a)

[0101]

[0102] 또한, 반복 단위의 다른 구체예를 이하에 나타낸다.

[0103] [화학식 12]



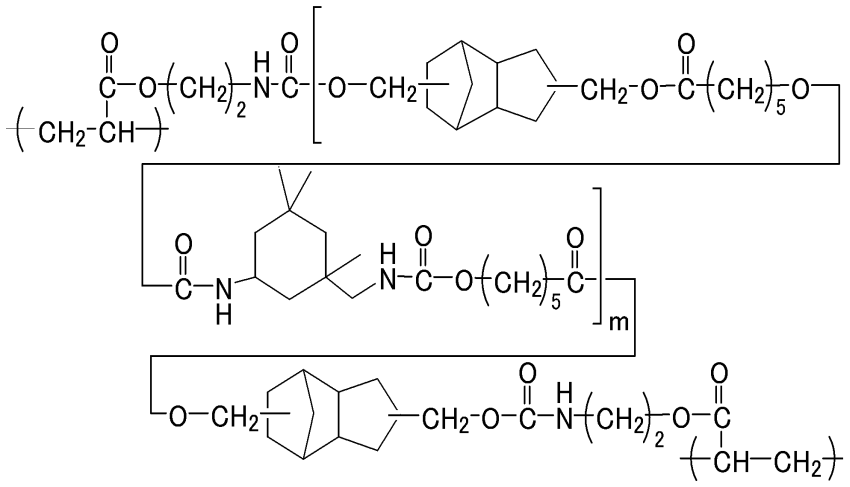
・・・ 일반식(３)

[0104]

[0105] (일반식(3) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0106] 상기 일반식(3)에 있어서, R^1이 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이며, R^2가 $-(CH_2)_5-$이고, R^3가 디메틸렌트리시클로데칸환이며, R^4 및 R^5가 수소 원자이고, r 및 s가 1이며, x가 1인 바람직한 반복 단위를 이하에 나타낸다.

[0107] [화학식 13]

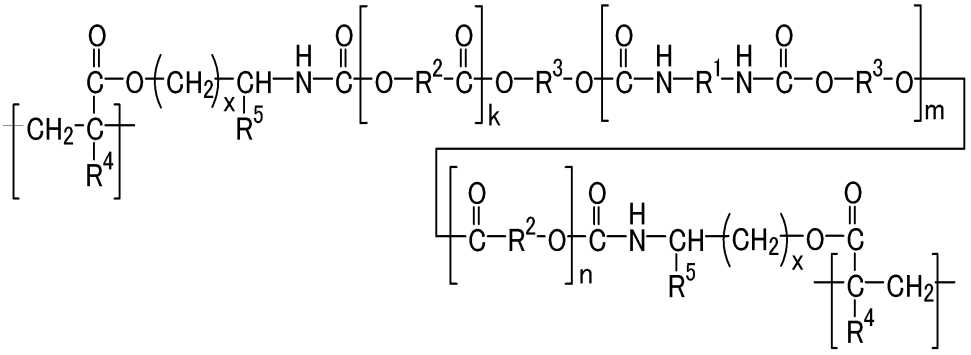


・・・ 일반식(３ａ)

[0108]

[0109] 반복 단위의 다른 구체예를 이하에 나타낸다.

[0110] [화학식 14]



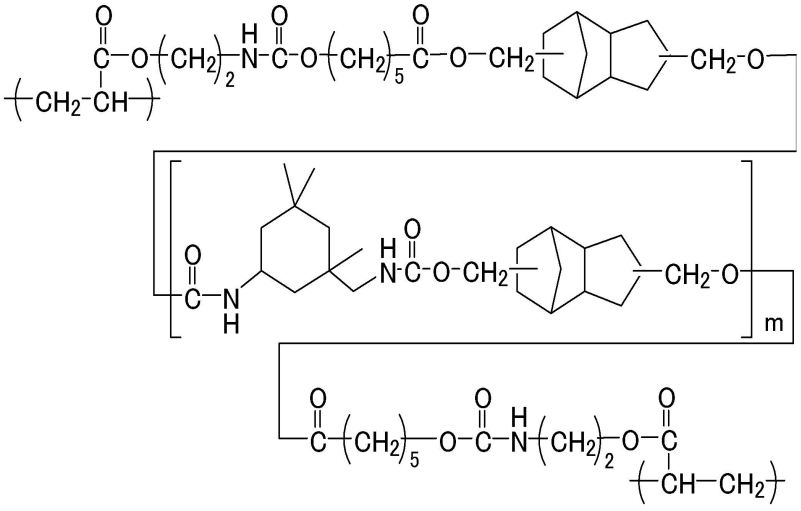
・・・ 일반식(４)

[0111]

[0112] (일반식(4) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0113] 상기 일반식(4)에 있어서, R^1이 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이며, R^2가 $-(CH_2)_5-$이고, R^3가 디메틸렌트리시클로데칸환이며, R^4 및 R^5가 수소 원자이고, k 및 n이 1인 바람직한 반복 단위를 이하에 나타낸다.

[0114] [화학식 15]



・・・ 일반식(４ａ)

[0115]

[0116] 또한, 상기 일반식(1a), 일반식(2a), 일반식(3a) 및 일반식(4a)에서 나타내는 구조의 이성체도 본 발명에 따른 반복 단위에 포함된다.

[0117] 다음에, 본 발명의 보호 필름 중 공중합체에 관한 형태에 대해 설명한다. 본 형태와 관련되는 보호 필름은, 블록 A인 상기 반복 단위와 1 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2 관능성의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조를 포함해서 이루어지는 블록 B를 함유한 공중합체에 의해서 구성되어 있다. 환언하면, 공중합체에 관한 보호 필름은, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2 관능성의 우레탄(메타)아크릴레이트 단량체 단위를 포함해서 이루어지는 블록 A(반복 단위)와, 1 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2 관능성의 (메타)아크릴레이트 단량체 단위를 포함해서 이루어지는 블록 B를 함유한 공중합체를 포함해서 이루어지는 것이라고 할 수 있다.

[0118] 블록 A인 반복 단위에 대해서는 상술한 바와 같다. 블록 B는, 1 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 2 관능성의 (메타)아크릴레이트 단량체 단위를 포함해서 이루어진다. 이 블록 B는 (메타)아크릴레이트 단량체 단위를 포

함하고, 우레탄 결합을 포함하지 않는다. 블록 A의 아크릴레이트 유래의 부위는, 다른 블록 A, 또는 블록 B의 아크릴레이트 유래의 부위와 결합하고 있다(-블록 A-블록 A- 또는 -블록 A-블록 B-).

[0119] 블록 B에 있어서의 (메타)아크릴레이트 부위의 -CO-O-는, 우레탄(메타)아크릴레이트 부위의 비직선 구조인 -CO-NH- 보다도 직선적이고, 굴곡성이 낮다. 또한, 블록 B는, 1 종류의 포화 환상 지방족기밖에 가지지 않기 때문에, 블록 A 보다도 직선적인 구조이며, 강성이 높다. 블록 A만을 함유한 공중합체를 함유하는 보호 필름은 박층의 상태여도 투습도가 낮고, 자립성을 가지지만, 강성이 높은 블록 B를 병용함으로써 자립성을 보다 높여 흡습탈습에 기인하는 편광 필름의 신축을 억제할 수 있는 보호 필름을 제공할 수 있다.

[0120] 블록 B에 관한 상기 2 관능성의 (메타)아크릴레이트 단량체 단위는, 1 종류의 포화 환상 지방족기를 가지고 있다. 포화 환상 지방족기로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 분자량에 기인하는 투습도의 저하 효과를 얻는다는 관점에서, 5원환 이상의 포화 환상 지방족기인 것이 바람직하다. 원환수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 블록 B의 원료가 되는 모노머 합성의 용이함으로부터, 예를 들면, 15원환 이하이며, 바람직하게는 10원환 이하이다. 상기 원환수란, 포화 환상 지방족기가 복수의 환상 구조를 가지는 경우, 최대의 환상 구조의 원환수를 나타내는 것으로 하며, 포화 환상 지방족기가, 비시클로환 또는 트리시클로환을 가지는 경우, 교두 탄소를 연결하는 다리의 탄소를 제외한 환상 구조의 원환수를 의미한다. 예를 들면, 트리시클로데칸환의 경우, 원환수는 9이다.

[0121] 포화 환상 지방족기의 환상 구조의 주쇄는, 탄소 원자만에 의해 형성되고 있어도 되고, 탄소 원자에 더해 산소 원자 및/또는 질소 원자에 의해 형성되고 있어도 된다. 또한, 상기 환상 구조의 탄소 원자에는, 탄소수 1~10의 직쇄 및/또는 분기쇄 구조가 부가하고 있어도 된다.

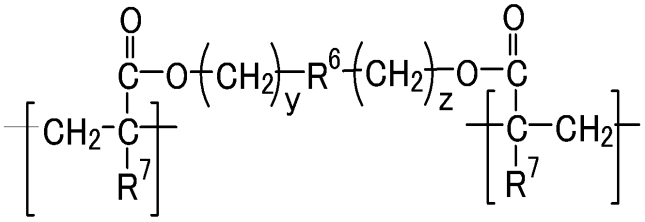
[0122] 상기 포화 환상 지방족기의 일례로서는, 트리시클로데칸환, 3,5,5-트리메틸시클로헥산환, 아다만탄환 등을 들 수 있다. 상기 포화 환상 지방족기는, (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 포화 지방족쇄를 통해서 결합하고 있어도 되고, 포화 지방족쇄의 탄소수를 변경함으로써, 반복 단위의 강성을 매우 적합하게 조정할 수 있다. 포화 지방족쇄로서는, 직쇄 구조 및 분기쇄 구조가 있으며, 직쇄 구조의 일례로서는, $-(CH_2)_n-$(n은 1~10의 정수이다)를 들 수 있고, 공중합체의 굴곡성을 저하시켜 강성을 높이는 관점에서, 특히, $-(CH_2)-$ 또는 $-(CH_2)_2-$인 것이 바람직하다. 또한, 블록 B가 직쇄 구조를 갖지 않는 구조의 경우도 강성이 높아진다(상기, n이 0). 한편, 분기쇄 구조로서는, 상기 직쇄 구조의 적어도 1개의 탄소상의 수소가, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등에 의해서 치환된 구조가 예시된다.

[0123] 상술한 3,5,5-트리메틸시클로헥산환이, 메틸렌쇄를 통해서 2개의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 결합하고 있는 경우, 3-메틸렌-3,5,5-트리메틸시클로헥산환이 각 (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 결합하고 있게 되며, 트리시클로데칸환이 메틸렌쇄를 통해서 2개의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 결합하고 있는 경우, 디메틸렌트리시클로데칸환이 각 (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 결합하고 있게 된다.

[0124] 상기 디메틸렌트리시클로데칸환은 바람직한 환 구조이며, 상기 환 구조를 고분자쇄에 포함하는 보호 필름에 있어서, 저투습성 및 자립성이 매우 적합하게 발현된다.

[0125] 상술한 포화 환상 지방족기 및 포화 지방족쇄를 가지는 블록 B의 구체예를 이하에 나타낸다. 블록 B는, 양 말단에 (메타)아크릴레이트 유래의 구조를 가지고, (메타)아크릴레이트 유래의 구조는, 다른 블록 B와 또는 블록 A와 결합하고 있다(-블록 B-블록 B- 또는 -블록 B-블록 A-). 일반식(5)에 나타낸 바와 같이, 아크릴레이트 유래의 부위란, 아크릴레이트 구조 $H_2C=HC-CO_2-$의 탄소-탄소 2중 결합이 개열 해 1중 결합이 된 구조이다(메타크릴레이트 구조도 마찬가지).

[0126] [화학식 16]



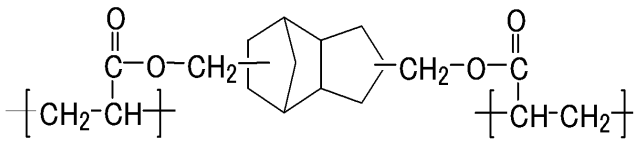
・・・ 일반식(５)

[0127]

[0128] (일반식(5) 중, R^6는 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^7은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, y 및 z는 0~2의 정수이다)

[0129] 상기 일반식(5)에 있어서, R^6가 트리시클로데칸환이며, R^7이 수소 원자이며, y 및 z가 1인 바람직한 구조를 이하에 나타낸다.

[0130] [화학식 17]



[0131] ···일반식(5a)

[0132] 공중합체에 있어서의 블록 A와 블록 B의 중량비는, 특별히 한정되지 않지만, 블록 B에 기인하는 보호 필름의 인장 탄성률의 정도를 바람직한 것으로 해야하며, 블록 A:블록 B = 70:30 ~ 15:85인 것이 바람직하고, 60:40 ~ 15:85인 것이 보다 바람직하며, 50:50 ~ 15:85인 것이 특히 바람직하다.

[0133] 또한, 본 발명에 따른 보호 필름 중의 공중합체의 비율은, 보호 필름의 투습도를 저하시키고 자립성을 높이는 관점에서 높은 것이 바람직하고, 보호 필름의 총 중량에 대해, 70중량%이상 99.5중량% 이하인 것이 바람직하고, 80중량%이상 99.5중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0134] 다음에, 티오에테르 구조에 대해 설명한다. 티오에테르 구조는, 티오에테르 결합을 가지고 있으며 적어도 -S-R 구조를 가진다(R은 탄화수소이다). 티오에테르 구조의 R과 역측의 단결합은, 반복 단위의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 결합하고 있어, 티오에테르 결합의 -S-와 반복 단위 중의 우레탄 결합과의 사이에 수소결합이 생겨 보호 필름의 자립성을 높일 수 있다.

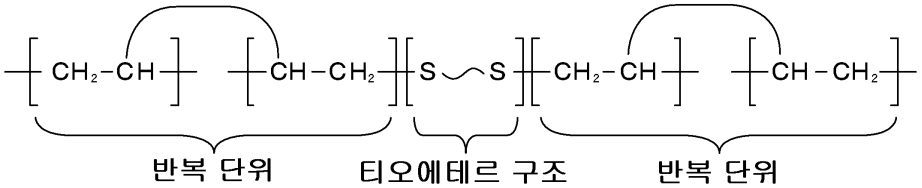
[0135] 티오에테르 구조는, 적어도 1 이상의 티오에테르 결합(-S-)을 가지고 있으면 좋은데, 복수의 티오에테르 결합을 포함함으로써, 강한 수소결합을 생기게 해 보호 필름의 자립성이 보다 높아지기 때문에 바람직하다.

[0136] 티오에테르 구조의 탄화수소 R은, 환상 구조 및/또는 쇄상 구조를 가진다. 상기 환상 구조 및 쇄상 구조의 주쇄는, 탄소 원자만에 의해 형성되어 있어도 되고, 탄소 원자에 더해 산소 원자 및/또는 질소 원자에 의해 형성되어 있어도 된다. 환상 구조로서는, 예를 들면, 1,2,3-트리아진환, 1,2,4-트리아진환, 1,3,5-트리아진환, 말레이미드환 등이 예시되며, 쇄상 구조로서 $-(CH_2)_{n2}-$로 나타내는 알킬쇄가 예시된다(n2는 1~10의 정수이다). 환상 구조 및 쇄상 구조의 주쇄를 구성하는 탄소 원자 및/또는 질소 원자에 결합한 수소 원자는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0137] 또한, 티오에테르 구조는, 치환기를 가지고 있어도 되며, 예를 들면, 카르보닐기, 카르복실기, 아미노기, 아미드기, 수산기가 예시된다.

[0138] 상기 티오에테르 구조는, (1) 복수의 반복 단위에 의해 구성되어 있는 고분자쇄의 중간, 또는 (2) 상기 고분자쇄의 말단에 결합하고 있다. (1)의 경우, 티오에테르 구조는 복수의 티오에테르 결합을 가지고 있으며, 1개의 티오에테르 결합이 반복 단위의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조에 결합하고, 다른 티오에테르 결합이, 다른 반복 단위의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조에 결합하고 있다. 반복 단위가 아크릴레이트 유래의 부위를 가지는 경우의 (1)의 결합 상태를 이하에 나타낸다. 또한, 티오에테르 구조가, 3 또는 4 이상 -S-를 가지는 경우도 복수의 반복 단위와 결합한다.

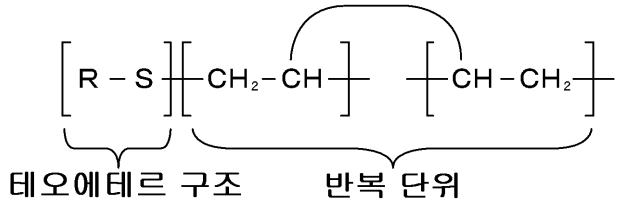
[0139] [화학식 18]



[0140]

[0141] 한편, (2)의 경우에서는, 고분자쇄의 말단에 티오에테르 구조가 결합하고 있으며, 티오에테르 구조는 1개의 반복 단위에 결합하고 있다. 반복 단위가 아크릴레이트 유래의 부위를 가지는 경우의 (2)의 결합 상태를 이하에 나타낸다.

[0142] [화학식 19]



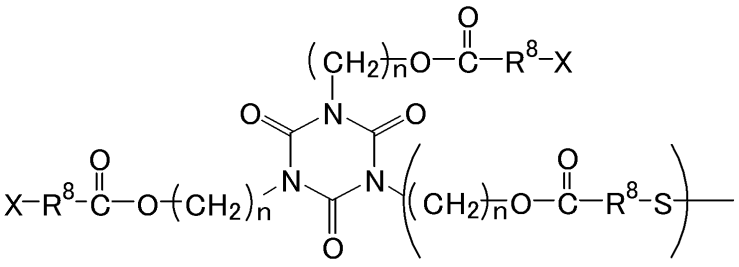
[0143]

[0144] 상기 R은 탄화수소를 나타낸다.

[0145] 상기 반복 단위와 티오에테르 구조의 결합 상태에 대해 상술했지만, 고분자쇄가 반복 단위(블록 A)와 블록 B로 형성되어 있는 경우, (1') 티오에테르 구조는, 블록 A와 블록 B에 결합하고 있어도 되고, 블록 A와 다른 블록 A에 결합하고 있어도 되며, 블록 B와 다른 블록 B에 결합하고 있어도 된다. 또한, (2') 티오에테르 구조는, 블록 A에 결합하고 있으며 다른 블록 A 또는 블록 B에 결합하고 있지 않아도 되고, 블록 B에 결합하고 있으며 블록 A 또는 다른 블록 B에 결합하고 있지 않아도 된다.

[0146] 티오에테르 결합을 1개 또는 복수 가지는 티오에테르 구조에 대해 상술했지만, 그러한, 환상 구조 및 쇄상 구조의 양쪽 모두를 가지는 티오에테르 구조의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0147] [화학식 20]



・・・일반식(６)

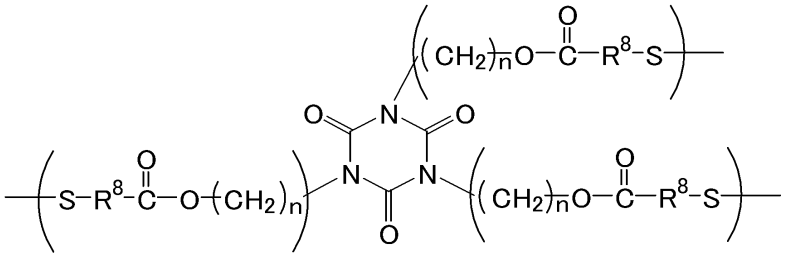
[0148]

[0149] (일반식(6) 중, R^8은 수소 원자가 메틸기에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄를 나타내고, X는 각각 독립하여 -S- 또는 -S-H를 나타내며, n은 1~4의 정수를 나타낸다)

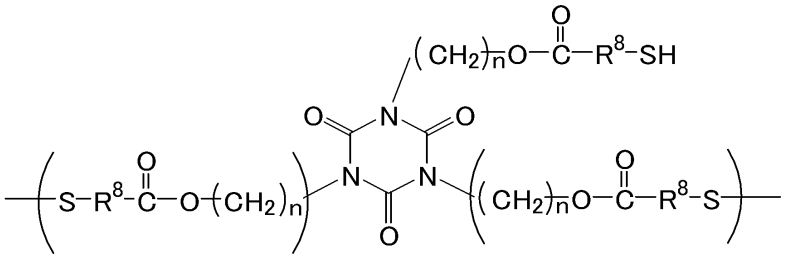
[0150] 상기 일반식(6) 중, R^8의 구체예로서는, $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$를 들 수 있으며, 상기 알킬쇄의 수소 원자는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0151] X는 -S- 또는 -S-H이며, 2개의 X가 -S-인 구조는 이하의 일반식(6a)에 의해 나타내고, 한쪽의 X가 -S-이며, 다른 X가 -S-H인 구조는 이하의 일반식(6b)에 의해 나타내며, 2개의 X가 -S-H인 구조는 이하의 일반식(6c)에 의해 나타낸다. 티오에테르 구조의 -S-는, 반복 단위의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 결합하고 있다.

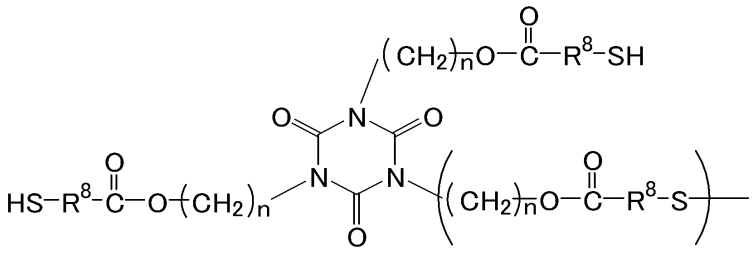
[0152] [화학식 21]



・・・ 일반식(６ａ)



・・・ 일반식(６ｂ)

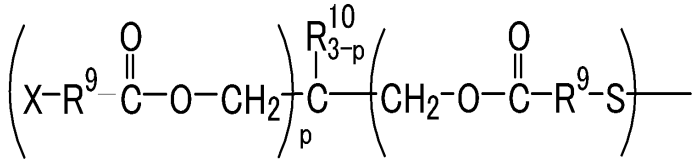


・・・ 일반식(６ｃ)

[0153]

[0154] 또한, 쇄상 구조를 가지는 티오에테르 구조의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0155] [화학식 22]



・・・ 일반식(７)

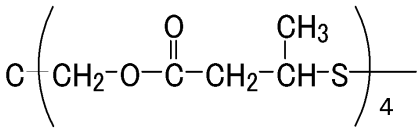
[0156]

[0157] (일반식(7) 중, R^9은 수소 원자가 알킬기에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄를 나타내고, X는 각각 독립하여 -S- 또는 -S-H를 나타내며, R^{10}은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다)

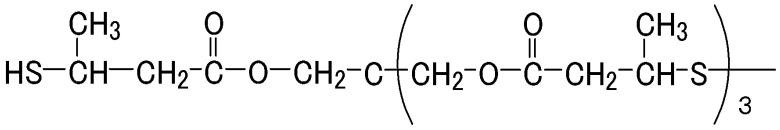
[0158] 상기 일반식(7) 중, R^9의 구체예로서는, $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$의 알킬쇄를 들 수 있으며, 상기 알킬쇄의 수소 원자는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0159] 일반식(7)에 있어서, p가 3인 구조 가운데, 3개의 X가 -S-인 구조는 이하의 일반식(7a)에 의해 나타내며, 2개의 X가 -S-이며, 다른 1개의 X가 -S-H인 구조는 이하의 일반식(7b)에 의해 나타내고, 1개의 X가 -S-이며, 다른 2개의 X가 -S-H인 구조는 이하의 일반식(7c)에 의해서 나타내며, 3개의 X가 -S-H인 구조는 이하의 일반식(7d)에 의해서 나타낸다. 티오에테르 구조의 -S-는, 반복 단위의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조와 결합하고 있다.

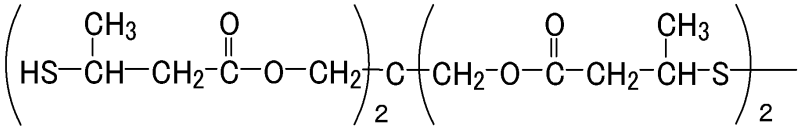
[0160] [화학식 23]



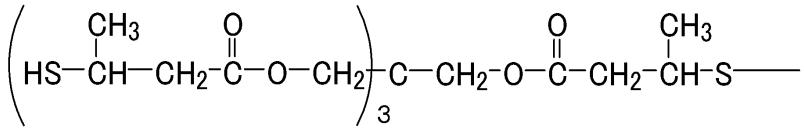
・・・ 일반식(７ａ)



・・・ 일반식(７ｂ)



・・・ 일반식(７ｃ)



・・・ 일반식(７ｄ)

[0161]

[0162] 특히, 상기 일반식(7d)에서 나타내는 티오에테르 구조는 4 관능성이며, 반복 단위와 복잡한 3차원 구조를 형성하기 때문에, 얻어지는 보호 필름은 인장 강도가 높고, 자립성을 보다 높일 수 있다.

[0163] 보호 필름에 있어서의 상기 반복 단위와 티오에테르 구조의 중량비는, 특별히 한정되지 않지만, 티오에테르 구조에 기인하는 보호 필름의 인장 강도의 값을 바람직한 것으로 해야 하며, 반복 단위:티오에테르 구조 = 95:5 ~ 50:50인 것이 바람직하고, 95:5 ~ 80:20인 것이 더욱 바람직하며, 90:10 ~ 70:30인 것이 특히 바람직하다.

[0164] 또한, 보호 필름이 공중합체에 의해서 구성되어 있는 경우, 반복 단위(블록 A) 및 블록 B의 총량과 티오에테르 구조의 중량비는, 반복 단위(블록 A) 및 블록 B의 총량:티오에테르 구조 = 95:5 ~ 50:50인 것이 바람직하고, 95:5 ~ 80:20인 것이 더욱 바람직하며, 90:10~70:30인 것이 특히 바람직하다.

[0165] 또한, 본 발명에 따른 보호 필름에서의 고분자쇄의 비율(반복 단위(블록 A), 블록 B 및 티오에테르 구조의 총 비율)은, 보호 필름의 투습도를 저하시키고 자립성을 높이는 관점에서 높은 것이 바람직하고, 보호 필름의 총 중량에 대해, 70중량% 이상, 99.5중량% 이하인 것이 바람직하며, 80중량% 이상, 99.5중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0166] 본 발명에 따른 보호 필름이, 어떠한 구조의 고분자쇄(반복 단위(블록 A), 블록 B 및 티오에테르 구조)에 의해서 형성되어 있는가는 열분해 GC-MS 및 FT-IR에 의해서 보호 필름을 분석함으로써 판단 가능하다. 특히, 열분해 GC-MS는, 보호 필름에 포함되는 단량체 단위를 모노머 성분으로서 검지할 수 있기 때문에 유용하다.

[0167] 보호 필름에는, 보호 필름의 성막성, 인장 탄성률, 인장 강도, 저투습도를 손상하지 않는다면, 자외선 흡수제, 레벨링제나 대전 방지제 등, 각종 첨가제를 함유시켜도 무방하다. 이것에 의해, 보호 필름에 자외선 흡수 특성, 박리 특성, 대전 방지 특성을 부여하는 것이 가능하다.

[0168] 자외선 흡수제로서는, 공지의 것을 사용할 수 있으며 예를 들면, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-5-설포벤조페논 등의 벤조페논계, 2-(2'-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸 등의 벤조트리아졸계, 페닐살리실레이트, p-t-부틸페닐살리실레이트 등의 힌더드 아민계 등을 들 수 있다. 레벨링제, 대전 방지제에 대해서도 공지의 것을 사용 가능하다.

[0169] 본 발명에 따른 보호 필름은 박막으로 형성되기 때문에, 예를 들면, 막 두께의 상한치는, 50㎛이며, 보다 바람

직하게는 30㎛이다. 하한치는 특별히 한정되지 않지만, 저투습도를 확실히 담보하는 관점에서 5㎛인 것이 바람직하고, 10㎛인 것이 보다 바람직하다.

[0170] 본 발명에 따른 보호 필름의 투습도는 낮은 값이 되고 있으며, 30㎛의 박층 의 상태에서 150g/(m^2·24시) 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120g/(m^2·24시) 이하이며, 특히 바람직하게는 100g/(m^2·24시) 이하이다. 투습도의 하한치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 15g/(m^2·24시) 이상이다.

[0171] 본 발명에 따른 보호 필름은 자립성을 가진다. 자립성을 가진다는 것은, 보호 필름이 단체로 형상을 유지할 수 있음을 의미하고, 하나의 판단 기준으로서 보호 필름의 인장 탄성률이 1500MPa 이상이면, 보호 필름은 자립성을 가지는 것으로 한다. 흡습탈습에 기인하는 편광 필름의 신축을 억제하기 위해, 인장 탄성률은 높은 것이 바람직하고, 구체적으로는, 1500MPa 이상, 보다 바람직하게는 2500MPa 이상이다. 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 4500MPa이다.

[0172] 또한, 다른 판단 기준으로서 보호 필름의 인장 강도가 15MPa 이상이면, 보호 필름은 자립성을 가지는 것으로 한다. 흡습탈습에 기인하는 편광 필름의 신축을 억제하기 위해, 인장 강도는 높은 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25MPa 이상이다. 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 100MPa이다.

[0173] 《필름 적층체》

[0174] 다음에, 필름 적층체에 대해 설명한다. 본 발명에 따른 필름 적층체는, 상기 보호 필름의 적어도 한 면에,

[0175] (1) 상기 보호 필름을 지지하는 필름 기재,

[0176] (2) 내찰상성(耐擦傷性)을 가지는 하드 코트층,

[0177] (3) 광을 산란시키는 방현(防眩)층 및,

[0178] (4) 상기 보호 필름상에 구비된 고굴절률층과, 상기 고굴절률층에 구비된 저굴절률층으로 구성된 반사 방지층 중 어느 하나를 구비하는 것이다. 물론, 상기 필름 적층체는, 보호 필름의 양면에 임의의 상기 (1)~(4)를 구비하고 있어도 된다. 즉, 양면에 동종의 층(예를 들면, 보호 필름의 표면에 (1), 이면에 (1)) 또는 이종의 층(예를 들면, 보호 필름의 표면에 (1), 이면에 (2), 또는 표면에 (2), 이면에 (3))을 구비하고 있어도 된다. 또한, (1)~(4)에는 다른 (1)~(4)의 층이 구비되어 있어 적층 구조여도 된다. 이하, (1)~(4)에 대하여 설명한다.

[0179] [필름 기재]

[0180] 본 발명에 따른 보호 필름은, 다른 필름과 적층된 상태에서 일체적으로 취급할 수 있다. 또한, 롤 코팅법, 그라비아 코팅법 등의 코팅법에 의해서, 보호 필름을 필름 기재 상에 형성함으로써 필름 적층체를 제조하는 경우, 필름 기재를 필름 적층체의 일부로서 그대로 이용할 수도 있다.

[0181] 필름 기재는 보호 필름을 지지하는 역할을 담당하며, 최종적으로는 박리하여 제거하기 때문에 보호 필름을 적층하는 측에 이형층을 가지는 것이 바람직하다. 또한, 필름 기재가 이형층을 통해서 기능층을 구비하고 있는 경우, 보호 필름의 기능층 측에 필름 기재를 첩합한 후, 필름 기재를 박리해 제거하면, 통상, 기능층은 필름 기재 측에 남지 않으며, 보호 필름 측에 전사된다.

[0182] 통상, 보호 필름과 편광 필름을 자외선 경화형 접착제로 첩합하는 점에서, 필름 기재가 자외선 조사를 방해하지 않도록, 자외선 흡수능을 가지지 않는 것이 바람직하다. 또한, 편광판에 다른 필름을 마련하고, 표시장치까지 가공하는 각종 제조 공정에 있어서 광학 특성을 검사하는 경우도 있으며, 편광판의 기본 구성인, 편광 필름 및 보호 필름의 광학 특성 측정으로의 영향을 최소한으로 할 수 있도록, 필름 기재는 투명성을 가지는 것이 바람직하다. 이러한 관점으로부터, 필름 기재로서 이형층을 가지는 폴리에스테르 필름 기재가 바람직하게 이용된다.

[0183] 상기 폴리에스테르 필름 기재는, 상술한 바와 같이 이형층을 가지고 있어도 되고, 이형층 이외에 추가로 다른 기능층이 형성되어 있어도 된다. 기능층으로서는, 하드 코트층(HC층), 방현층(AG층), 반사 방지층(LR층)을 들 수 있다. 이들 층은, 폴리에스테르 필름의 이형층 상에 형성되며 보호 필름에 적층된 후, 이형층으로부터 폴리에스테르 기재를 박리함으로써, 각 기능층과 보호 필름이 적층된 필름 적층체가 용이하게 얻어진다.

[0184] [하드 코트층]

[0185] 하드 코트층은 하드 코트성을 가진다. 본 발명에 있어서의 하드 코트성이란, JIS K5600:1999에 준거해, 하중 500g, 속도 1㎜/s의 조건하에서의 연필법에 따르는 긁힘 경도가 2H 이상이다.

[0186] 하드 코트층을 구성하는 수지 성분으로서는, 전리 방사선 경화형 수지가 간단하고 쉬운 가공 조작으로 효율적으로 경화할 수 있기 때문에 매우 적합하고, 경화 후에, 충분한 강도를 가지며, 투명성을 갖는 피막을 부여하는 전리 방사선 경화형 수지를 특히 제한없이 사용할 수 있다.

[0187] 전리 방사선 경화형 수지로서는, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로 일옥시기, 메타크릴로일옥시기 등의 라디칼 중합성 관능기나, 에폭시기, 비닐에테르기, 옥세탄기 등의 양이온 중합성 관능기를 가지는 모노머, 올리고머, 프리폴리머, 폴리머를 단독으로, 또는 적절히 혼합한 조성물이 이용된다. 모노머의 예로서는, 아크릴산메틸, 메틸메타크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 등을 들 수 있다. 올리고머, 프리폴리머로서는, 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리우레탄 아크릴레이트, 다관능 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 알키드 아크릴레이트, 멜라민 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 등의 아크릴레이트 화합물, 불포화 폴리에스테르, 테트라메틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 비스페놀A 디글리시딜에테르나 각종 지환식 에폭시 등의 에폭시계 화합물, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]메틸}벤젠, 디[1-에틸(3-옥세타닐)]메틸에테르 등의 옥세탄 화합물을 들 수 있다. 폴리머로서는, 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독, 혹은 복수 혼합해 사용할 수 있다. 이들 전리 방사선 경화형 수지 중에서, 특히 관능기수가 3개 이상의 다관능 모노머는, 경화 속도가 오르거나 경화물의 경도를 향상시킬 수 있다. 또한, 다관능 우레탄 아크릴레이트를 사용함으로써, 경화물의 경도나 유연성 등을 부여할 수 있다.

[0188] 전리 방사선 경화형 수지는, 그대로 전리 방사선 조사에 의해 경화 가능하지만, 자외선 조사에 의한 경화를 실시하는 경우는, 광중합 개시제의 첨가가 필요하다. 광중합 개시제로서는, 아세트페논계, 벤조페논계, 티옥산톤계, 벤조인, 벤조인메틸에테르 등의 라디칼 중합 개시제, 방향족 시아조늄염, 방향족 설포늄염, 방향족 요오드늄염, 메탈로센 화합물 등의 양이온 중합 개시제를 단독 또는 적절히 조합시켜 사용할 수 있다.

[0189] 하드 코트층의 막 두께는 하드 코트성이 발휘되면 특별히 제한되지 않지만, 대체로, 2㎛ 이상, 10㎛ 이하이다.

[0190] 하드 코트성 이외의 기능을 부여하기 위해서, 상기 하드 코트층에는 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 예로서 폴리에스테르 필름 기재로부터 박리할 때의 이형성을 향상시키기 위해서 첨가하는 불소계 또는 실리콘계의 레벨링제나, 박리시의 박리 대전에 의한 먼지 부착 등을 방지하기 위해서 첨가하는, 전자공역계, 금속 산화물계 또는 이온계의 대전 방지제 등을, 필요로 되는 기능에 따라 적절히 선택해 사용해도 된다. 첨가제를 사용할 수 있는 점은, 하기 방현층 및 저굴절률층에 대해서도 마찬가지이다.

[0191] [방현층]

[0192] 방현층은, 빛을 산란시키는 방현 기능을 가지며, 외부 헤이즈 및/또는 내부 헤이즈에 의해서 방현 기능을 실현하는 것이고, 방현층은 표면에 요철이 형성되어 있거나, 내부에 투광성 미립자를 함유하고 있거나 또는 그 양쪽 모두이다.

[0193] 방현층의 표면의 요철을 형성하는 방법으로 특별히 제한은 없지만, 요철이 형성된 폴리에스테르 필름 기재 위에, 전리 방사선 경화형 수지를 도포하고, 도포 후, 경화하는 방법이, 요철의 형상을 컨트롤하기 쉽다는 점에서 바람직하다.

[0194] 방현층의 폴리에스테르 기재측의 표면 요철의 형상은, 요구되는 방현성에 따라 결정된다. 보다 바람직한 요철의 형상은 거칠기 계수 Ra에 의해서 규정하는 것이 가능하고, Ra: 0.01㎛ 이상, Sm: 50㎛ ~ 500㎛, 평균 경사각: 0.1° ~ 3.0° 인 것이 보다 바람직하다.

[0195] 방현층의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 너무 얇으면 지지체 측에 형성되는 요철의 형상이, 담지체 측에 형성되는 요철에도 남게 되어, 반짝임 방지에 있어서 바람직하지 않다. 한편, 너무 두꺼운 경우에는 수지의 경화 수축에 의한 컬이나 크랙이 발생하기 때문에, 취급의 점에서 바람직하지 않다는 이유로, 1~12㎛의 범위인 것이 바람직하다.

[0196] 한편, 내부 헤이즈를 일으키기 위해, 전리 방사선 경화형 수지 중에 첨가하는 투광성 미립자로서는, 예를 들면, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 스티렌-아크릴 공중합체, 나일론 수지, 실리콘 수지, 멜라민 수지, 폴리에테르술폰 수지 등의 유기 수지 미립자, 실리카 등의 무기 미립자를 사용할 수 있다. 여기서, 투광성 미립자는, 수지 성분과의 굴절률 차이가 0.04 이하인 것이 매우 적합하고, 0.01 이하인 것이 보다 적합하다. 수지 성분과의 굴

절률 차이가 크면 방현층 안에서 내부 산란이 생기고 콘트라스트가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

[0197] 방현층의 막 두께는 방현성이 발휘된다면 특별히 제한되지 않지만, 대체로 2㎛ 이상, 10㎛ 이하이다. 또한, 상기 방현층은 방현성에 더해 하드 코트성을 겸비하는 것도 가능하고, 이 경우, 사용하는 수지 성분을 조정함으로써 하드 코트성이 부여된다.

[0198] [반사 방지층]

[0199] 반사 방지층은, 저굴절률층과 고굴절률층으로 구성된다. 저굴절률층이란, 인접하는 고굴절률층(하드 코트층, 방현층 또는 보호 필름) 보다도 굴절률이 낮은 층이며, 고굴절률층과 적층된 상태로 저굴절률층 측에서의 빛의 반사 방지에 기여한다. 또한, 여기에서 고굴절률, 저굴절률이라고 하는 것은 절대적인 굴절률을 규정하는 것이 아니고, 2개의 층의 굴절률을 상대적으로 비교하여 높다 또는 낮다라고 규정하고 있는 것이며, 양자가 하기 식1의 관계를 가질 때에 가장 반사율이 낮게 된다고 여겨지고 있다.

[0200] $$n2=(n1)^{1/2}$$ … (식1)

[0201] (n1은 고굴절률층의 굴절률, n2는 저굴절률층의 굴절률)

[0202] 매우 적합하게 반사 방지 기능이 발휘되기 위해서, 저굴절률층의 굴절률은 1.45 이하인 것이 바람직하다. 이들 특징을 가지는 재료로서는, 예를 들면 LiF(굴절률 n=1.4), MgF_2(n=1.4), $3NaF \cdot AlF_3$(n=1.4), AlF_3(n=1.4), Na_3AlF_6(n=1.33) 등의 무기 재료를 미립자화하여, 아크릴계 수지나 에폭시계 수지 등에 함유시킨 무기계 저반사 재료, 불소계, 실리콘계의 유기 화합물, 열가소성 수지, 열경화형 수지, 방사선 경화형 수지 등의 유기 저반사 재료를 들 수 있다. 그 중에서, 특히, 불소계의 함불소 재료가 방오성(防汚性)이 우수하기 때문에, 저굴절률층이 표면으로 된 경우의 오염 방지의 점에서 바람직하다.

[0203] 상기 함불소 재료로서는, 유기용제에 용해하고, 그 취급이 용이한 불화 비닐리덴계 공중합체나, 플루오르올레핀/탄화수소 공중합체, 함불소 에폭시 수지, 함불소 에폭시 아크릴레이트, 함불소 실리콘, 함불소 알콕시실란, 함불소 폴리실록산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로도 복수 조합하여 사용하는 것도 가능하다. 함불소 폴리실록산은, 가수분해성 실란 화합물 및/또는 그 가수분해물과 경화촉진제를 적어도 함유하는 혼합물이 경화한 것이며, 가수분해성 실란 화합물로서 피막 형성제 및 대전 방지제로서의 기능을 가지는 양이온 변성 실란 화합물을 함유시킬 수도 있다.

[0204] 저굴절률층의 막 두께는, 고굴절률층과의 관계에서 반사 방지 기능이 발휘된다면 특별히 제한되지 않지만, 대체로, 0.05㎛ 이상, 0.2㎛ 이하이며, 고굴절률층의 막 두께는, 대체로, 0.05㎛ 이상, 10㎛ 이하인 것이 바람직하다. 상기 저굴절률층은 고굴절률층과의 관계에서 반사 방지 기능을 발휘하지만, 원료 선정에 의해, 하드 코트성을 겸비하는 것도 가능하다. 또한, 고굴절률층은, 원료 선정에 의해, 하드 코트성을 가지고 있어도 되고, 추가로 방현성을 구비하고 있어도 된다.

[0205] 《편광판》

[0206] 다음에, 본 발명의 보호 필름을 구비하는 편광판에 대하여 설명한다. 본 발명에 따른 편광판은, 편광 필름의 적어도 한 면에, 상기 보호 필름을 구비하는 것이다.

[0207] 편광 필름은, 폴리비닐알코올계 수지(PVA 수지)로 이루어지고, 편광 필름에 입사하는 빛 중, 어느 방향의 진동면을 가지는 빛을 투과하고, 그것과 직교하는 진동면을 가지는 빛을 흡수하는 성질을 가지는 필름이며, 전형적으로는, PVA 수지에 이색성 색소가 흡착 배향하고 있다. 편광 필름을 구성하는 PVA 수지는, 폴리아세트산비닐계 수지를 비누화함으로써 얻을 수 있다. PVA 수지의 원료가 되는 폴리아세트산비닐계 수지는, 아세트산비닐의 단독 중합체인 폴리아세트산비닐 외, 아세트산비닐 및 이와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체여도 된다. 상기 PVA 수지로이루어진 필름에, 1축 연신, 이색성 색소에 의한 염색 및 염색 후의 붕산 가교 처리를 실시함으로써, 편광 필름을 제조할 수 있다. 이색성 색소로서는, 요오드나 이색성의 유기 염료가 이용된다. 1축 연신은, 이색성 색소에 의한 염색 전에 행해도 되고, 이색성 색소에 의한 염색과 동시에 행해도 되며, 이색성 색소에 의한 염색 후, 예를 들어 붕산 가교 처리 중에 행해도 된다. 이렇게 해서 제조되어 이색성 색소가 흡착 배향하고 있는 PVA 수지로 이루어지는 편광 필름이, 편광판의 구성 재료의 하나가 된다.

[0208] 편광 필름과 보호 필름의 첩합에는, 바람직하게는 자외선 경화형 접착제가 이용된다. 자외선 경화형 접착제는, 액상의 도포 가능한 상태로 공급되는 한에 있어서, 종래부터 편광판의 제조에 사용되고 있는 공지의 것을 사용

할 수 있지만, 내후성이나 중합성 등의 관점에서, 양이온 중합성의 화합물, 예를 들어, 에폭시 화합물을 자외선 경화성 성분의 하나로서 함유하는 것이 바람직하다.

[0209] 자외선 경화형 접착제에는, 에폭시 화합물을 대표예로 하는 양이온 중합성 화합물 외, 중합 개시제, 특히 자외선의 조사에 의해 양이온종 또는 루이스산을 발생하여, 양이온 중합성 화합물의 중합을 개시시키기 위한 광 양이온 중합 개시제가 배합된다. 또한, 가열에 의해서 중합을 개시시키는 열 양이온 중합 개시제, 그 외, 광 증감제 등의 각종 첨가제가 배합되어 있어도 된다.

[0210] 본 발명에 따른 편광판은, 적어도 한쪽의 면에 상기 보호 필름을 구비하고 있으며, 편광판의 양면에 보호 필름을 구비하는 구성이 포함된다. 상기 보호 필름은, 박층이어도 저투습도이기 때문에, 고온고습 환경하에서도, 편광 필름이 흡습하기 어렵고, 편광 필름의 신축이 억제된다.

[0211] 《보호 필름 및 필름 적층체의 제조 방법》

[0212] [보호 필름 형성 공정]

[0213] 본 발명에 따른 보호 필름의 제조 방법은, 상기 보호 필름을 제조할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 일례로서 이하의 공정 (A1) 및 (A2)를 포함하는 보호 필름 형성 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.

[0214] 공정 (A1): 에너지선 경화형 조성물을, 필름 기재상 또는 필름 기재의 이형층 상에 도포한다.

[0215] 공정 (A2): 도포 후, 상기 에너지선 경화형 조성물을 경화시켜 보호 필름을 형성한다.

[0216] 에너지선 경화형 조성물은, 필수 성분으로서 우레탄(메타)아크릴레이트를 포함하고 있다. 모노머인 상기 우레탄(메타)아크릴레이트는, 보호 필름의 원료이며, 상기 모노머가 중합함으로써 상기 《보호 필름》에서 언급한 반복 단위가 형성된다.

[0217] 다른 실시 형태에서는, 보호 필름의 원료로서 상기 에너지선 경화형 조성물은, 상기 반복 단위(블록 A)를 만드는 우레탄(메타)아크릴레이트, 및 블록 B를 만드는 (메타)아크릴레이트를 포함한다. 이들 모노머가 공중합함으로써 상기 《보호 필름》에서 언급한 공중합체가 형성된다.

[0218] 또한, 다른 실시 형태에서는, 상기 에너지선 경화형 조성물은, 상기 반복 단위를 만드는 (블록 A)를 생성하는 우레탄(메타)아크릴레이트에 더하여, 블록 B를 만드는 (메타)아크릴레이트 및/또는 티오에테르 구조를 생성하는 티올을 포함한다. 우레탄(메타)아크릴레이트끼리가 중합 또는 우레탄(메타)아크릴레이트와 (메타)아크릴레이트가 공중합하여 고분자쇄를 형성할 때, 티올이 고분자쇄 중간 또는 고분자쇄의 말단에 결합함으로써 상기 《보호 필름》에서 언급한 고분자쇄를 포함하는 보호 필름이 형성된다.

[0219] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트는, 양 말단의 (메타)아크릴레이트 유래의 구조가 (메타)아크릴레이트기인 점에서 상기 반복 단위와 상이하지만, 모노머가 복수 종류 또는 1 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 점 등, 양 말단 이외의 구조는 공통이며, (메타)아크릴레이트에 대해서도 마찬가지이다. 포화 환상 지방족기 및 포화 지방족쇄 등의 구체예에 대해서는 반복 단위(블록 A) 및 블록 B에 대한 설명과 공통이기 때문에, 기재를 생략한다.

[0220] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트의 일례로서는, 포화 환상 지방족기 R^1을 가지는 하기 구조 A, 하기 포화 지방족쇄 R^2를 가지는 구조 B(임의로 포함된다) 및 포화 환상 지방족기 R^3를 가지는 하기 구조 C를 포함하는 구조를 예시할 수 있다. 상기 구조 b는 임의 성분이다.

[0221] －ＣＯ－ＮＨ－R^1－ＮＨ－ＣＯ－…(구조 A)

[0222] －Ｏ－R^2－ＣＯ－…(구조 B)

[0223] －Ｏ－R^3－Ｏ－…(구조 C)

[0224] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트는, 예를 들면, R^1을 포함하는 디이소시아네이트, R^2를 포함하는 에스테르(임의로 사용된다), R^3를 포함하는 디올에 더하여, (메타)아크릴레이트 또는 (메타)아크릴기를 가지는 이소시아네이트를 이용해 얻을 수 있어 용이하게 제조 가능하다.

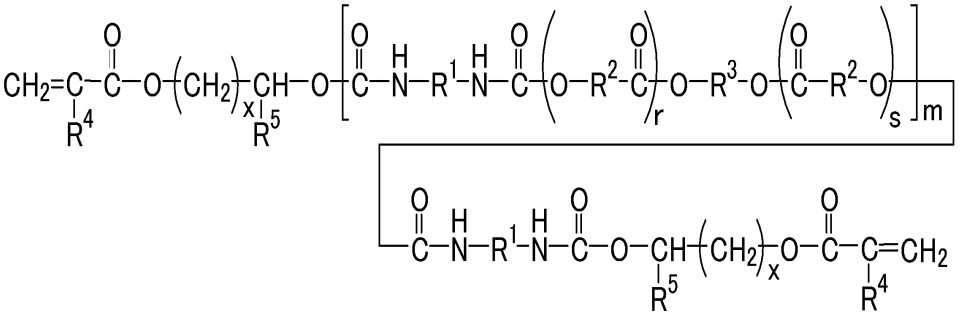
[0225] 일례로서 상기 구조 A, 구조 B 및 구조 C의 비율은, m+1:m(r+s):m, m+1:k+n:m, m:m(r+s):m+1 또는 m:k+n:m+1으로 할 수 있다. 상기 m은 1~4의 정수를 나타내고, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내며, 한편, r과 s의 합은

1~2이며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타낸다.

[0226] 우레탄(메타)아크릴레이트를 합성하는 수법은 특별히 한정되지 않지만, 일례로서 우선, 2 관능성의 중간체를 합성하고, (메타)아크릴레이트 또는 (메타)아크릴기를 가지는 이소시아네이트를 중간체의 양 말단에 합성하는 수법을 들 수 있다.

[0227] 구체적으로, 상술한 일반식(1)의 반복 단위에 대응하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 합성하는 수법을 예시하면, [1] R^2를 가지는 에스테르와, R^3를 가지는 디올을, m(r+s):m의 몰비로 반응시키고, 또한, m+1몰의 R^1을 가지는 디이소시아네이트를 반응시키고, 양 말단에 -N=C=O기를 가지는 중간체를 얻는다. [2] 그 후, 1몰의 상기 중간체에 대해서, 2몰의 (메타)아크릴레이트를 반응시킴으로써, 하기 일반식(8)로 나타내는 우레탄(메타)아크릴레이트를 얻을 수 있다.

[0228] [화학식 24]



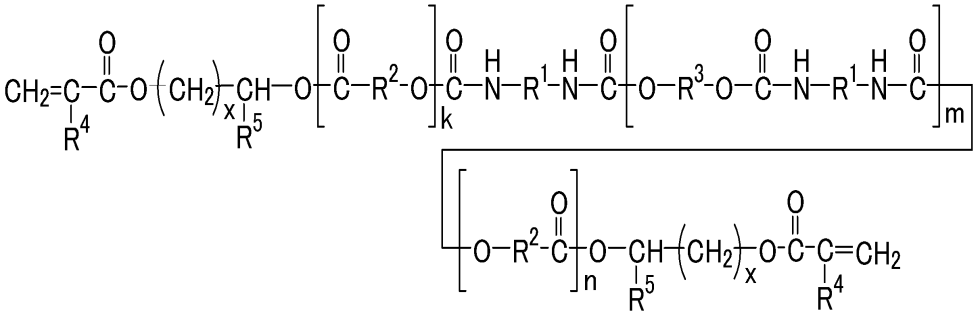
・・・일반식(８)

[0229]

[0230] (일반식(8) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0231] 일반식(2)의 반복 단위에 대응하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 합성하는 수법을 예시하면, [1] R^1을 가지는 디이소시아네이트와 R^3를 가지는 디올을 m+1:m의 몰비로 반응시키고, 양 말단에 -N=C=O기를 가지는 중간체를 얻는다. [2-1] 그 후, 1몰의 상기 중간체에 대해서, 2몰의 (메타)아크릴레이트를 반응시키든지, [2-2] 1몰의 상기 중간체에 대해서, k+n몰의 R^2를 가지는 에스테르를 반응시킨 후, 2몰의 (메타)아크릴레이트를 반응시키든지, [2-3] 2몰의 (메타)아크릴레이트에 대해서, k+n몰의 R^2를 가지는 에스테르를 반응시켜 얻어진 (메타)아크릴레이트를, 1몰의 상기 중간체에 대해서 반응시키는 수법 중 어느 쪽의 수법에 따라 일반식(9)에서 나타내는 반복 단위에 대응하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 얻을 수 있다.

[0232] [화학식 25]



・・・일반식(９)

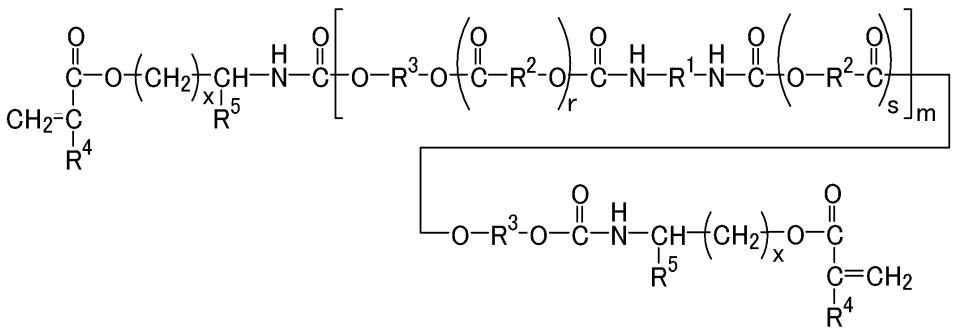
[0233]

[0234] (일반식(9) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포

화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0235] 일반식(3)의 반복 단위에 대응하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 합성하는 수법을 예시하면, [1] R^1을 가지는 디이소시아네이트와 R^2를 가지는 에스테르를, m:m(r+s)의 몰비로 반응시키고, 또한, m+1몰의 R^3를 가지는 디올을 반응시켜, 양 말단에 수산기를 가지는 중간체를 얻는다. [2] 그 후, 1 몰의 중간체에 대해서, 2몰의 (메타)아크릴기를 가지는 이소시아네이트를 반응시킴으로써, 일반식(10)으로 나타내는 반복 단위에 대응하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 얻을 수 있다.

[0236] [화학식 26]



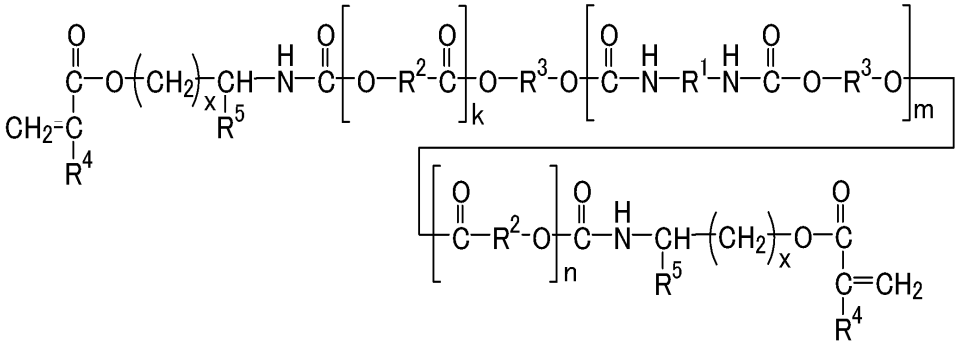
・・・일반식(１０)

[0237]

[0238] (일반식(10) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, r 및 s는 각각 0~2의 정수를 나타내고, 또한, r과 s의 합은 1~2이며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0239] 일반식(4)의 반복 단위에 대응하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 합성하는 수법을 예시하면, [1] R^1을 가지는 디이소시아네이트와 R^3를 가지는 디올을 m:m+1의 몰비로 반응시키고, 양 말단에 수산기를 가지는 중간체를 얻는다. [2-1] 그 후, 1몰의 상기 중간체에 대해서, 2몰의 (메타)아크릴레이트를 갖는 이소시아네이트를 반응시키든지, [2-2] 1몰의 상기 중간체에 대해서, k+n몰의 R^2를 가지는 에스테르를 반응시킨 후, 2몰의 (메타)아크릴레이트를 갖는 이소시아네이트를 반응시키든지, [2-3] 2몰의 (메타)아크릴기를 갖는 이소시아네이트에 대해서, k+n몰의 R^2를 가지는 에스테르를 반응시켜 얻어진 우레탄(메타)아크릴아크릴레이트를, 1몰의 상기 중간체에 대해서 반응시키는 수법 중 어느 쪽의 수법에 따라 일반식(11)에서 나타내는 반복 단위에 대응하는 우레탄(메타)아크릴레이트를 얻을 수 있다.

[0240] [화학식 27]



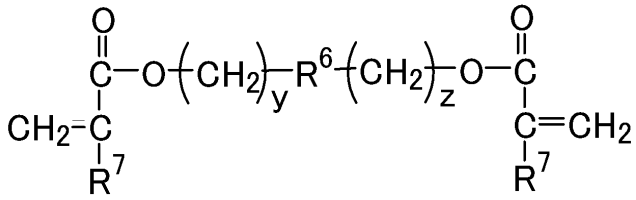
・・・일반식(１１)

[0241]

[0242] (일반식(11) 중, R^1은 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^2는 탄소수 5~10의 직쇄 또는 분기쇄 구조를 포함하는 포화 지방족쇄를 나타내며, R^3는 R^1과 상이한 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R^5는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, k는 0~2의 정수를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타내며, x는 0~3의 정수를 나타낸다)

[0243] 블록 B를 생성시키는 대표적인 모노머의 구조를 이하에 나타낸다.

[0244] [화학식 28]



・・・ 일반식(１２)

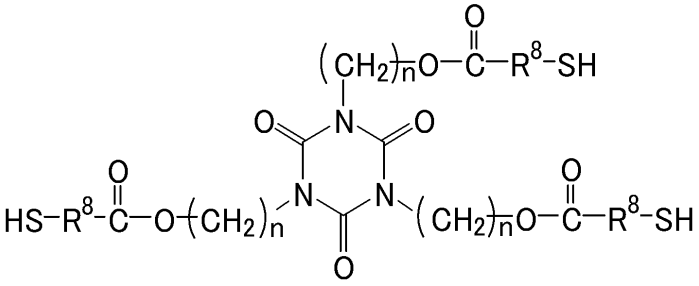
[0245]

[0246] (일반식(12) 중, R^6는 포화 환상 지방족기를 나타내고, R^7은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, y 및 z는, 0~2의 정수이다)

[0247] 본 발명에 있어서 사용되는 티올(R-SH)은, 우레탄(메타)아크릴레이트와의 반응 과정에서 S상의 H가 단결합이 된 것 이외는, 상술한 티오에테르 구조(R-S-)와 탄화수소 R의 점에서 공통되며, 탄화수소 R의 구체예에 대해서는, 상술한 티오에테르 구조로 이미 설명했기 때문에, 탄화수소 R에 관한 설명을 반복하지 않는다.

[0248] 티오에테르 구조를 생성시키는 대표적인 티올을 이하에 나타낸다.

[0249] [화학식 29]



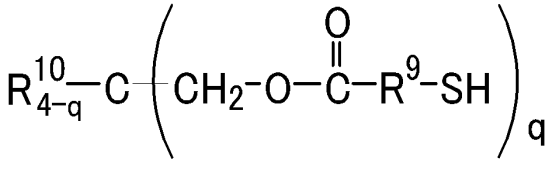
・・・일반식(１３)

[0250]

[0251] (일반식(13) 중, R^8은 수소 원자가 메틸기에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄을 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타낸다)

[0252] 또한, 티오에테르 구조를 생성시키는 대표적인 티올의 다른 구조를 이하에 나타낸다.

[0253] [화학식 30]



・・・ 일반식(１４)

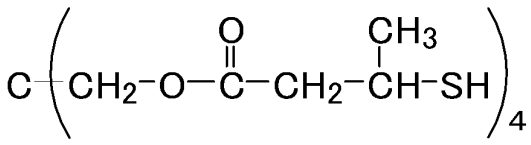
[0254]

[0255] (일반식(14) 중, R^9은 수소 원자가 알킬기에 의해서 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 알킬쇄를 나타내

고, R^{10}은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, q는 1~4의 정수를 나타낸다)

[0256] 상기 일반식(14)에 있어서, R^{9}이 에틸쇄이며, 에틸쇄의 β 탄소에 메틸기가 결합하고 있고, q가 4인 바람직한 티올을 이하에 나타낸다. 이 티올은 4 관능성이며, 반복 단위와 복잡한 3차원 구조를 형성하는 티오에테르 구조를 형성시킨다.

[0257] [화학식 31]



・・・ 일반식(１４ａ)

[0258]

[0259] 에너지선 경화형 조성물의 조제는, 반복 단위를 생성시키는 모노머에, 모노머의 중합을 개시하는 광중합 개시제를 첨가해 실시한다. 다른 형태에 있어서는, 에너지선 경화형 조성물의 조제는, 반복 단위(블록 A)를 생성시키는 모노머에 더해 블록 B를 생성시키는 모노머 및/또는 티올에, 광중합 개시제를 첨가해 실시한다.

[0260] 광중합 개시제로서는, 아세트페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 벤조인, 벤조인메틸에테르 등의 라디칼 중합 개시제, 방향족 디아조늄염, 방향족 설포늄염, 방향족 요오드늄염, 메탈로센 화합물 등의 양이온 중합 개시제를 단독 또는 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0261] 에너지선 경화형 조성물에, 《보호 필름》에서 상술한 자외선 흡수제, 레벨링제나 대전 방지제 등, 각종 첨가제를 첨가해도 된다.

[0262] 에너지선 경화형 조성물에 있어서의, 모노머(반복 단위(블록 A)를 생성시키는 모노머 및 블록 B를 생성시키는 모노머의 총량), 티올, 광중합 개시제 및 임의의 각종 첨가제의 각 비율은, 각 재료의 종류에 따라서 달라, 일의적으로 규정하는 것은 곤란하지만, 일례로서 모노머 및 티올의 합계가 50중량% 이상, 99중량% 이하, 광중합 개시제가 0.5중량% 이상, 10중량% 이하, 각종 첨가제가 0.01중량% 이상, 50중량% 이하로 할 수 있다. 또한, 톨루엔 등의 유기용제를 에너지선 경화형 조성물에 첨가해도 된다.

[0263] 블록 A를 생성시키는 모노머 A와 블록 B를 생성시키는 모노머 B의 중량비는, 블록 B에 기인하는 보호 필름의 인장 탄성률 향상의 정도를 바람직한 것으로 해야하며, 모노머 A:모노머 B = 70:30 ~ 15:85의 범위인 것이 바람직하고, 60:40 ~ 15:85인 것이 더욱 바람직하며, 50:40 ~ 15:85인 것이 특히 바람직하다.

[0264] 티올에 대해서, 상기 모노머(모노머 A, 또는 모노머 A와 모노머 B의 혼합물)와 티오에테르 구조를 생성시키는 티올의 중량비는, 티오에테르 구조에 기인하는 보호 필름의 인장 강도 향상의 정도를 바람직한 것으로 해야하며, 모노머:티올 = 95:5 ~ 50:50인 것이 바람직하고, 90:10 ~ 70:30인 것이 더욱 바람직하다.

[0265] 조제한 에너지선 경화형 조성물을, 필름 기재상 또는 필름 기재의 이형층 상에 도포하기 위해서는, 연속 생산성을 고려하면, 롤 코팅법, 그라비아 코팅법 등의 코팅법을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 코팅법에 의해서, 박층, 예를 들면, 50㎛ 이하, 바람직하게는 30㎛ 이하의 보호 필름을 형성하도록 에너지선 경화형 조성물을 도포할 수 있다.

[0266] 공정(A2)에 있어서의 경화는, 자외선 조사 장치로부터 자외선을 조사함으로써 실시할 수 있다. 이용하는 자외선 광원은 특별히 한정되지 않지만, 파장 400nm 이하에서 발광 분포를 가지는, 예를 들어, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 케미컬 램프, 블랙 라이트 램프, 마이크로 웨이브 여기 수은등, 메탈할라이드 램프 등을 이용할 수 있다. 에폭시 화합물을 활성 에너지선 경화성 성분으로 하는 접착제를 이용하는 경우, 일반적인 중합 개시제가 나타내는 흡수 파장을 고려하면, 400nm 이하의 빛을 많이 가지는 고압 수은등 또는 메탈할라이드 램프가, 자외선 광원으로서 바람직하게 이용된다.

[0267] 에너지선 경화형 조성물을 경화함으로써, 필름 기재상 또는 필름 기재의 이형층 상에 보호 필름이 형성되고, 필름 기재에 보호 필름이 적층된 필름 적층체를 얻을 수 있다. 또한, 필름 적층체로부터 보호 필름을 박리함으로써 단체의 보호 필름을 얻을 수도 있다.

[0268] [기능층 형성 공정]

[0269] 필름 적층체의 제조 방법의 변형예로서 보호 필름 형성 공정(A1) 및 (A2)의 전에, 기능층 형성 공정(B)을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다. 기능층 형성 공정(B)은, 필름 기재상, 또는, 필름 기재의 이형층 상에, 기능층의 원료인 에너지선 경화형 조성물을 도포하고, 경화시켜 필름 기재에 기능층을 형성한다.

[0270] 상기 기능층으로서는 특별히 한정되지 않지만, 상술한 하드 코트층, 방현층 및 반사 방지층을 들 수 있다. 기능층의 원료인 에너지선 경화형 조성물은, 하드 코트층, 방현층 및 반사 방지층의 설명에서 상술한 수지 등을 포함한다. 또한, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 이소프로필알코올(IPA), 톨루엔 등의 유기용제가 첨가되어 있어도 된다.

[0271] 기능층의 원료인 에너지선 경화형 조성물을, 필름 기재상, 또는, 필름 기재의 이형층 상에 도포하기 위해서는, 연속 생산성을 고려하면, 롤 코팅법, 그라비아 코팅법 등의 코팅법을 이용하는 것이 바람직하다. 사용하는 에너지선 경화형 조성물에 따라, 임의로 가열을 실시한 후, 자외선 조사 등에 의해 가교, 경화하는 방법을 이용하면 된다.

[0272] 기능층 형성 공정에서 필름 기재에 기능층을 형성했을 경우, 보호 필름 형성 공정(A1)에 있어서, 우레탄(메타)아크릴레이트를 포함하는 에너지선 경화형 조성물을 필름 기재의 기능층 측에 도포한다. 기능층이 복수층인 경우에는, 통상, 마지막에 형성한 기능층 측에 도포한다.

[0273] 요철이 형성된 필름 기재를 이용했을 경우, 상기 필름 기재에 형성된 기능층에 요철이 형성되어 방현성을 가지는 방현층으로서 기능한다. 상기 요철의 형상은, 요구되는 방현성에 따라 결정되며, 보다 바람직한 요철의 형상은 거칠기 계수 Ra에 따라 규정하는 것이 가능하고, Ra: 0.01㎛ 이상, Sm: 50㎛ ~ 500㎛, 평균 경사각: 0.1° ~ 3.0° 인 것이 보다 바람직하다.

[0274] 기능층을 형성할 때, 복수층을 형성할 수도 있다. 예를 들면, 복수의 하드 코트층을 형성하는 경우, 필름 기재상, 또는, 필름 기재의 이형층 상에 제1 하드 코트층을 형성하고, 제1 하드 코트층 상에 제2 하드 코트층을 형성한다. 그 후, 공정(A1)에서, 제2 하드 코트층 측에 우레탄(메타)아크릴레이트를 포함하는 에너지선 경화형 조성물을 도포한다. 상기 제2 하드 코트층 대신에, 방현층을 형성해도 된다.

[0275] 또한, 반사 방지층을 형성하는 경우, 필름 기재상, 또는, 필름 기재의 이형층 상에 저굴절률층을 형성하고, 상기 저굴절률층 상에 고굴절률층을 형성한다. 또한, 공정(A1)에서 고굴절률층 측에 우레탄(메타)아크릴레이트를 포함하는 에너지선 경화형 조성물을 도포한다. 이것에 의해, 필름 기재, 기능층, 보호 필름의 순서로 적층된 필름 적층체를 얻을 수 있다.

[0276] 《편광판의 제조 방법》

[0277] 본 발명에 따른 편광판은, 편광 필름의 적어도 한 면에 본 발명에 따른 보호 필름을 구비한다. 본 발명에 따른 편광판의 제조 방법에서는, 상기 보호 필름을 편광 필름에 첩합하는 점이 중요하고, 첩합 수법은 공지의 수법을 채용하면 되며, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0278] 보호 필름으로서는, 보호 필름을 단독으로 사용해도 되지만, 취급하기 용이한 점에서, 필름 적층체, 즉, 필름 기재와 함께 보호 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

[0279] 예를 들면, 보호 필름 형성 공정 후, 또는, 기능층 형성 공정 및 보호 필름 형성 공정 후, 보호 필름을 구비하는 적층체를 얻은 후, 상기 필름 적층체의 보호 필름 측으로 편광 필름에 첩합하면, 본 발명에 따른 편광판을 얻을 수 있다.

[0280] 편광판의 제조 방법과 관련되는 공정을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 공정(C1)~(C4)는, 보호 필름 형성 공정 후, 또는, 기능층 형성 공정 및 보호 필름 형성 공정 후에 실시된다.

[0281] (C1) 필름 적층체의 보호 필름측(또는 편광 필름)에 자외선 경화형 접착제를 도포하는 도공 공정,

[0282] (C2) 도공 공정으로 도포된 자외선 경화형 접착제 면에 편광 필름(또는 필름 적층체의 보호 필름측)을 겹쳐 가압하는 첩합공정,

[0283] (C3) 편광 필름에 자외선 경화형 접착제를 통해서 보호 필름이 첩합된 필름 적층체에 대해서, 자외선 조사 장치로부터 자외선을 조사함으로써, 자외선 경화형 접착제를 경화시키는 경화 공정,

[0284] (C4) 필요에 따라서 적층 필름으로부터 필름 기재(지지기재)를 박리 제거하는 박리 공정.

[0285] 도공 공정(C1)에서는, 편광 필름의 첩합면이 되는, 필름 적층체의 보호 필름 측에 자외선 경화형 접착제를 도포

한다(또는, 필름 적층체의 보호 필름 측에 대신해, 편광 필름에 자외선 경화형 접착제를 도포한다). 여기서 이용하는 도공기로서는, 공지의 것을 적절히 이용할 수 있으며, 예를 들면, 그라비아 롤을 이용하는 도공기 등을 들 수 있다.

[0286] 첩합 공정(C2)에서는, 도공 공정(C1)을 거친 후, 필름 적층체의 접착제 도포면에, 편광 필름을 겹쳐 가압하면서 첩합이 행해진다(도공 공정(C1)에서 편광 필름에 자외선 경화형 접착제를 도포했을 경우, 자외선 경화형 접착제면에 필름 적층체의 보호 필름측을 겹쳐 가압하면서 첩합이 행해진다). 첩합 공정에서의 가압에는, 공지의 수단을 이용할 수 있지만, 연속 반송하면서의 가압이 가능하다고 하는 관점에서는, 한쌍의 니프 롤에 의해 끼워지는 방식이 바람직하게 이용되며, 가압시의 압력은, 한쌍의 니프 롤에 의해 끼워지는 경우의 선압으로 150~500N/cm 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0287] 경화 공정(C3)에서는, 편광 필름에 필름 적층체를 첩합 한 후, 자외선 조사 장치로부터 자외선을 조사하고, 자외선 경화형 접착제를 경화시킨다. 자외선은 필름 적층체 너머로 조사된다. 이용하는 자외선 광원은 특별히 한정되지 않지만, 파장 400nm 이하에서 발광 분포를 가진다, 예를 들어, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 케미컬 램프, 블랙 라이트 램프, 마이크로 웨이브 여기 수은등, 메탈할라이드 램프 등을 이용할 수 있다. 에폭시 화합물을 에너지선 경화성 성분으로 하는 접착제를 이용하는 경우, 일반적인 중합 개시제가 나타내는 흡수 파장을 고려하면, 400nm 이하의 빛을 많이 가지는 고압 수은등 또는 메탈할라이드 램프가, 자외선 광원으로서 바람직하게 이용된다.

[0288] 박리 공정(C4)은, 필요에 따라서 적절히 행해지는 공정이며, 본 공정에 의해 보호 필름상에 적층되어 있는 필름 기재를 박리하고 제거하는(필름 기재가 복수층인 경우, 필름 기재의 일부를 박리하고 제거한다) 것으로써, 편광판을 얻을 수 있다. 편광판을 추가로 가공하는 경우 등에 있어서, 보호 필름의 표면을 후 가공 공정에 있어서 보호해 두고 싶은 경우 등은, 이들 가공의 종료 후에 필름 기재를 박리하면 된다.

[0289] [실시예]

[0290] 이하, 실시예 및 비교예에 근거해, 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 실시 예의 내용으로 한정되는 것은 아니다. 수득된 필름 적층체로부터 폴리에스테르 필름 기재를 박리한 보호 필름(필름 기재에 기능층을 형성했을 경우, 보호 필름 및 기능층)을 측정 대상으로 하고, 상기 보호 필름의 투습도 및 인장 강도는 이하의 측정 방법으로 측정하였다.

[0291] [막 두께]

[0292] 디지털 리니어 게이지 D-10HS 및 디지털 카운터 C-7HS(주식회사 오자키 제작소제)를 이용하여, 보호 필름(또는 보호 필름+기능층)의 막 두께를 측정하였다.

[0293] [투습도]

[0294] JIS Z0208의 투습도 시험법(컵법)에 준하여, 보호 필름에 대해, 온도 40℃, 습도 90%RH의 분위기 중, 시험편의 면적 $1m^2$ 당 24시간에 통과하는 수증기의 그램수를 측정하였다.

[0295] [자립성]

[0296] 보호 필름을 15mm×160mm의 사이즈로 재단한 샘플 필름에 대해, 그 긴 변을 인장 방향으로 하고, 「텐시론 RTF-24」(야마토과학제)를 이용하여, 잡는 구간이 100mm가 되도록 샘플 필름의 양단을 잡는 도구로 유지하고, 상온(25℃)에서 측정 하중 범위 40N, 측정 속도 20mm/min에서의 응력-변형 곡선의 최대 기울기로부터, 인장 탄성률 및/또는 인장 강도를 구하였다.

[0297] 자립성의 평가에 있어서, 샘플 필름의 인장 탄성률이 1500MPa 이상, 2500MPa 미만의 경우, ○로 판정하고, 인장 탄성률이 2500MPa 이상의 경우, ◎라고 판정하며, ○ 또는 ◎의 경우, 자립성이 있는 것으로 판정하였다. 한편, PET 필름으로부터 박리한 단계에서 형성한 막이 무너진 경우, 측정 불가능으로서 ×로 판정하였다.

[0298] 한편, 인장 강도의 경우에는, 샘플 필름의 인장 강도가 15MPa 이상, 25MPa 미만의 경우, ○로 판정하고, 인장 강도가 25MPa 이상의 경우, ◎라고 판정하며, ○ 또는 ◎의 경우, 자립성이 있는 것으로 판정하였다. 한편, PET 필름으로부터 박리한 단계에서 형성한 막이 무너진 경우, 측정 불가능으로서 ×로 판정하였다.

[0299] [제조예 1]

[0300] 화합물 1의 합성:

[0301] 트리시클로데칸디메탄올 196.29g(1몰)과, ε-카프로락톤 228.29g(2몰)을 플라스크에 넣고, 120℃까지 승온하며, 촉매로서 모노부틸주석옥사이드 50ppm을 첨가하였다. 그 후, 질소 기류하에서, 잔존한 ε-카프로락톤이 가스크로마토그래피로 1% 이하가 될 때까지 반응을 실시하여, 디올(1)을 얻었다.

[0302] 다른 플라스크에 이소포론 디이소시아네이트 444.58g(2몰)을 넣고, 반응 온도 70℃에서, 디올(1) 425.57g(1몰)을 가하여 잔존한 이소시아네이트기가 5.7% 된 시점에서 2-히드록시에틸 아크릴레이트 232.24g(2몰), 디부틸주석라우릴레이트 0.35g을 가하고 잔존한 이소시아네이트기가 0.1%가 될 때까지 반응을 실시해, 반복 단위(블록A)를 생성시키는 모노머인 우레탄 아크릴레이트(화합물1)를 얻었다(화합물1의 반복 단위는, 일반식(1a)에 있어서 m이 1이다).

[0303] [제조예 2]

[0304] 화합물 2의 합성:

[0305] ε-카프로락톤 114.14g(1몰), 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트 116.12g(1 몰)을 질소 기류하, 120℃에서 반응시키고, 100중량부의 ε-카프로락톤 114.14g(1몰)에 대해서, 촉매로서 주식회사 크레하제 구상 활성탄 BAC를 5중량부 첨가하였으며, 2-히드록시에틸 아크릴레이트의 라디칼 중합을 억제하기 위해, 4-메톡시페놀을 중합계 전체에 대해서 500mg/Kg 첨가하였다. 그 후, ε-카프로락톤이 가스크로마토그래피로 1% 이하가 될 때까지 반응을 실시하고, ε-카프로락톤 변성 히드록시에틸 아크릴레이트(2)를 얻었다.

[0306] 플라스크에 이소포론 디이소시아네이트 444.58g(2몰)을 넣고, 반응 온도 70℃에서, 트리시클로데칸디메탄올 196.29g(1몰)를 가해, 잔존 이소시아네이트기가 5.7%가 된 시점에서 ε-카프로락톤 변성 히드록시에틸 아크릴레이트(2) 2몰 460.52g을 더해 잔존 이소시아네이트기가 0.1%가 될 때까지 반응을 실시하고, 반복 단위를 생성시키는 모노머인 우레탄 아크릴레이트(화합물 2)를 얻었다(화합물 2의 반복 단위는, 일반식(2a)에 있어서 m이 1이다).

[0307] [제조예 3]

[0308] 디올(1)의 합성량을 2배로 변경하고, 이소포론 디이소시아네이트의 사용량을 2몰에서 3몰로 변경한 점 이외는 제조예 1과 같게 하여, 반복 단위를 생성시키는 모노머인 화합물 1a를 얻었다(화합물 1a의 반복 단위는, 일반식(1a)에 있어서 m이 2이다).

[0309] [제조예 4]

[0310] 디올(1)의 합성량을 3배로 변경하고, 이소포론 디이소시아네이트의 사용량을 2몰에서 4몰로 변경한 점 이외는 제조예 1과 같게 하여, 화합물 1b를 얻었다(화합물 1b의 반복 단위는, 일반식(1a)에 있어서 m이 3이다).

[0311] [실시예 1: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0312] 애플리케이터를 이용하여, 파낙사제 비실리콘계 박리 PET SG-1(38㎛ 두께)의 박리층 측에 하기 보호 필름 형성용 에너지선 경화형 조성물(1)을 도포하였다. 에너지선 경화형 조성물(P1)은 톨루엔을 함유하고 있으며, 고형분율(NV)이 60%이다.

표 1

에너지선 경화형 조성물(P1)

[0313]

종류	상품명	중량부
모노머	-(화합물1)	94.5
개시제	TPO(BASF 제팬 주식회사)	5
레벨링제	F471H(DIC주식회사)	0.5

[0314] 에너지선 경화형 조성물(P1)의 도포 두께는, 건조 후의 막 두께가 20㎛~30㎛가 되도록 조정하였다. 건조로 내 온도 100℃로 설정한 클린 오븐 내에서, 도공막을 건조시키고, 그 후, 질소 분위기하에서 피크 조도 326mW/cm^2,

적산광량 192mJ/cm^2의 조건으로 자외선 경화시켜, PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0315] [실시예 2: 폴리에스테르 필름 기재/ HC층/ 보호 필름]

[0316] 리버스 코팅법에 의해서, 파낙사제 비실리콘계 박리 PET SG-1(38㎛ 두께)의 박리층 측에 하기 HC층 형성용 에너지선 경화형 조성물(HC1)을 도포하였다. 형성한 도공막을 100℃에서 1분간 건조하고, 질소 분위기 중에서, 1등(燈)의 120W/cm 집광형 고압 수은등을 이용해 자외선 조사를 실시하고(조사 거리 10cm, 조사 시간 30초), 도공막을 경화해, 두께 2.5㎛, 굴절률 1.52의 하드 코트층(HC층)을 형성하였다.

표 2

에너지선 경화형 조성물(ＨＣ１)

[0317]

종류	상품명	중량부
올리고머	UV7600B일본 합성 화학사 제(고형분 농도100%)	38
중합개시제	이르가 큐어 184 (BASF 제팬 주식회사)	2
용제	메틸에틸케톤	36
용제	시클로헥산	24

[0318] 이어서, 실시예 1에 기재된 에너지선 경화형 조성물(P1)을 상기 HC층 측에 실시예 1과 동일 조건에서, 도포 및 건조하여, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0319] [실시예 3: 폴리에스테르 필름 기재/ AG층(필러 함유)/ 보호 필름]

[0320] 바 코팅법에 의해서, 이형필름의 지지체가 되는 PET 필름(유니티카제 제품명: 엠블렛 S-50)의 한 면 상에 건조막 두께가 2㎛가 되도록 이형층 용의 도공액을 도공하여, 도공막을 140℃에서 1분간 건조한 후, 경화시켰다. 이와 같이 하여 PET 필름상에 표면 요철을 가진 두께 2㎛의 이형층을 가지는 지지체를 얻었다. 이어서, 상기 이형층 상에 하기의 AG층 형성용 에너지선 경화형 조성물(AG1)을 도포하였다.

표 3

AG층 형성용 에너지선 경화형 조성물(ＡＧ１)

[0321]

종류	상품명	중량부
다관능 아크릴레이트	KAYARAD PET-30 (일본화약주식회사)	19.35
다관능 아크릴레이트	NK 에스테르 A-TMPT (신나카무라 화학공업 주식회사)	8.29
광중합 개시제	이르가큐어 184 (BASF 제팬 주식회사)	0.83
투과성 미립자	테크폴리머(n=1.54、입경 3.5㎛) (세키스이카세이힝 공업주식회사)	1.38
레벨링제	메가 팩 F471 (DIC주식회사)	0.15
MIBK	-	35
IPA	-	35

[0322] 도포 두께는, 바 코팅 방식에서 드라이 막 두께가 6㎛가 되도록 조정하였다. AG1의 도공막을 100℃에서 1분간 건조한 후, 자외선 조사(램프: 고압 수은등, 램프 출력: 120W/cm, 적산 광량: 120mJ/cm)하여, 도공막을 경화시

켰다. 더 계속해서, 실시예 1에 기재된 에너지선 경화형 조성물(P1)을 상기 AG층 측에 실시예 1과 동일 조건으로, 도포 및 건조하고, AG층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0323] [실시예 4: 폴리에스테르 필름 기재/ HC층(필러없는 AG)/ 보호 필름]

[0324] 바 코팅법에 의해서, 이형필름의 지지체가 되는 PET 필름(유니티카제 제품명: 엠블렛 S-50)의 한 면 상에 건조 막 두께가 2㎛가 되도록 이형층용의 도공액을 도공해, 도공막을 140℃에서 1분간 건조한 후, 경화시켰다. 이와 같이 하여 PET 필름 상에 표면 요철을 가진 두께 2㎛의 이형층을 가지는 지지체를 얻었다. 이어서, 실시예 3의 AG1의 도포와 동일하게 하여, 상기 이형층 상에 하기의 HC층 형성용 에너지선 경화형 조성물(HC2)을 도포 후, 경화시켰다.

표 4

HC층 형성용 에너지선 경화형 조성물(HC2)

[0325]

종류	상품명	중량부
다관능 아크릴레이트	KAYARAD PET-30 (일본화약주식회사)	20.29
다관능 아크릴레이트	NK 에스테르 A-TMPT (신나카무라 화학공업 주식회사)	8.7
광중합 개시제	이르가큐어 184 (BASF 제팬 주식회사)	0.87
레벨링제	메가 팩 F471 (DIC주식회사)	0.14
MIBK	-	35
IPA	-	35

[0326] 더 계속해서, 실시예 1에 기재된 에너지선 경화형 조성물(P1)을 상기 HC층 측에 실시예 1과 동일한 조건으로, 도포 및 건조하여, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0327] [실시예 5: 폴리에스테르 필름 기재/ 저굴절률층/ 고굴절률층 겸 AG층/ 보호 필름]

[0328] 바 코팅법에 의해서, 이형필름의 지지체가 되는 PET 필름(유니티카제 제품명: 엠블렛 S-50)의 한 면 상에 건조 막 두께가 2㎛가 되도록 이형층 용의 도공액을 도공하고, 도공막을 140℃에서 1분간 건조한 후, 경화시켰다. 이와 같이 하여 PET 필름 상에 표면 요철을 가진 두께 2㎛의 이형층을 가지는 지지체를 얻었다.

[0329] 리버스 코팅법에 의해서, 상기 이형층 상에 이하의 저굴절률 도료(LR1)를 도포하고, 100℃에서 1분간, 도공막을 건조시켜, 두께 0.1㎛, 굴절률 1.38의 요철이 있는 저굴절률층을 형성하였다. 그 후, 저굴절률층의 경화 때문에, 60℃에서 120시간 정치하였다.

표 5

저 굴절률 도료(LR1)

[0330]

종류	상품명	중량부
중공 실리카 함유 저굴절률 도료	ELCOM TG1001SIC (고형분2.8%、닛키촉매화성공업주식회사)	65
이소프로필 알코올	-	35

[0331] 이어서, 바 코팅 방식에 의해서, 건조 막 두께가 6㎛가 되도록 실시예 3에 기재한 AG층 형성용 에너지선 경화형 조성물(AG1)을 상기 저굴절률층 상에 도포하고, 100℃에서 1분간 건조한 후, 자외선 조사하여(램프: 고압 수은

등, 램프 출력: 120W/cm, 적산 광량: 120mJ/cm^2), 도공막을 경화시켜, AG층을 형성하였다.

[0332] 더 계속해서, 실시예 1에 기재된 에너지선 경화형 조성물(P1)을 상기 AG층 측에 실시예 1과 동일 조건으로, 도포 및 건조하여, AG층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0333] [실시예 6: 폴리에스테르 필름 기재/ 저굴절률층/ 고굴절률층 겸 HC층/ 보호 필름]

[0334] 애플리케이터를 이용하여, 파낙사제 비실리콘계 박리 PET SG-1(38㎛ 두께)의 박리층 측에 실시예 5에 기재한 저굴절률 도료(LR1)를 도공하고, 도공막을 100℃에서 1분간 건조한 후, 경화시켜 두께 0.1㎛, 굴절률 1.38의 저굴절률층을 형성하였다. 그 후, 저굴절률층의 경화를 위해, 60℃에서 120시간 정치하였다.

[0335] 이어서, 리버스 코팅법에 의해서, 상기 저굴절률층 상에 하기의 HC층 형성용 에너지선 경화형 조성물(HC3)을 도포하였다. 100℃에서 1분간 건조 후, 질소 분위기 중에서 120W/cm 집광형 고압 수은등 1등으로 자외선 조사(조사 거리 10 cm, 조사 시간 30초)를 실시하고 도공막을 경화시켜, 두께 2.5㎛, 굴절률 1.64의 HC층을 형성하였다.

표 6

HC층 형성용 에너지선 경화형 조성물(HC3)

종류	상품명	중량부
폴리에스테르 수지※1	-	7
디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트	-	1.8
ITO분말※2	-	34
n-부탄올/크실렌 (중량비: 4/6)	-	57.2
광중합 개시제	이르가큐어 907 (BASF 제팬 주식회사)	0.2

※1 이소프탈산 및 아디프산으로 이루어진 다염기산과, 네오펜틸글리콜을 반응시켜 합성하였다(중량 평균 분자량 65000, 산가 7mgKOH/g, 비휘발분 60%)

※2 ITO 분말의 평균 입자경은 0.05㎛, In에 대한 Sn 함유량이 5몰%이다

[0336]

[0337] 더 계속해서, 실시예 1에 기재된 에너지선 경화형 조성물(P1)을 상기 HC층 측에 실시예 1과 동일 조건으로, 도포 및 건조하여, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

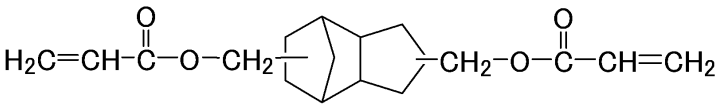
[0338] [실시예 7~9: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0339] 실시예 7에서는 화합물 1을 화합물 2로 변경하고, 실시예 8에서는 화합물 1을 화합물 1a로 변경하며, 실시예 9에서는 화합물 1을 화합물 1b로 변경하고, 상기 변경 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0340] [비교예 1]

[0341] 화합물 1을 하기 일반식(12a)으로 나타내는 화합물 3(신나카무라 화학공업주식회사제)으로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 경화막을 형성하고, 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0342] [화학식 32]



・・・일반식(１２ａ)

[0343]

표 7

평가결과

	화합물	기능층	막 두께 (μ)	투습도 g/(m²・24h)	인장 탄성률 (MPa)	자립성
실시예1	1	–	24	77	2846	◎
실시예2	1	HC층	26	73	3080	◎
실시예3	1	AG층	29	70	3151	◎
실시예4	1	HC(AG)층	29	72	3128	◎
실시예5	1	저굴절률층/ 고굴절률층 겸 AG층	29	69	3201	◎
실시예6	1	저굴절률층/ 고굴절률층 겸 HC층	26	70	3025	◎
실시예7	2	–	23	93	2989	◎
실시예8	1a	–	25	123	2182	○
실시예9	1b	–	21	125	2458	○
비교예1	3	–	–	–	–	×

[0344]

[0345] 표 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1~6의 화합물 1, 실시예 7의 화합물 2를 이용했을 경우에, 매우 저투습도의 보호 필름을 얻을 수 있었다. 또한, 실시예 2~6에서는, 기능층에 의해 투습도가 보다 낮아지고 있다. 인장 탄성률에 대해서도 높은 값을 얻을 수 있으며 매우 유용한 보호 필름을 얻을 수 있었다. 실시예 8, 9에 있어서의 화합물 1a, 1b를 원료로 하는 보호 필름은, 실시예 1(화합물 1)에 비해서는 열등하지만, 저투습도를 달성하고 있다. 또한, 인장 탄성률의 평가가 ○이며, 본 발명에 따른 보호 필름으로서 충분한 자립성이 얻어지고 있다.

[0346] 한편, 비교예 1에서 형성한 경화막은 매우 딱딱하고 취약하여, PET 필름으로부터 박리하면 무너져 버리기 때문에, 막 두께, 투습도 및 인장 강도의 측정을 실시하지 못하고, 자립성이 전혀 없었다. 화합물 3을 합성할 때, 1종류만의 포화 환상 지방족기를 가진 모노머를 사용했기 때문에, 화합물 3의 반복 단위에는 1 종류만의 포화 환상 지방족기가 포함되어 있다. 이 때문에, 반복 단위간의 응집력이 과도하게 높아져, 취성이 높은 경화막이 형성되었다고 생각할 수 있다.

[0347] [실시예 10: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0348] 애플리케이터를 이용하여, 파낙사제 비실리콘계 박리 PET SG-1(38㎛ 두께)의 박리층 측에 하기 보호 필름 형성용 에너지선 경화형 조성물(P2)을 도포하였다. 에너지선 경화형 조성물(P2)은 톨루엔을 함유하고 있으며, 고형분율(NV)이 60%이다.

표 8

에너지선 경화형 조성물(Ｐ２)

종류	상품명	중량부
모노머	-(화합물1)	95
개시제	ＴＰＯ(ＢＡＳＦ 제팬 주식회사)	5

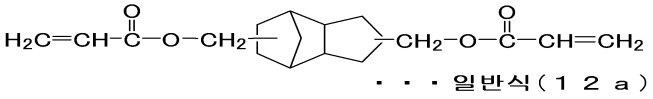
[0349]

[0350] 에너지선 경화형 조성물(P2)의 도포 두께는, 건조 후의 막 두께가 20㎛~30㎛가 되도록 도공 조건을 조정하였다. 건조로 내 온도 100℃로 설정한 클린 오븐 내에서, 도공막을 건조시켜, 그 후, 질소 분위기하에서 피크 조도 326mW/cm^2, 적산 광 량 192mJ/cm^2의 조건으로 자외선 경화시켜, PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0351] [실시예 11: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0352] 실시예 10에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 66.5중량부의 화합물 1 및 28.5중량부의 화합물 3으로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 화합물 3은, 블록 B를 생성시키는 모노머이며, 하기 일반식(12a)으로 나타낸다. 상기 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0353] [화학식 33]

[0354] 

・・・일반식(１２ａ)

[0355] [실시예 12: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0356] 실시예 10에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 47.5중량부의 화합물 1 및 47.5중량부의 화합물 3으로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0357] [실시예 13: 폴리에스테르 필름 기재/ HC층/ 보호 필름]

[0358] 실시예 2와 동일하게 하여, PET 필름(PET SG-1)에 HC층을 형성하였다. 이어서, 실시예 12에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 HC층 측에 실시예 12와 동일 조건으로, 도포 및 건조해, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0359] [실시예 14: 폴리에스테르 필름 기재/ AG층(필러 함유)/ 보호 필름]

[0360] 실시예 3과 동일하게 하여, PET 필름(유니티카제 제품명: 엠블렛 S-50)에 AG1의 도공막을 경화시켰다. 이어서, 실시예 12에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 AG층 측에 실시예 12와 동일 조건으로, 도포 및 건조해, AG층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0361] [실시예 15: 폴리에스테르 필름 기재/ HC층(필러없는 AG)/ 보호 필름]

[0362] 실시예 4와 동일하게 하여, PET 필름(유니티카제 제품명: 엠블렛 S-50)에 HC층을 형성하였다. 이어서, 실시예 12에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 HC층 측에 실시예 12와 동일 조건으로, 도포 및 건조해, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0363] [실시예 16: 폴리에스테르 필름 기재/ 저굴절률층/ 고굴절률층 겸 AG층/ 보호 필름]

[0364] 실시예 5와 동일하게 하여, PET 필름에 저굴절률층을 형성하고, 또한, 저굴절률층 상에 AG층을 형성하였다. 이어서, 실시예 12에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 AG층 측에 실시예 12와 동일 조건으로, 도포 및 건조해, AG층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0365] [실시예 17: 폴리에스테르 필름 기재/ 저굴절률층/ 고굴절률층 겸 HC층/ 보호 필름]

[0366] 실시예 6과 동일하게 하여, PET 필름에 저굴절률층을 형성하고, 이 저굴절률층 상에 HC층을 형성하였다. 이어서, 실시예 12에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 HC층 측에 실시예 12와 동일 조건으로, 도포 및 건조해, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0367] [실시예 18: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0368] 실시예 10에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 28.5중량부의 화합물 1 및 66.5중량부의 화합물 3으로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다.

이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0369] [실시예 19: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0370] 실시예 10에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 19중량부의 화합물 1 및 76중량부의 화합물 3으로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0371] [비교예 2]

[0372] 실시예 10에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 95중량부의 화합물 3으로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다(화합물 1을 사용안함). 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0373] [실시예 20]

[0374] 화합물 1을 화합물 2로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여, PET 필름의 한 면에 경화막을 형성하여, 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0375] [실시예 21]

[0376] 실시예 20에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 2)를, 57중량부의 화합물 2 및 38중량부의 화합물 3으로 변경한 점 이외는 실시예 20과 동일하게 하여, PET 필름의 한 면에 경화막을 형성하여, 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0377] [실시예 22]

[0378] 실시예 10에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를 95중량부의 화합물 1a로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여, PET 필름의 한 면에 경화막을 형성하여, 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0379] [실시예 23]

[0380] 실시예 22에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1a)를 38중량부의 화합물 1a 및 57중량부의 화합물 3으로 변경한 점 이외는 실시예 10과 동일하게 하여, PET 필름의 한 면에 경화막을 형성하여, 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

평가결과

	모노머				기능층	막 두께 (μ)	투습도 g/(m²·24h)	인장 탄성률 (MPa)	자립성
	A			B					
	1	2	1a	3					
실시예 10	100					24	77	2846	◎
실시예 11	70			30		24	60	3035	◎
실시예 12	50			50		28	49	3081	◎
실시예 13	50			50	HC층	31	43	3170	◎
실시예 14	50			50	AG층	38	40	3315	◎
실시예 15	50			50	HC (AG)층	39	40	3290	◎
실시예 16	50			50	저굴절률층/ 고굴절률층 겸 AG층	29	61	3303	◎
실시예 17	50			50	저굴절률층/ 고굴절률층 겸 HC층	24	65	3009	◎
실시예 18	30			70		39	37	3119	◎
실시예 19	20			80		29	41	3133	◎
비교예 2				100		–	–	–	×
실시예 20		100				23	93	2989	◎
실시예 21		60		40		38	58	3103	◎
실시예 22			100			25	123	2182	○
실시예 23			40	60		30	103	2648	◎

[0381]

[0382] 표 9에 나타낸 바와 같이, 실시예 10에서는, 모노머로서 화합물 1만을 사용하고, 화합물 3을 사용하지 않은 결과, 얻어진 보호 필름은, 막 두께가 24㎛의 상태로 투습도가 77g/(m^2·24h)이었다. 이어서, 실시예 11에서는, 모노머 B로서 화합물 3을 이용한 결과, 얻어진 보호 필름의 투습도는 60g/(m^2·24h)이며, 저투습도의 보필름이 얻어진 것을 알 수 있다.

[0383] 다음에, 실시예 12에서는, 화합물 3의 비율을 높인 결과, 보다 투습도가 저하하는 경향을 확인할 수 있었다. 실시예 13~17에서는, 보호 필름에 기능층을 마련한 결과, 저투습성이 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 실시예 18 및 실시예 19에서는, 또한 화합물 3의 비율을 높인 결과, 투습도가 더 저하하는 경향을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 11~19로 얻어진 보호 필름은 높은 인장 탄성률을 가지고, 충분한 자립성을 가지고 있는 것도 실증되고 있다.

[0384] 이에 비해, 비교예 2에서는 모노머로서 화합물 1을 이용하지 않고, 화합물 3만을 이용한 결과, 얻어진 경화막은 매우 딱딱하고 취약하며, PET 필름으로부터 박리하면 무너져 버리기 때문에, 막 두께, 투습도 및 인장 강도의 측정을 실시하지 못하고, 자립성이 전혀 없었다. 화합물 3을 합성할 때, 1 종류만의 포화 환상 지방족기를 가진 모노머를 사용하고 있으며, 화합물 3에는 1 종류만의 포화 환상 지방족기가 포함되어 있다. 이 때문에, 모노머 단위간의 응집력이 과도하게 높아져, 취성이 높은 경화막이 형성되었다고 생각할 수 있다.

[0385] 실시예 20에서는, 모노머로서 화합물 2를 사용하고, 실시예 21에서는, 화합물 2에 더해 화합물 3을 사용했는데, 양 예의 비교로부터, 실시예 11에서는 투습도의 저하 효과를 확인할 수 있었다. 모노머로서 화합물 3을 이용한 실시예 22와 실시예 23의 비교로부터도, 실시예 23에서는 투습도의 저하 효과를 확인할 수 있었다.

[0386] [실시예 24: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

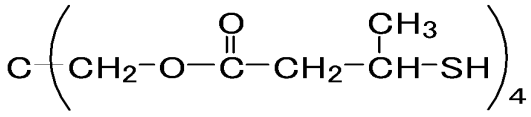
[0387] 애플리케이터를 이용하여, 파낙사제 비실리콘계 박리 PET SG-1(38㎛ 두께)의 박리층 측에 실시예 10에서 사용한 보호 필름 형성용 에너지선 경화형 조성물(P2)을 도포하였다. 에너지선 경화형 조성물(P2)은 톨루엔을 함유하고 있으며, 고형분율(NV)이 60%이다.

[0388] 에너지선 경화형 조성물(P2)의 도포 두께는, 건조 후의 막 두께가 20㎛~30㎛가 되도록 도공 조건을 조정하였다. 건조로 내 온도 100℃로 설정한 클린 오븐 내에서, 도공막을 건조시키고, 그 후, 질소 분위기하에서 피크 조도 326mW/cm^2, 적산 광량 192mJ/cm^2의 조건으로 자외선 경화시켜, PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0389] [실시예 25: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0390] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 90.25중량부의 화합물 1 및 4.75중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 화합물 4(쇼와덴쿠 주식회사제)는 티올이며, 그 구조는 하기 일반식(14a)으로 나타낸다. 상기 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0391] [화학식 34]



[0392] ··· 일반식(１４ａ)

[0393] [실시예 26: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0394] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 85.5중량부의 화합물 1 및 9.5중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0395] [실시예 27: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0396] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 76중량부의 화합물 1 및 19중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0397] [실시예 28: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0398] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 66.5중량부의 화합물 1 및 28.5중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0399] [실시예 29: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0400] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 57중량부의 화합물 1 및 38중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0401] [실시예 30: 폴리에스테르 필름 기재/ HC층/ 보호 필름]

[0402] 실시예 2와 동일하게 하여, PET 필름(PET SG-1)에 HC층을 형성하였다. 이어서, 실시예 26에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 HC층 측에 실시예 26과 동일 조건으로, 도포 및 건조해, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0403] [실시예 31: 폴리에스테르 필름 기재/ AG층(필러 함유)/ 보호 필름]

[0404] 실시예 3과 동일하게 하여, PET 필름(유니티카제 제품명: 엠블렛 S-50)에 AG1의 도공막을 경화시켰다. 이어서, 실시예 26에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 AG층 측에 실시예 26과 동일 조건으로, 도포 및 건조해,

AG층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0405] [실시예 32: 폴리에스테르 필름 기재/ HC층(필러없는 AG)/ 보호 필름]

[0406] 실시예 4와 동일하게 하여, PET 필름(유니티카제 제품명: 엠블렛 S-50)에 HC층을 형성하였다. 이어서, 실시예 26에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 HC층 측에 실시예 26과 동일 조건으로, 도포 및 건조해, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0407] [실시예 33: 폴리에스테르 필름 기재/ 저굴절률층/ 고굴절률층 겸 AG층/ 보호 필름]

[0408] 실시예 5와 동일하게 하여, PET 필름에 저굴절률층을 형성하고, 또한, 저굴절률층 상에 AG층을 형성하였다. 이어서, 실시예 26에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 AG층 측에 실시예 26과 동일 조건으로, 도포 및 건조해, AG층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0409] [실시예 34: 폴리에스테르 필름 기재/ 저굴절률층/ 고굴절률층 겸 HC층/ 보호 필름]

[0410] 실시예 6과 동일하게 하여, PET 필름에 저굴절률층을 형성하고, 이 저굴절률층 상에 HC층을 형성하였다. 이어서, 실시예 26에서 사용한 에너지선 경화형 조성물을 상기 HC층 측에 실시예 26과 동일 조건으로, 도포 및 건조하고, HC층 측에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0411] [실시예 35]

[0412] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 95중량부의 화합물 2로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다(화합물 1을 사용 안함). 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0413] [실시예 36: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0414] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 85.5중량부의 화합물 2 및 9.5중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0415] [실시예 37]

[0416] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 95중량부의 화합물 1a로 변경한 점 이외는 실시예 25와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다(화합물 1을 사용 안함). 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0417] [실시예 38: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0418] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 76중량부의 화합물 1a 및 19중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0419] [실시예 39]

[0420] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 95중량부의 화합물 1b로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다(화합물 1을 사용 안함). 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0421] [실시예 40: 폴리에스테르 필름 기재/ 보호 필름]

[0422] 실시예 24에서 사용한 모노머(95중량부의 화합물 1)를, 90.25중량부의 화합물 1b 및 4.75중량부의 화합물 4로 변경한 점 이외는 실시예 24와 동일하게 하여 PET 필름의 한 면에 보호 필름이 형성된 필름 적층체를 얻었다. 이 필름 적층체에 대한 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

표 10

평가결과

	화합물 %					기능층	막 두께 μm	투습도 g/(m²·24h)	인장 탄성률 MPa	자립성
	1	2	1a	1b	4					
실시예 24	100						24	77	20	○
실시예 25	95				5		25	86	30	◎
실시예 26	90				10		22	96	37	◎
실시예 27	80				20		35	105	45	◎
실시예 28	70				30		28	143	54	◎
실시예 29	60				40		30	310	66	◎
실시예 30	90				10	HC	25	90	40	◎
실시예 31	90				10	AG	38	82	43	◎
실시예 32	90				10	HC(AG)	39	79	43	◎
실시예 33	90				10	LR(AG)	33	87	44	◎
실시예 34	90				10	LR(HC)	24	90	39	◎
실시예 35		100					23	93	16	○
실시예 36		90			10		30	101	31	◎
실시예 37			100				25	123	17	○
실시예 38			80		20		38	140	34	◎
실시예 39				100			21	125	12	○
실시예 40				95	5		25	120	25	◎

[0423]

[0424] 표 10에 나타낸 바와 같이, 실시예 24에서는, 모노머로서 화합물 1만을 사용하고, 화합물 4를 사용하지 않은 결과, 얻어진 보호 필름은 막 두께가 24㎛이며 투습도가 77g/(m^2·24h)이고, 인장 강도가 20MPa이었다. 이어서, 실시예 25에서는, 화합물 1에 티올인 화합물 4를 병용했는데, 얻어진 보호 필름은, 막 두께가 25㎛이며 투습도가 86g/(m^2·24h)이고, 인장 강도가 30MPa이었다. 양 결과를 비교하면, 실시예 25에서는, 투습도는 약간 증가했지만, 인장 강도는 1.5배가 되어 있어 인장 강도의 대폭적인 증가가 달성되고 있음을 알 수 있다.

[0425] 다음에, 실시예 26에서는, 화합물 4의 비율을 높인 결과, 실시예 25보다도 투습도가 약간 증가했지만, 인장 강도가 보다 증가하는 것이 확인되었다. 실시예 27, 28에서는, 각각 화합물 4의 비율을 20%, 30%로 증가시켰는데, 실시예 26의 결과 보다도 인장 강도가 더욱 증가하였다. 실시예 29에서는, 화합물 4의 비율을 40%로 더 끌어올렸는데, 인장 강도는 실시예 24의 3배 이상으로 매우 높은 값이었지만, 투습도가 매우 높아지는 결과가 되었다.

[0426] 실시예 30~34에서는, 보호 필름에 기능층을 마련하고 있는데, 실시예 26과 동일하게, 인장 강도가 우수한 보호 필름이 얻어졌음을 알 수 있다.

[0427] 실시예 35 이후에서는, 화합물 1을, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 다른 모노머로 변경하였다. 실시예 35에서는, 화합물 1을 화합물 2로 변경하고, 티올인 화합물 4를 병용하지 않은 결과, 얻어진 보호 필름은, 막 두께가 23㎛이며 투습도가 93g/(m^2·24h)이었다. 이에 비해, 실시예 36에서는, 화합물 2에 티올 화합물 4를 10% 병용했는데, 실시예 35보다도 인장 강도가 약 2배가 되어 있어 보호 필름의 인장 강도가 높아지는 경향을 확인할 수 있었다.

[0428] 동일하게, 화합물 1a에 대해 실시예 37 및 실시예 38, 화합물 1b에 대해 실시예 39 및 실시예 40을 실시했는데, 화합물 1a, 1b에 대해, 티올 화합물 4를 병용함으로써 보호 필름의 인장 강도가 높아지는 경향을 확인할 수 있었다.

[0429] 표 10에 기재한 평가 결과로부터 분명한 것처럼, 보호 필름의 제조에 있어서, 복수 종류의 포화 환상 지방족기를 가지는 우레탄(메타)아크릴레이트에, 티올 화합물을 병용하여 중합을 실시해 형성한 보호 필름은, 저투습성을 가지고, 높은 자립성을 가지는 것이 이해된다.

[0430] [산업상 이용가능성]

[0431] 본 발명에 따른 보호 필름은, 박층의 상태에서 저투습이며 자립성을 가지기 때문에, 저투습성이 요구되는 용도, 특히, 편광판의 구성 부재로서 유용하며, 다양한 분야에 적용 가능하다.