



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0064325
(43) 공개일자 2007년06월20일

(21) 출원번호 10-2007-7006096

(22) 출원일자 2007년03월16일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년03월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/015000

(87) 국제공개번호 WO 2006/019112

국제출원일자 2005년08월17일

국제공개일자 2006년02월23일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00239522 2004년08월19일 일본(JP)

(71) 출원인 제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오

(72) 발명자 세끼구찌, 마사유키
일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10 고오제이
에스알 가부시끼가이샤 내
우시노, 다꾸히로
일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10 고오제이
에스알 가부시끼가이샤 내
가와시마, 나오유키
일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10 고오제이
에스알 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 위혜숙
주성민

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 광학 필름, 편광판 및 액정 디스플레이

(57) 요약

본 발명은 액정 디스플레이에 사용했을 때에 탈색(착색)을 방지하고, 전방위에서 높은 콘트라스트가 얻어지는 등 양호한 시야각 보상 효과를 발휘하는 액정 디스플레이용 광학 필름을 제공한다.

본 발명에 따른 광학 필름은 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름(a)층을 적어도 1층 갖고, 상기 필름(a)층 상에 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 포함하는 필름(b)층을 가지면서, 하기 수학적 식 1 내지 4를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

<수학식 1>

$$0.1 \leq N_z \text{ 계수} \leq 0.9$$

<수학식 2>

$$0.5 \leq R_{450}/R_{550} \leq 0.9$$

<수학식 3>

$$1.0 \leq R_{650}/R_{550} \leq 1.3$$

<수학식 4>

$$200 \text{ nm} \leq R_{550} \leq 350 \text{ nm}$$

(R450, R550, R650은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 위상차 R을 나타냄)

특허청구의 범위

청구항 1.

양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름(a)층을 1층 이상 갖고,

상기 필름(a)층 상에 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 포함하는 두께 100 nm 내지 200,000 nm의 필름(b)층을 가지면 서,

하기 수학식 1 내지 4를 만족시키는 것을 특징으로 하는 광학 필름.

<수학식 1>

$$0.1 \leq N_z \text{ 계수} \leq 0.9$$

<수학식 2>

$$0.5 \leq R_{450}/R_{550} \leq 0.9$$

<수학식 3>

$$1.0 \leq R_{650}/R_{550} \leq 1.3$$

<수학식 4>

$$200 \text{ nm} \leq R_{550} \leq 350 \text{ nm}$$

[상기 수학식 중, N_z 계수는 $N_z \text{ 계수} = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 로 표시되고, R450, R550, R650은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 위상차 R을 나타내고, $R = (n_x - n_y) \times d$ 로 표시되며,

여기서, n_x 는 필름면 내에서의 최대 굴절률을 나타내고,

n_y 는 필름면 내에서 n_x 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내고,

n_z 는 n_x , n_y 에 대하여 직교하는 필름 두께 방향의 굴절률을 나타내며,
 d 는 필름의 두께(nm)를 나타냄]

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 필름(a)층이 상기 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하는 수지 필름(a')를 연신 처리하여 이루어지는 필름층이고,

상기 필름(b)층이 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 포함하는 수지 필름(b')을 연신 처리하여 이루어지는 필름층인 것을 특징으로 하는 광학 필름.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하는 수지 필름(a') 상에 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 코팅하여 수지 필름(b')층을 형성한 후에 연신 처리함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 광학 필름.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하는 수지 필름(a') 상에 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 코팅하고, 연신 처리한 후에, 추가로 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 코팅함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 광학 필름.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 필름(a)의 두께가 10,000 nm 내지 300,000 nm이면서, 상기 필름(a)가 하기 수학식 5 및 6을 만족시키는 것을 특징으로 하는 광학 필름.

<수학식 5>

$$1.0 \leq R_{a450} / R_{a550} \leq 1.3$$

<수학식 6>

$$0.7 \leq R_{a650} / R_{a550} \leq 1.0$$

[상기 수학식 중, R_{a450} , R_{a550} , R_{a650} 은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 필름(a)의 위상차 R_a 를 나타내고,

상기 R_a 는 $R_a = (n_{x_a} - n_{y_a}) \times d_a$ 로 표시되며,

여기서, n_{x_a} 는 필름(a)면 내에서의 최대 굴절률을 나타내고,

n_{y_a} 는 필름(a)면 내에서 n_{x_a} 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내며,

n_{z_a} 는 n_{x_a} , n_{y_a} 에 대하여 직교하는 필름(a) 두께 방향의 굴절률이고,

d_a 는 필름(a)의 두께(nm)를 나타냄]

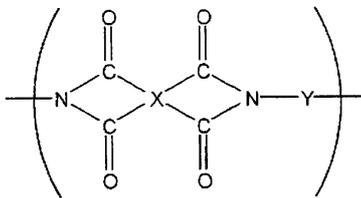
청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체가 플루오렌 골격을 갖는 것을 특징으로 하는 광학 필름.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 플루오렌 골격을 갖는 음의 복굴절성을 나타내는 중합체가 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 광학 필름.

<화학식 1>

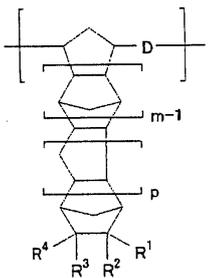


[화학식 1 중, X는 치환 구조를 갖는 4가의 유기기이고, Y는 플루오렌 골격을 갖는 2가의 유기기임]

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 환상 올레핀계 수지가 하기 화학식 A 및/또는 B로 표시되는 구성 단위를 갖는 노르보르넨계 수지인 것을 특징으로 하는 광학 필름.

<화학식 A>



[화학식 A 중, m은 1 이상의 정수이고, p는 0 또는 1 이상의 정수이며,

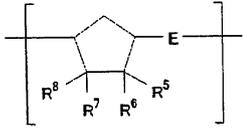
D는 독립적으로 -CH=CH- 또는 -CH₂CH₂-로 표시되는 기이고,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 연결기를 가질 수 있는, 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기; 또는 극성기를 나타내고,

R¹과 R² 및/또는 R³과 R⁴는 일체화되어 2가의 탄화수소기를 형성할 수 있고,

R¹ 또는 R²와, R³ 또는 R⁴는 서로 결합하여 탄소환 또는 복소환을 형성할 수 있고, 상기 탄소환 또는 복소환은 단환 구조 또는 다환 구조일 수 있음]

<화학식 B>



[화학식 B 중, E는 독립적으로 -CH=CH- 또는 -CH₂CH₂-로 표시되는 기이고,

R⁵ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 연결기를 가질 수 있는, 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기; 또는 극성기를 나타내고,

R⁵와 R⁶ 및/또는 R⁷과 R⁸은 일체화되어 2가의 탄화수소기를 형성할 수도 있고,

R⁵ 또는 R⁶과, R⁷ 또는 R⁸은 서로 결합하여 탄소환 또는 복소환을 형성할 수 있고, 상기 탄소환 또는 복소환은 단환 구조 또는 다환 구조일 수 있음]

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 필름(a)층과 필름(b)층 사이에 1층 이상의 우레탄계 프라이머층을 갖는 것을 특징으로 하는 광학 필름.

청구항 10.

제1항 내지 제9항에 기재된 광학 필름을 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 11.

제1항 내지 제9항에 기재된 광학 필름을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 디스플레이.

청구항 12.

제10항에 기재된 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 디스플레이.

명세서

기술분야

본 발명은 광학 필름, 편광판 및 액정 디스플레이에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 환상 올레핀계 수지 필름을 갖는 액정 디스플레이용 광학 필름, 상기 광학 필름을 갖는 편광판, 및 상기 광학 필름 또는 편광판을 갖는 액정 디스플레이에 관한 것이다.

배경기술

액정 디스플레이는 매우 얇고 콤팩트하며 저소비 전력과 같은 이점을 갖기 때문에, 휴대 전화, 노트북 컴퓨터, 차량용 네비게이션, 액정 텔레비전 등 다양한 제품에 이용되고 있다. 그 중에서도 투과형 액정 디스플레이(특히 VA(수직 배향; vertically aligned) 모드)를 이용한 액정 텔레비전은 향후 한층 더 수요가 예상되는 동시에, 디스플레이의 대형화에 따라 광시야각이고 고휘도와 같은 고정밀한 표시 및 저비용화가 지금까지 이상으로 요구되고 있다.

2장의 편광판을 크로스니콜 상태(편광판의 투과축이 서로 직교해 있는 상태)로 사용하는 투과형 액정 디스플레이에 있어서, 디스플레이를 관찰하는 위치를 디스플레이 정면에서 경사 방향으로 변화시키면, 외관상 2장의 편광판의 투과축이 90도에서 벗어나기 때문에, 흑표시시의 광 누설이나 탈색(착색)과 같은 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해소하기 위해 액정 셀과 편광판 사이에 다양한 위상차 필름을 개재시켜서 편광판의 시야각 의존의 보상을 행하고 있다.

상기와 같은 위상차 필름으로서, 예를 들면 열가소성 노르보르넨계 수지를 포함하는 광학 필름 등이 알려져 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)5-2108호 공보, 일본 특허 공개 (평)7-287122호 공보, 일본 특허 공개 (평)7-287123호 공보 참조). 이러한 노르보르넨계 수지를 포함하는 광학 필름은 투명성이 높고, 투과광의 위상차가 낮으며, 투과광에 대하여 균일하고 안정한 위상차를 제공하는 등 광학 특성이 우수하다.

그러나, 액정 텔레비전 등에서는 전방위에서 높은 콘트라스트비가 얻어지기 위해서 관찰 각도에 따라 위상차가 변하지 않을 것, 및 탈색(착색)을 방지하기 위해서 R(적색), G(녹색) 및 B(청색) 영역, 즉 약 400 내지 700 nm의 파장 영역에서 동일 위상차 효과가 얻어질 것 등, 고도의 특성(시야각 보상 효과)이 요구되고 있지만, 상기와 같은 종래의 위상차 필름에서는 이러한 고도한 요구를 충분히 만족시키기는 어려웠다.

<특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (평)5-2108호 공보>

<특허 문헌 2: 일본 특허 공개 (평)7-287122호 공보>

<특허 문헌 3: 일본 특허 공개 (평)7-287123호 공보>

발명의 상세한 설명

본 발명의 과제는 투과광의 위상차 및 그의 파장 의존성을 제어할 수 있어, 액정 디스플레이에 사용했을 때에, 탈색(착색)을 방지하고, 전방위에서 높은 콘트라스트비가 얻어지는 등 양호한 시야각 보상 효과를 발휘하는 광학 필름, 상기 광학 필름을 갖는 편광판, 및 상기 광학 필름 또는 편광판을 갖는 액정 디스플레이를 제공하는 데에 있다.

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 특정한 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지 필름 상에 특정한 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 포함하는 필름층을 형성하고, 또한 특정한 광학 특성을 갖는 광학 필름에 의해 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명에 따른 광학 필름은 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름(a)층을 1층 이상 갖고, 상기 필름(a)층 상에 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 포함하는 두께 100 nm 내지 200,000 nm의 필름(b)층을 가지면서, 하기 수학적 식 1 내지 4를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

$$0.1 \leq N_z \text{ 계수} \leq 0.9$$

$$0.5 \leq R_{450}/R_{550} \leq 0.9$$

$$1.0 \leq R_{650}/R_{550} \leq 1.3$$

$$200 \text{ nm} \leq R_{550} \leq 350 \text{ nm}$$

상기 수학적 식 1 내지 4 중, N_z 계수는 $N_z \text{ 계수} = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 로 표시되고, R_{450} , R_{550} , R_{650} 은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 위상차 R을 나타내고, $R = (n_x - n_y) \times d$ 로 표시된다. 여기서, n_x 는 필름면 내에서의 최대 굴절률을 나타내고, n_y 는 필름면 내에서 n_x 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내고, n_z 는 n_x , n_y 에 대하여 직교하는 필름 두께 방향의 굴절률을 나타내며, d 는 필름의 두께(nm)이다.

상기 필름(a)은 두께가 10,000 nm 내지 300,000 nm이면서 하기 수학적 5 및 6을 만족시키는 것이 바람직하다.

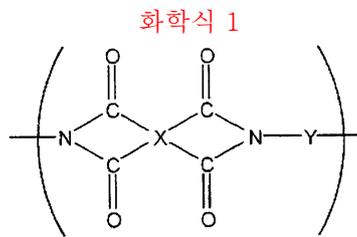
$$1.0 \leq R_{a450}/R_{a550} \leq 1.3$$

$$0.7 \leq R_{a650}/R_{a550} \leq 1.0$$

상기 수학적 5 및 6 중, R_{a450} , R_{a550} , R_{a650} 은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 필름(a)의 위상차 R_a 를 나타내고, $R_a = (n_{x_a} - n_{y_a}) \times d_a$ 로 표시된다. 여기서, n_{x_a} 는 필름(a)면 내에서의 최대 굴절률을 나타내고, n_{y_a} 는 필름(a)면 내에서 n_{x_a} 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내며, n_{z_a} 는 n_{x_a} , n_{y_a} 에 대하여 직교하는 필름(a) 두께 방향의 굴절률이고, d_a 는 필름(a)의 두께(nm)이다.

본 발명의 광학 필름은 상기 필름(a)층과 필름(b)층 사이에 1층 이상의 우레탄계 프라이머층을 가질 수 있다.

상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체는 플루오렌 골격을 갖는 중합체인 것, 보다 구체적으로는, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 폴리이미드인 것이 바람직하다.



[화학식 1 중, X는 지환 구조를 갖는 4가의 유기기이고, Y는 플루오렌 골격을 갖는 2가의 유기기임]

또한, 상기 환상 올레핀계 수지는 특정 구성 단위를 갖는 노르보르넨계 수지인 것이 바람직하다.

본 발명의 광학 필름은 상기 환상 올레핀계 수지를 포함하는 미연신 수지 필름(a')을 연신 처리하여 이루어지는 필름(a)와, 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 포함하는 미연신 수지 필름(b')을 연신 처리하여 이루어지는 필름(b)을 적층하여 얻을 수 있다.

본 발명의 광학 필름은 상기 수지 필름(a') 상에 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 코팅하여 수지 필름(b')층을 형성한 후에 연신 처리함으로써 얻을 수도 있다.

본 발명의 광학 필름은 상기 수지 필름(a') 상에 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 코팅하고, 연신 처리한 후에, 추가로 상기 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 코팅하여 얻을 수도 있다.

본 발명의 편광판은 상기와 같은 본 발명의 광학 필름을 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 액정 디스플레이는 상기와 같은 본 발명의 광학 필름 또는 편광판을 갖는 것을 특징으로 한다.

<발명의 효과>

본 발명의 광학 필름은 종래의 환상 올레핀계 수지 필름의 특징인, 높은 투명성, 낮은 위상차, 및 연신 배향한 경우의 균일하고 안정한 위상차 등의 광학 특성을 유지하는 동시에, 내열성, 다른 재료와의 밀착성이나 접착성 등이 양호하고 흡수 변형이 작을 뿐만 아니라, 제조에 있어서 투과광의 위상차 및 그의 파장 의존성을 제어할 수 있다. 또한, 위상차를 용이하게 발현하여 컨트롤할 수 있기 때문에, 액정 디스플레이에 사용했을 때에 양호한 시야각 보상 효과를 안정적으로 얻을 수 있다. 특히, 경사 방향으로부터 액정 디스플레이를 관찰했을 때의 편광판 크로스니콜 상태의 직교성의 어긋남에 의해 발생하는 광 누설(탈색) 상태를 양호하게 보상하는 효과를 얻을 수 있다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명에 따른 광학 필름, 상기 광학 필름을 갖는 편광판, 및 상기 광학 필름 또는 편광판을 갖는 액정 디스플레이에 대하여 상세히 설명한다.

한편, 본 발명에 있어서, "양의 복굴절성"이란 연신 등에 의해 고분자 화합물의 분자쇄를 1축 배향했을 때에 연신 방향의 굴절률이 이와 수직 방향의 굴절률보다 커지는 성질을 의미한다. 또한, "음의 복굴절성"이란 이와는 반대로 연신 방향(1축 배향 방향)의 굴절률이 이와 수직 방향의 굴절률보다도 작아지는 성질을 의미한다. 이하, 양의 복굴절성을 나타내는 중합체를 "양의 복굴절 중합체"라고도 하고, 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 "음의 복굴절 중합체"라고도 한다.

[광학 필름]

<구성 및 광학 특성>

본 발명에 따른 광학 필름은 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름(a)층을 1층 이상 갖고, 상기 필름(a)층 상에 음의 복굴절 중합체를 포함하는 필름(b)층을 가지면서, 하기 수학적 1 내지 4를 만족시키는 필름이다.

<수학적 1>

$$0.1 \leq N_z \text{ 계수} \leq 0.9$$

<수학적 2>

$$0.5 \leq R_{450}/R_{550} \leq 0.9$$

<수학적 3>

$$1.0 \leq R_{650}/R_{550} \leq 1.3$$

<화학적 4>

$$200 \text{ nm} \leq R_{550} \leq 350 \text{ nm}$$

상기 수학적 1 내지 4 중, N_z 계수는 $N_z \text{ 계수} = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 로 표시되고, R_{450} , R_{550} , R_{650} 은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 위상차 R을 나타내고, $R = (n_x - n_y) \times d$ 로 표시된다. 여기서, n_x 는 필름면 내에서의 최대 굴절률을 나타내고, n_y 는 필름면 내에서 n_x 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내고, n_z 는 n_x , n_y 에 대하여 직교하는 필름 두께 방향의 굴절률을 나타내고, d 는 필름 두께(nm)이다.

상기 수학적 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 광학 필름의 N_z 계수가 0.1 내지 0.9, 바람직하게는 0.3 내지 0.7, 보다 바람직하게는 0.5 내지 0.6의 범위에 있음으로써, 이 광학 필름을 액정 디스플레이에 이용했을 때에, 디스플레이의 관찰 각도에 따른 위상차 변화가 작고, 전방위에서 높은 콘트라스트비를 얻을 수 있다. 한편, 본 발명의 광학 필름의 N_z 계수는 필름(a) 및 필름(b)의 N_z 계수에 의존하기 때문에, 필름(a) 및 필름(b)의 N_z 계수를 모두 상기 범위, 즉 0.1 내지 0.9, 바람직하게는 0.3 내지 0.7, 보다 바람직하게는 0.5 내지 0.6의 범위로 함으로써, 원하는 N_z 계수를 갖는 광학 필름을 얻을 수 있다.

본 발명의 광학 필름은 상기 수학적 2에 나타난 바와 같이 R_{450}/R_{550} 의 값이 0.5 내지 0.9, 바람직하게는 0.6 내지 0.9, 특히 바람직하게는 0.7 내지 0.8의 범위이면서, 상기 수학적 3에 나타난 바와 같이 R_{650}/R_{550} 의 값이 1.0 내지 1.3, 바람직하게는 1.1 내지 1.3, 특히 바람직하게는 1.1 내지 1.2의 범위에 있음으로써, 파장 550 nm를 중심으로 하는 광선 파장 400 내지 700 nm의 범위에 있어서 단파장측에서는 위상차값이 낮고, 장파장측에서는 위상차값이 높아지는, 소위 역파장 분산성을 나타내게 된다.

본 발명의 광학 필름이 상기와 같은 역파장 분산성을 나타내면서, 상기 수학적 4에 나타난 바와 같이 R_{550} 의 값이 200 내지 350 nm, 바람직하게는 220 내지 330 nm, 특히 바람직하게는 250 내지 300 nm의 범위에 있음으로써, 광선 파장 약 400

내지 700 nm의 범위에 있어서 각 파장 λ 에서의 위상차값이 약 $\lambda/2$ 이 되기 때문에, 투과광에 균질한 효과를 제공할 수 있어, 직선 편광의 편광면을 90도 회전시키는 $\lambda/2$ 위상차판(필름)으로서의 기능을 갖는다. 즉, 광선 파장 400 내지 700 nm의 전체 영역에서 동일한 위상차 효과가 얻어져, 특정 파장의 광 누설에 의한 착색을 방지할 수 있다.

따라서, 상기 수학식 1 내지 4의 특성을 갖는 광학 필름을 액정 디스플레이에 이용하면, 경사 방향에서 관찰한 경우라도 약 $\lambda/2$ 의 위상차는 거의 변화되지 않고, 특정 파장의 탈색(착색)도 생기지 않기 때문에, 시야각에 의존하지 않는 양호한 시야각 보상 효과가 얻어진다.

한편, 본 발명의 광학 필름에서의 R550의 값은 필름(a)의 파장 550 nm에서의 위상차 R_a550 과 필름(b)의 파장 550 nm에서의 위상차 R_b550 의 합과 거의 같다. 따라서, R_a550 과 R_b550 의 합이 상기 범위가 되도록 필름(a) 및 필름(b)의 광학 특성을 조정함으로써, 광학 필름의 R550의 값을 상기 범위로 조정할 수 있다.

본 발명의 광학 필름은 특히 경사 방향으로부터 액정 디스플레이를 관찰했을 때의 편광판 크로스니콜 상태의 직교성의 편차로부터 발생하는 광 누설(탈색) 상태를 양호하게 보상하는 효과를 발휘한다. 따라서, 본 발명의 광학 필름을 액정 디스플레이에 사용한 경우의 시야각 보상 효과를 한층 더 도출하기 위해서는 액정 셀 부분의 위상차를 보상하는 필름(d)를 액정 셀의 관찰자 방향에서 보았을 때 하측이면서 편광자와의 사이에 액정 셀 부분과 동일 정도의 두께 방향의 위상차가 되도록 적어도 1장 이상 존재시킬 수 있다.

이러한 필름(d)의 면내 위상차는 50 nm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 nm 이하, 가장 바람직하게는 0 nm이고, 액정 셀 부분이 갖는 두께 방향 위상차와 상기 필름(d)의 두께 방향 위상차와의 차이는 바람직하게는 50 nm 이하이고, 보다 바람직하게는 30 nm 이하, 가장 바람직하게는 0 내지 10 nm이다.

<필름(a)>

본 발명의 광학 필름을 구성하는 필름(a)은 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지를 포함하고, 하기 수학식 5 및 6을 만족시키는 위상차 필름이다.

<수학식 5>

$$1.0 \leq R_{a450}/R_{a550} \leq 1.3$$

<수학식 6>

$$0.7 \leq R_{a650}/R_{a550} \leq 1.0$$

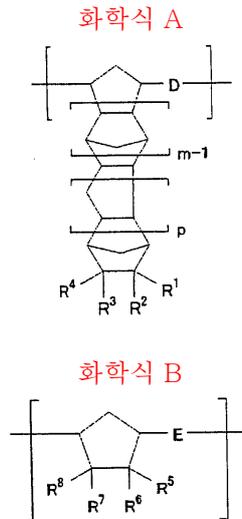
상기 수학식 5 및 6 중, R_{a450} , R_{a550} , R_{a650} 은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 필름(a)의 위상차 R_a 를 나타내고, 상기 R_a 는 $R_a = (nx_a - ny_a) \times d_a$ 로 표시된다. 여기서, nx_a 는 필름(a)면 내에서의 최대 굴절률을 나타내고, ny_a 는 필름(a)면 내에서 nx_a 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내며, nz_a 는 nx_a , ny_a 에 대하여 직교하는 필름(a) 두께 방향의 굴절률이고, d_a 는 필름(a)의 두께(nm)이다.

필름(a)는 상기 수학식 5에 나타난 바와 같이, R_{a450}/R_{a550} 의 값이 1.0 내지 1.3, 바람직하게는 1.0 내지 1.2, 특히 바람직하게는 1.0 내지 1.1의 범위이면서, 상기 수학식 6에 나타난 바와 같이 R_{a650}/R_{a550} 의 값이 0.7 내지 1.0, 바람직하게는 0.8 내지 1.0, 특히 바람직하게는 0.9 내지 1.0의 범위에 있음으로써, 단파장측에서는 위상차값이 높고, 장파장측에서는 위상차값이 낮은, 일반적인 위상차 필름과 동일한 파장 분산성을 나타내는 동시에 위상차값의 파장 의존성이 낮은 필름이 된다.

상기와 같은 필름(a)의 두께는 액정 디스플레이의 박형화 측면에서 10,000 nm 내지 300,000 nm, 바람직하게는 30,000 nm 내지 200,000 nm, 특히 바람직하게는 50,000 nm 내지 100,000 nm인 것이 바람직하다.

상기 필름(a)를 구성하는 양의 복굴절성을 나타내는 환상 올레핀계 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 노르보르넨계 수지를 들 수 있다. 이러한 노르보르넨계 수지로서는, 높은 투명성, 낮은 위상차, 연신 배향한 경우의 균일하고

안정한 위상차 등의 광학 특성이 얻어지는 동시에 내열성, 다른 재료와의 밀착성이나 접착성 등이 우수하고, 흡수 변형이 작은 점에서, 하기 화학식 A 및/또는 B로 표시되는 구성 단위(이하, 각각 "구성 단위(A)", "구성 단위(B)"라고도 함)를 갖는 노르보르넨계 수지가 바람직하다.



상기 화학식 A 중, m은 1 이상의 정수이고, p는 0 또는 1 이상의 정수이다.

또한, 상기 화학식 A 및 B 중, D 및 E는 각각 독립적으로 -CH=CH- 또는 -CH₂CH₂-로 표시되는 기이다.

R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 연결기를 가질 수 있는, 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기; 또는 극 성기를 나타낸다.

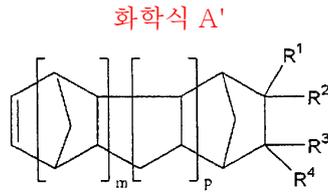
상기 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기 등의 알케닐기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄화수소기는 직접 환 구조에 결합될 수 있고, 연결기(linkage)를 통해 결합될 수도 있다.

이러한 연결기로서는, 탄소 원자수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기(예를 들면, -(CH₂)_m- (m은 1 내지 10의 정수)로 표시되는 알킬렌기); 산소, 질소, 황 또는 규소를 포함하는 연결기(예를 들면, 카르보닐기(-CO-), 옥시카르보닐기(-O(CO)-), 숄폰기(-SO₂-), 에테르 결합(-O-), 티오에테르 결합(-S-), 이미노기(-NH-), 아마이드 결합(-NHCO-, -CONH-), 실록산 결합(-OSi(R₂)-(R은 메틸, 에틸 등의 알킬기)) 등을 들 수 있고, 이들 복수를 포함하는 연결기일 수도 있다.

또한, R¹과 R² 및/또는 R³과 R⁴는 일체화되어 2가의 탄화수소기를 형성할 수도 있고, R¹ 또는 R²와, R³ 또는 R⁴는 서로 결합하여 탄소환 또는 복소환을 형성할 수 있고, 상기 탄소환 또는 복소환은 단환 구조 또는 다환 구조일 수 있다. R⁵ 내지 R⁸에 대해서도 동일하다.

상기 극성기로서는 수산기, 탄소 원자수 1 내지 10의 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기 등), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기, 나프틸옥시카르보닐기, 플루오레닐옥시카르보닐기, 비페닐릴옥시카르보닐기 등), 시아노기, 아마이드기, 이미드환 함유기, 트리오르가노실록시기(예를 들면, 트리메틸실록시기, 트리에틸실록시기 등), 트리오르가노실릴기(예를 들면, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기 등), 아마노기(예를 들면, 1급 아마노기 등), 아실기, 알콕시실릴기(예를 들면, 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기 등), 숄포닐 함유기 및 카르복실기 등을 들 수 있다.

상기 구성 단위(A)가 될 수 있는 단량체는 하기 화학식 A'로 표시된다.



상기 화학식 A' 중, m, p, R¹ 내지 R⁴는 상기 화학식 A 중의 m, p, R¹ 내지 R⁴와 동의이다. 이러한 단량체(이하, 단량체(A')라고도 함)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 단량체(A')는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센,

펜타시클로[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-펜타데센,

8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-페녹시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-페녹시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

펜타시클로[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-헥사데센,

헵타시클로[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-에이코센,

헵타시클로[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-헨에이코센,

- 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-페닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-메틸-8-페닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-디플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-펜타플루오로에틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,9-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-메틸-8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8,9-트리스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8,9,9-테트라플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8,9,9-테트라키스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8-디플루오로-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,9-디플루오로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메톡시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8,8,9-트리플루오로-9-펜타플루오로프로폭시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- 8-플루오로-8-펜타플루오로에틸-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8,9-디플루오로-8-헵타플루오로이소-프로필-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-클로로-8,9,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

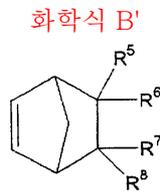
8,9-디클로로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 등을 들 수 있다.

상기 구체예 중에서는 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센이, 얻어지는 공중합체의 유리 전이 온도를 높이고, 흡수에 의한 변형 등의 악영향을 거의 받지 않으면서, 다른 재료와의 밀착성이나 접착성이 양호해지는 정도의 흡수성을 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.

상기 구성 단위(B)가 될 수 있는 단량체는 하기 화학식 B'로 표시된다.



상기 화학식 B' 중, R⁵ 내지 R⁸은 상기 화학식 B 중의 R⁵ 내지 R⁸과 동의이다. 이러한 단량체(이하, 단량체(B')이라고도 함)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 단량체(B')는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-메틸-5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-메틸-5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-시아노비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-에틸리덴비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-(2-나프틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔(α, β 양 타입 모두 가능),

5-플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

- 5-플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-펜타플루오로에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,6-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-메틸-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5,6-트리스(플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5,6,6-테트라플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5,6,6-테트라키스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5-디플루오로-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,6-디플루오로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5,6-트리플루오로-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-플루오로-5-펜타플루오로에틸-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,6-디플루오로-5-헵타플루오로-이소프로필-6-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-클로로-5,6,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,6-디클로로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5,6-트리플루오로-6-트리플루오로메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5,5,6-트리플루오로-6-헵타플루오로프로폭시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(4-페닐페닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페닐술폰닐벤젠,
- 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]데카-3,7-디엔,
- 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]-8-데센,
- 트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센

등을 들 수 있다.

이들 중에서 화학식 B'의 R⁵ 내지 R⁸이 모두 수소 원자, 또는 어느 하나가 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기이고 나머지가 수소 원자이거나, 또는 어느 2개가 탄소수 3 내지 5의 알킬렌기로 연결되어 있는 단량체(B')는, 얻어지는 광학용 필름의 인성을 향상시키는 효과가 큰 점에서 바람직하고, 특히 R⁵ 내지 R⁸이 모두 수소 원자, 또는 어느 하나가 메틸기, 에틸기 또는 페닐기이고 나머지가 모두 수소 원자인 단량체는, 내열성 측면에서도 바람직하다. 또한, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]데카-3,7-디엔은 그의 합성이 용이한 점에서 바람직하다.

상기 노르보르넨계 수지는 공지된 방법(예를 들면, 일본 특허 공개 제2003-14901호 공보에 기재된 방법)에 의해 상기 단량체(A') 및/또는 단량체(B')를 개환(공)중합시킴으로써 얻어진다. 여기서 단량체(A') 및/또는 단량체(B')에 있어서 각각의 단량체를 2종 이상 사용할 수 있다. 그렇게 함으로써, 광학 특성과 필름 강도와의 균형을 취하기 쉬워지는 경우가 있다. 또한, 상기 단량체(A') 및 (B') 이외의 단량체, 예를 들면 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥텐, 시클로옥텐, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]-3-데센, 디시클로펜타디엔 등의 시클로올레핀 등을 공중합시킬 수 있다. 또한, 얻어진 개환(공)중합체의 수소 첨가물을 이용할 수도 있다.

상기 노르보르넨계 수지의 클로로포름 중(30 ℃)에서 측정된 대수 점도는 0.2 내지 5 dL/g, 바람직하게는 0.3 내지 4 dL/g, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 dL/g이다. 상기 범위를 초과하면 용액의 점도가 너무 높아져서 가공성이 악화될 수 있고, 상기 범위보다도 낮으면 필름 강도가 저하될 수 있다.

상기 노르보르넨계 수지의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)이 통상 8,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 500,000, 특히 바람직하게는 20,000 내지 100,000이고, 또한, 중량 평균 분자량(Mw)이 통상 20,000 내지 3,000,000, 바람직하게는 30,000 내지 1,000,000, 특히 바람직하게는 40,000 내지 500,000의 범위이다. 또한, 분자량 분포는 상기 Mw/Mn이 통상 1.5 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8, 특히 바람직하게는 2.5 내지 5이다.

상기 노르보르넨계 수지의 23 ℃에서의 포화 흡수율은 통상 0.001 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.7 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%이다. 포화 흡수율이 이 범위 내이면, 각종 광학 특성, 예를 들면 투명성, 위상차, 위상차의 균일성, 및 치수 정밀도가 고온 다습과 같은 조건하에서도 유지되며, 다른 재료와의 밀착성이나 접착성이 우수하기 때문에 사용 도중에 박리 등이 발생하지 않고, 또한 산화 방지제 등의 첨가물과의 상용성도 양호하기 때문에 첨가의 자유도가 커진다. 한편, 상기 포화 흡수율은 ASTM D570에 준거하여 23 ℃ 수중에서 1 주일 동안 침지하여 증가 중량을 측정함으로써 구해지는 값이다.

상기 노르보르넨계 수지의 SP값(용해도 파라미터)은 바람직하게는 10 내지 30(MPa^{1/2}), 더욱 바람직하게는 12 내지 25(MPa^{1/2}), 특히 바람직하게는 15 내지 20(MPa^{1/2})이다. SP값이 상기 범위에 있음으로써, 노르보르넨계 수지를 범용 용제에 양호하게 용해시킬 수 있어 안정된 필름을 제조할 수 있는 동시에, 얻어지는 필름의 특성이 균일하게 되어 접착성 및 기판과의 밀착성을 양호하게 할 수 있고, 또한 흡수율을 적절히 컨트롤하는 것이 가능해진다.

상기 노르보르넨계 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 노르보르넨계 수지의 구성 단위(A) 및/또는 구성 단위(B)의 종류, 조성비, 첨가제 등의 유무에 따라 다르지만, 통상 80 내지 350 ℃, 바람직하게는 100 내지 250 ℃, 더욱 바람직하게는 120 내지 200 ℃이다. Tg가 상기 범위보다도 낮으면, 열변형 온도가 낮아져서 내열성에 문제가 생길 우려가 있고, 또한 얻어지는 광학 필름의 온도에 의한 광학 특성의 변화가 커질 수 있다. 또한, Tg가 상기 범위보다도 높으면, 연신 가공 등에 있어서 Tg 부근까지 가열하여 가공하는 경우에 수지가 열 열화될 가능성이 높아진다.

상기 노르보르넨계 수지에는 투명성·내열성을 손상시키지 않는 범위에서 공지된 열가소성 수지, 열가소성 엘라스토머, 고무질 중합체, 유기 미립자, 무기 미립자, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 이형제, 난연제, 항균제, 목분, 커플링제, 석유 수지, 가소제, 착색제, 윤활제, 대전 방지제, 실리콘 오일, 발포제 등을 배합할 수 있다.

<필름(b)>

본 발명의 광학 필름을 구성하는 필름(b)는 음의 복굴절성을 나타내는 중합체를 포함하고, 하기 수학적 7 및 8을 만족시키는 위상차 필름이다.

$$1.0 \leq R_b 450 / R_b 550 \leq 2.0$$

$$0.7 \leq R_b 650 / R_b 550 \leq 1.0$$

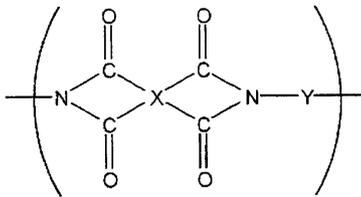
상기 수학적 식 7 및 8 중, $R_b 450$, $R_b 550$, $R_b 650$ 은 각각 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 필름(b)의 위상차 R_b 를 나타내고, $R_b = (n_{x_b} - n_{y_b}) \times d_b$ 로 표시된다. 여기서, n_{x_b} 는 필름(b)면 내에서의 최소 굴절률을 나타내고, n_{y_b} 는 필름(b)면 내에서 n_{x_b} 에 직교하는 방향의 굴절률을 나타내며, n_{z_b} 는 n_{x_b} , n_{y_b} 에 대하여 직교하는 필름(b) 두께 방향의 굴절률이고, d_b 는 필름(b)의 두께(nm)이다.

필름(b)는 상기 수학적 식 7에 나타낸 바와 같이, $R_b 450 / R_b 550$ 의 값이 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.05 내지 1.8, 특히 바람직하게는 1.1 내지 1.5의 범위이면서, 상기 수학적 식 8에 나타낸 바와 같이 $R_b 650 / R_b 550$ 의 값이 0.7 내지 1.0, 바람직하게는 0.7 내지 0.95, 특히 바람직하게는 0.7 내지 0.9의 범위에 있음으로써, 단파장측에서는 위상차값(절대값)이 높고, 장파장측에서는 위상차값(절대치)이 낮은, 일반적인 위상차 필름과 동일한 파장 분산성을 나타내는 동시에, 위상차값의 파장 의존성이 비교적 높은 필름이다.

상기와 같은 필름(b)의 두께는 액정 디스플레이의 박형화 측면에서 100 nm 내지 200,000 nm, 바람직하게는 1,000 nm 내지 100,000 nm, 특히 바람직하게는 1,000 nm 내지 50,000 nm, 가장 바람직하게는 1,000 내지 10,000인 것이 바람직하다.

상기 음의 복굴절 중합체로서는, 예를 들면 폴리스티렌이나 폴리비닐나프탈렌과 같이 측쇄에 방향환을 갖는 비닐 단량체를 중합한 스티렌계 (공)중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트계 공중합체, 측쇄에 벤젠 골격이나 플루오렌 골격 등을 갖는 그 밖의 중합체 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 측쇄에 플루오렌 골격을 갖는 중합체, 구체적으로는 플루오렌 골격을 갖는 폴리이미드가 바람직하고, 보다 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 폴리이미드(이하, "폴리이미드(1)"이라고도 함)가 기재와의 밀착성, 위상차의 발현성, 위상차의 파장 분산성 면에서 특히 바람직하다.

<화학식 1>



화학식 1 중, X는 지환 구조를 갖는 4가의 유기기이고, Y는 플루오렌 골격을 갖는 2가의 유기기이다.

상기 폴리이미드(1)는 지환 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물(이하, "테트라카르복실산 이무수물"을 단순히 "산 무수물"이라고도 함)과, 플루오렌 골격을 갖는 디아민을 반응시켜 폴리이미산을 합성하고, 상기 폴리이미산을 이미드화 처리함으로써 얻어진다.

상기 지환 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들면 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라히드롭푸랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 이무수물, 비시클로[2,2,2]-옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용하는 폴리이미드는 상기 지환 구조를 갖는 산 무수물 이외의 산 무수물을 중합 성분으로서 포함할 수도 있다. 이러한 산 무수물로서는, 예를 들면 부탄테트라카르복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 이무수물, 3,3',4,4'-퍼플루오로이소프로필리덴디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥시드 이무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 이무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄 이무수물, 에틸렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 프로필렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,4-부탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,6-헥산디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,8-옥탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판-비스(안히드로트리멜리테이트) 등을 들 수 있다.

상기 플루오렌 골격을 갖는 디아민으로서, 예를 들면 2,7-디아미노플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용하는 폴리이미드는 상기 플루오렌 골격을 갖는 디아민 이외의 디아민을 중합 성분으로서 포함할 수 있다. 이러한 디아민으로서, 예를 들면 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노벤조아닐리드, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-히드로안트라센, 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린), 2,2',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노-5,5'-디메톡시비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 1,4,4'-(p-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(m-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 2,2'-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스[(4-아미노-2-트리플루오로메틸)페녹시]-옥타플루오로비페닐 등의 방향족 디아민;

1,1-메타크실릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 4,4'-디아미노헵타메틸렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 테트라히드로디시클로펜타디엔렌디아민, 헥사히드로-4,7-메타노인다닐렌디메틸렌디아민, 트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]-운데실렌디메틸디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) 등의 지방족 및 지환식 디아민;

2,3-디아미노피리딘, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 5,6-디아미노-2,3-디시아노피라진, 5,6-디아미노-2,4-디히드록시피리미딘, 2,4-디아미노-6-디메틸아미노-1,3,5-트리아진, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진, 2,4-디아미노-6-이소프로폭시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메톡시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-1,3,5-트리아진, 4,6-디아미노-2-비닐-s-트리아진, 2,4-디아미노-5-페닐티아졸, 2,6-디아미노푸린, 5,6-디아미노-1,3-디메틸우라실, 3,5-디아미노-1,2,4-트리아졸, 6,9-디아미노-2-에톡시아크리딘락테이트, 3,8-디아미노-6-페닐페난트리딘, 1,4-디아미노피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, 비스(4-아미노페닐)페닐아민 등의 분자 내에 2개의 1급 아미노기 및 상기 1급 아미노기 이외의 질소 원자를 갖는 디아민;

디아미노오르가노실록산 등을 들 수 있다.

상기 산 무수물과 디아민과의 반응은 산 무수물과 디아민을, 디아민에 포함되는 아미노기 1 당량에 대하여 산 무수물에 포함되는 산 무수물기가 0.2 내지 2 당량, 보다 바람직하게는 0.3 내지 1.4 당량이 되는 비율로 사용하여, 유기 용매 중에서 통상 0 내지 150 °C, 바람직하게는 0 내지 100 °C의 온도 조건하에서 행해진다. 이러한 조건으로 반응시킴으로써, 얻어지는 폴리이미드의 분자량이 충분히 커지게 된다.

상기 유기 용매로서는 반응 원료인 산 무수물 및 디아민, 추가로 생성되는 중합체인 폴리아믹산을 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, γ -부티로락톤, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 테트라메틸요소, 헥사메틸포스포트리아미드 등의 비양성자계 극성 용매; m-크레졸, 크실레놀, 페놀, 할로겐화페놀 등의 페놀계 용매 등을 사용할 수 있다.

상기 유기 용매의 사용량은 반응 원료인 산 무수물과 디아민과의 총량이 반응 용액 전량에 대하여 0.1 내지 30 중량%이 되는 비율인 것이 바람직하다. 또한, 상기 유기 용매에는, 생성되는 폴리아믹산에 대하여 빈용매인 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 할로겐화 탄화수소류, 탄화수소류 등을, 생성되는 폴리아믹산이 석출되지 않는 범위에서 병용할 수 있다.

상기와 같이 하여 얻어진 폴리아믹산을 가열에 의한 이미드화 처리, 또는 탈수제 및 이미드화 촉매의 존재하에서 이미드화 처리하여 탈수 폐환시킴으로써 상기 폴리아미드(1)이 얻어진다. 가열에 의한 이미드화 처리시의 온도는 통상 60 내지 250 °C, 바람직하게는 100 내지 170 °C이다. 이러한 온도 범위에서 이미드화 처리함으로써, 얻어지는 이미드계 중합체의 분자량은 충분히 커지게 된다. 또한, 본 발명에서 사용하는 폴리아미드(1)은 폴리아믹산이 100% 이미드화되지 않은 부분 이미드화 중합체일 수도 있다.

상기 탈수제로서는, 예를 들면 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 트리플루오로아세트산 등을 사용할 수 있다. 이 탈수제의 사용량은 폴리아믹산의 반복 단위 1몰에 대하여 1.6 내지 20몰로 하는 것이 바람직하다.

상기 이미드화 촉매로서는, 예를 들면 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 트리에틸아민 등의 3급 아민을 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이 이미드화 촉매의 사용 비율은 사용하는 탈수제 1몰에 대하여 0.5 내지 10몰로 하는 것이 바람직하다. 한편, 이 이미드화 처리에 사용되는 유기 용매로서는 폴리아믹산의 합성에 사용되는 것으로서 예시한 유기 용매를 들 수 있다. 그리고, 이 이미드화 처리시의 온도는 통상 0 내지 180 °C, 바람직하게는 60 내지 150 °C이다.

상기와 같이 하여 얻어진 폴리아미드의 대수 점도 η_{in} 의 값은 통상 0.05 내지 10 dL/g, 바람직하게는 0.05 내지 5 dL/g이다. 한편, 대수 점도 η_{in} 의 값은 N-메틸-2-피롤리돈을 용매로서 이용하고, 중합체의 농도가 0.5 g/100 밀리리터인 용액에 대하여 30 °C에서 점도를 측정하고, 하기 수학적식에 의해 구해지는 것이다.

<수학적식>

$$\eta_{in} = \frac{\ln(\text{용액 유하 시간} / \text{용매 유하 시간})}{(\text{중합체의 중량 농도})}$$

<광학 필름의 제조 방법>

본 발명의 광학 필름은 상기 환상 올레핀계 수지를 포함하는 수지 필름(a')을 특정 광학 특성을 갖도록 연신 처리하여 이루어지는 필름(a)과, 상기 음의 복굴절 중합체를 포함하는 수지 필름(b')을 특정 광학 특성을 갖도록 연신 처리하여 이루어지는 필름(b)를 적층함으로써 얻어진다.

필름(a)와 필름(b)를 적층할 때에는 각각의 필름의 연신 방향이 평행해지도록 적당한 접착제 또는 점착제를 통해 적층한다. 예를 들면, 아크릴계 UV 접착제를 사용하여 접착층의 두께가 통상 10 μm 이하, 바람직하게는 5 μm 이하가 되도록 조정하면서 적층한다. 이와 같이 각 필름의 연신 방향을 평행하게 함으로써, 최종적으로 얻어지는 광학 필름의 위상차 등의 광학 특성치를 원하는 값으로 조정할 수 있어 시야각 보상 효과가 높은 필름으로 할 수 있다.

또한, 본 발명의 광학 필름은 상기 수지 필름(a') 상에 상기 음의 복굴절 중합체를 코팅하여 수지 필름(b')층을 형성하고, 수지 필름(a')층과 수지 필름(b')층을 포함하는 적층 필름(c)으로 한 후, 상기 적층 필름(c)을 연신 처리, 예를 들면, 자유단 1축 연신, 폭 구속 1축 연신 또는 2축 연신 처리함으로써 얻을 수도 있다. 이 중에서는 각 굴절률 성분을 균질하게 컨트롤할 수 있는 점에서, 폭 구속 1축 연신 또는 2축 연신 처리가 바람직하다. 이 때, 적층 필름(c)을 연신 처리함으로써, 수지 필름(a')층이 연신 처리되어 상기 특성을 갖는 필름(a)층이 되고, 수지 필름(b')층이 연신 처리되어 상기 특성을 갖는 필름(b)층이 된다.

또한, 본 발명의 광학 필름은 상기와 동일하게 하여 적층 필름(c)를 형성하고, 상기 적층 필름(c)를 연신 처리, 예를 들면 자유단 1축 연신, 폭 구속 1축 연신 또는 2축 연신 처리한 후, 추가로 상기 음의 복굴절 중합체를 코팅함으로써 얻을 수도 있다. 여기서 연신 처리로서는 상기와 마찬가지로 각 굴절률 성분을 균질하게 컨트롤하는 측면에서, 폭 구속 1축 연신 또는 2축 연신 처리가 바람직하다. 이와 같이, 적층 필름(c)를 연신 처리한 후에, 연신 처리된 필름(b')층 상에 추가로 음의 복굴절 중합체를 코팅함으로써, 연신 처리된 필름(b')층과 새롭게 코팅한 음의 복굴절 중합체층의 복합층이 상기 특성을 갖는 필름(b)층이 되어, 위상차 등의 광학 특성치를 보다 컨트롤하기 쉬워지는 면에서 바람직하다.

한편, 본 발명의 광학 필름은 상기 필름(a)층과 필름(b)층 사이에 1층 이상의 우레탄계 프라이머층을 가질 수 있다. 이러한 우레탄계 프라이머층을 구성하는 우레탄계 중합체로서는, 우레탄 결합을 갖는 수지이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리를 화합물과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 중합체 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 우레탄 수지를 안정적으로 유기 용제 및/또는 물에 용해 또는 분산시키고, 추가로 접착제의 도공성, 및 기재와 접착제의 접착성을 향상시키기 위해 중합 성분으로서 폴리를 화합물과 폴리이소시아네이트에 더하여 친수기 함유 화합물을 첨가하는 것도 바람직하다.

상기 폴리를 화합물로서는 폴리에테르 폴리를, 폴리에스테르 폴리를, 폴리아크릴 폴리를 등을 들 수 있다. 이들 중에서 폴리에테르 폴리가 특히 바람직하다.

상기 폴리에테르 폴리오로서는, 예를 들면 다가 알코올에 이온 중합성 환상 화합물을 개환 공중합시켜 얻어지는 폴리에테르 폴리오를 들 수 있다.

상기 다가 알코올로서는, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리헥사메틸렌 글리콜, 폴리헵타메틸렌 글리콜, 폴리데카메틸렌 글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 수소 첨가 비스페놀 A, 수소 첨가 비스페놀 F, 히드로퀴논, 나프토헥소퀴논, 안트라히드로퀴논, 1,4-시클로헥산디올, 트리시클로데칸디올, 트리시클로데칸디메탄올, 펜타시클로펜타데칸디올, 펜타시클로펜타데칸디메탄올 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

상기 이온 중합성 환상 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 부텐-1-옥사이드, 이소부텐 옥사이드, 3,3-비스클로로메틸옥세탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 3-메틸테트라히드로푸란, 디옥산, 트리옥산, 테트라옥산, 시클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 글리시딜메타크릴레이트, 알릴글리시딜 에테르, 알릴글리시딜카르보네이트, 부타디엔모노옥사이드, 이소프렌모노옥사이드, 비닐옥세탄, 비닐테트라히드로푸란, 비닐시클로헥센옥사이드, 페닐글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 벤조산글리시딜에스테르 등의 환상 에테르류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 이온 중합성 환상 화합물과, 에틸렌이민 등의 환상 이민류, β -프로피오락톤, 글리콜산 락티드 등의 환상 락톤산 또는 디메틸시클로폴리실록산류를 개환 공중합시킨 폴리에테르폴리오를 사용할 수도 있다. 이들 이온 중합성 환상 화합물의 개환 공중합체는 랜덤하게 결합될 수도 있고, 블록상의 결합을 이룰 수도 있다.

이상의 폴리에테르 폴리오 중에서 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리헥사메틸렌글리콜 등이 바람직하다.

상기 폴리이소시아네이트로서는 통상적으로 폴리우레탄의 제조에 이용되는 폴리이소시아네이트를 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,3-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,6-헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸마레이트, 6-이소프로필-1,3-페닐 디이소시아네이트, 4-디페닐프로판 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄 디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 2,5(또는 6)-비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 등을 들 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트 중에서 이소포론 디이소시아네이트가 바람직하다.

친수기 함유 화합물로서는 분자 중에 1개 이상의 활성 수소 원자를 가지면서 카르복실산기 및 술폰산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개 이상의 관능기를 함유하는 이온성을 갖는 화합물을 들 수 있다.

이러한 친수성기 함유 화합물로서는, 예를 들면 2-옥시에탄술폰산, 페놀술폰산, 술폰벤조산, 술폰숙신산, 5-술폰이소프탈산, 술폰과닐산, 1,3-페닐렌디아민-4,6-디술폰산, 2,4-디아미노톨루엔-5-술폰산 등의 술폰산 화합물 및 이들의 유도체, 또는 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올발레르산, 디옥시말레산, 2,6-디옥시벤조산, 3,4-디아미노벤조산 등의 카르복실산 함유 화합물 및 이들의 유도체를 들 수 있다.

이들 화합물의 반응에서는 통상적으로 나프텐산 구리, 나프텐산 코발트, 나프텐산 아연, 라우릴산 디 n -부틸주석, 트리에틸아민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 2,6,7-트리메틸-1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등의 우레탄화 촉매를 반응물의 총량 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 반응 온도는 통상 10 내지 90 °C, 바람직하게는 30 내지 80 °C이다.

본 발명에서 사용되는 폴리우레탄 수지의 수 평균 분자량은 통상 1,000 내지 200,000 정도이다.

상기 우레탄계 프라이머층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 스핀 코팅, 와이어 코팅, 바 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 커튼 코팅, 스크린 인쇄 등의 각종 방법을 이용할 수 있다.

또한, 폴리우레탄 조성물의 건조 온도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 60 내지 150 °C이다. 폴리우레탄층 중의 잔류 용제량은 가능한 한 적은 편이 바람직하고, 통상 3 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이하이다.

본 발명에서 사용되는 폴리우레탄층은 그 두께를 특별히 한정하는 것은 아니지만, 통상 0.01 내지 5 μm , 바람직하게는 0.05 내지 4 μm , 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 μm 정도이다. 폴리우레탄층의 두께가 너무 얇으면, 소정의 밀착성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 또한 너무 두꺼우면, 접착제를 덧칠했을 때 폴리우레탄층이 용해되어 백탁하는 경우가 있다.

본 발명에서 사용하는 폴리우레탄층은 전체 광선 투과율이 통상 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상인 것이 바람직하다.

이와 같이 하여 필름(a)층과 필름(b)층 사이에 우레탄계 프라이머층을 형성함으로써, 필름(a)층과 필름(b)층을 접합시킬 때 접착제의 도포성이 향상되어 장기에 걸쳐 안정적인 밀착성을 얻을 수 있다.

상기 수지 필름(a')는 상기 환상 올레핀계 수지를 용융 성형법이나 용액 유연법(용액 캐스팅법) 등의 공지된 제막법에 의해 얻을 수 있다. 한편, 막 두께의 균일성 및 표면 평활성이 양호해지는 점에서 용액 캐스팅법이 바람직하다. 또한, 생산성이나 비용 면에서는 용융 성형법이 바람직하다. 상기 수지 필름(b')에 대해서도 마찬가지로, 상기 음의 복굴절 중합체를 사용하여 공지된 제막법, 바람직하게는 용액 캐스팅법에 의해 얻을 수 있다.

용액 캐스팅법으로서, 예를 들면 수지(환상 올레핀계 수지, 음의 복굴절 중합체)를 적당한 용매에 용해 또는 분산시켜 적절한 농도의 액체로 하고, 이를 적당한 기재 상에 붓거나 도포하여 건조한 후, 얻어지는 수지막을 기재로부터 박리시키는 방법을 들 수 있다.

수지 용액 중에서의 수지 성분의 농도는 통상적으로 0.1 내지 90 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 35 중량%이다. 수지 성분의 농도가 상기 범위보다도 낮은 경우에는 충분한 두께를 갖는 수지 필름이 얻어지지 않을 수 있고, 또한 용매의 증발에 따라 생기는 발포 등에 의해 양호한 표면 평활성을 갖는 수지 필름이 얻어지지 않을 수 있다. 한편, 수지 성분의 농도가 상기 범위를 초과하는 경우에는 수지 용액의 점도가 너무 높아져서 두께나 표면 상태가 균일한 수지 필름이 얻어지지 않을 수 있다.

또한, 수지 용액은 실온에서의 점도가 통상 1 내지 1,000,000 mPa·s, 바람직하게는 10 내지 100,000 mPa·s, 더욱 바람직하게는 100 내지 50,000 mPa·s, 특히 바람직하게는 1,000 내지 40,000 mPa·s이다.

수지 용액의 제조에 이용되는 용매로서는 수지 필름(a')의 경우에는 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용매; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 1-메톡시-2-프로판올 등의 셀로솔브계 용매; 디아세톤알코올, 아세톤, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 4-메틸-2-펜탄논, 시클로헥사논, 에틸시클로헥사논, 1,2-디메틸시클로헥산 등의 케톤계 용매; 락트산메틸, 락트산에틸 등의 에스테르계 용매; 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로젠 함유 용매; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매; 1-펜탄올, 1-부탄올 등의 알코올계 용매를 들 수 있다. 수지 필름(b')의 경우에는 상술한 용매 외에, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 상기 용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

수지를 용매로 용해시키는 경우의 온도는 실온일 수도 있고, 고온일 수도 있다. 충분히 교반함으로써 균일한 용액이 얻어진다. 또한, 필요에 따라 용액을 가온, 정치하는 등 하여 용액 중에 잔존하는 기포를 제거하는 수단을 취할 수 있다. 한편, 필요에 따라 착색하는 경우에는, 용액에 염료, 안료 등의 착색제를 적절히 첨가할 수도 있다. 또한, 필름의 표면 평활성을 향상시키기 위해 레벨링제를 첨가할 수도 있다. 이러한 레벨링제로서는 일반적인 레벨링제이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 불소계 비이온 계면활성제, 특수 아크릴 수지계 레벨링제, 실리콘계 레벨링제 등을 사용할 수 있다.

용액 캐스팅법에 이용되는 기재로서는, 예를 들면 금속 드럼, 스틸 벨트, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)나 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌계 벨트 등을 들 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이 수지 필름(b')층을 형성할 때에는 수지 필름(a')을 기재로서 이용할 수 있다. 이 경우, 형성한 수지 필름(b')층은 기재인 수지 필름(a')층으로부터 박리하지 않고 이용한다. 또한, 이 때에는 상술한 우레탄계 프라이머층을 a'층과 b'층 사이에 개재시킴으로써, 밀착성이 양호하면서 장기 안정성이 좋은 본 발명의 광학 필름을 얻을 수 있다.

상기 기재로서 폴리에스테르 필름을 이용하는 경우에는 표면 처리된 필름을 사용할 수도 있다. 표면 처리 방법으로서의 일반적으로 행해지고 있는 친수화 처리 방법, 예를 들면 아크릴계 수지나 술폰산염기 함유 수지를 코팅이나 라미네이트에 의해 적층하는 방법, 또는 플라즈마 처리나 코로나 방전 처리 등에 의해 필름 표면의 친수성을 향상시키는 방법 등을 들 수 있다.

기재에 수지 용액을 도포하는 방법으로서의 다이, 코터, 브러시 등을 이용하는 방법, 분무법, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 침지법, 그라비아법 등을 이용할 수 있다. 또한, 원하는 두께의 광학용 필름을 얻기 위해 수지 용액의 도포를 반복 수행할 수 있다.

기재에 도포된 수지 용액으로부터 용매를 증발시키는 방법은 특별히 제한되지 않고, 일반적으로 이용되는 방법, 예를 들면 다수의 롤러에 의해 건조로 내를 통과시키는 방법 등을 이용할 수 있지만, 용매의 증발에 따라 기포가 발생하면, 얻어지는 광학용 필름의 특성이 현저히 저하되기 때문에, 기포의 발생을 회피하기 위해 용매의 증발 처리를 복수의 공정에 의해 수행하는 동시에 각 공정에서의 온도 및 풍량을 제어하는 것이 바람직하다.

수지 필름 중에 잔류하는 용매의 양은 통상적으로는 20 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.5 중량% 이하이다. 잔류 용매량이 상기 범위를 초과하는 경우에는 상기 수지 필름을 실제로 사용했을 때 경시적인 치수 변화가 커질 수 있고, 또한 잔류하는 용매에 의해 유리 전이 온도가 낮아져서 내열성이 저하될 수 있다.

또한, 후술하는 연신 공정을 바람직하게 행하기 위해서는 수지 필름 중에 잔류하는 용매의 양을 상기 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 필요해질 수 있다. 구체적으로는, 연신 처리에 의한 위상차를 안정적으로 균일하게 발현시키기 위해, 잔류하는 용매의 양을 통상 20 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 5 내지 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 0.1 중량%로 할 수 있다. 이러한 범위로 용매의 양을 제어함으로써 용이하게 연신 처리를 행할 수 있고, 또한 위상차 제어를 용이하게 행할 수 있다.

이와 같이 하여 얻어지는 수지 필름의 두께는 수지 필름(a')에서는 통상 5 내지 1,000 μm , 바람직하게는 15 내지 500 μm , 더욱 바람직하게는 25 내지 300 μm , 특히 바람직하게는 40 내지 150 μm 이고, 수지 필름(b')에서는 통상 0.1 내지 250 μm , 바람직하게는 0.5 내지 200 μm , 더욱 바람직하게는 1 내지 100 μm , 특히 바람직하게는 1 내지 50 μm 이다. 이 두께가 상기 범위보다 작은 경우에는 상기 수지 필름의 핸들링이 실제적으로 곤란해진다. 한편, 이 두께가 상기 범위를 초과하는 경우에는 상기 수지 필름을 롤형으로 권취하는 것이 곤란해진다.

상기 수지 필름에서의 두께 분포는 평균치에 대하여 통상 $\pm 20\%$ 이내, 바람직하게는 $\pm 10\%$ 이내, 더욱 바람직하게는 $\pm 5\%$ 이내, 특히 바람직하게는 $\pm 3\%$ 이내이고, 또한 1 cm당 두께의 변동율은 통상적으로는 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 특히 바람직하게는 0.5% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 두께 조건으로 수지 필름을 형성함으로써, 상기 수지 필름을 연신 처리했을 때에는 투과광의 위상차 불균일의 발생을 방지할 수 있다.

상기와 같이 하여 얻어진 수지 필름(a'), 수지 필름(b'), 및 수지 필름(a')층과 수지 필름(b')층을 갖는 적층 필름을 상술한 광학 특성을 얻기 위해 연신 처리하는 방법으로서, 수지 필름의 한쪽 면 또는 양면에 열수축성 필름을 그 수축 방향이 연신 방향과 수직이 되도록 점착제로 접착하여 공지된 자유단 1축 연신, 폭 구속 1축 연신 또는 2축 연신하는 방법이나, 상기 연신을 실시한 후에 열수축성 필름을 수지 필름의 한쪽 면 또는 양면에 접착하여 수축시키는 방법, 또는 상술한 연신을 실시한 후에 열수축 필름을 접착하지 않고 수축 방향과 그 비율을 컨트롤하면서 수축시키는 방법 등이 이용된다.

상기 열수축성 필름으로서는 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리카보네이트, 환상 올레핀계 수지 등의 수지를 포함하는 1축 연신 필름이나 2축 연신 필름을 사용할 수 있다. 이러한 열수축성 필름의 수축률은 연신 온도에 있어서 1 내지 95%, 바람직하게는 5 내지 70%, 보다 바람직하게는 10 내지 50%이다. 수축률이 상기 범위에 있음으로써, 각 성분의 굴절률을 원하는 값으로 컨트롤하기 쉬워진다.

1축 연신 처리의 경우, 연신 속도는 통상 1 내지 5,000%/분이고, 바람직하게는 50 내지 1,000%/분이고, 보다 바람직하게는 100 내지 1,000%/분이다.

2축 연신 처리법의 경우, 동시에 2 방향으로 연신 처리를 행하는 방법, 1축 연신 처리한 후에 상기 연신 처리에 있어서의 연신 방향과 다른 방향으로 연신 처리하는 방법을 이용할 수 있다. 이 때, 두 연신축의 교차 각도는 목적으로 하는 광학 필름에 요구되는 특성에 따라 결정되며, 특별히 한정되지 않지만, 통상 120 내지 60도의 범위이다. 또한, 연신 속도는 각 연신 방향에서 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있으며, 통상적으로는 1 내지 5,000%/분이고, 바람직하게는 50 내지 1,000%/분이고, 더욱 바람직하게는 100 내지 1,000%/분이고, 특히 바람직하게는 100 내지 500%/분이다.

연신 처리 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 필름의 유리 전이 온도 T_g 를 기준으로 하여 $T_g \pm 30^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $T_g \pm 15^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 내지 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 의 범위이다. 연신 처리 온도를 상기 범위 내로 설정함으로써, 얻어지는 연신 필름에 위상차 불균일이 발생하는 것을 억제할 수 있고, 또한 각 성분의 굴절률의 제어가 용이해지는 점에서 바람직하다.

연신 배율은 목적으로 하는 광학 필름에 요구되는 특성에 따라 결정되며, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로는 1.01 내지 10배, 바람직하게는 1.03 내지 5배, 더욱 바람직하게는 1.03 내지 3배이다. 연신 배율이 상기 범위를 초과하면, 얻어지는 연신 필름의 위상차의 제어가 곤란해질 수 있다. 연신 처리된 필름은 그대로 냉각할 수 있지만, 수지 필름의 $T_g - 20^\circ\text{C}$ 내지 T_g 의 온도 분위기하에서 적어도 10초 이상, 바람직하게는 30초 내지 60분간, 더욱 바람직하게는 1 내지 60분간 유지한 후에 냉각하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 투과광의 위상차의 시간 경과에 따른 변화가 적어서 안정된 위상차 필름이 얻어진다.

상기와 같이 하여 연신 처리가 실시된 필름은 연신 처리에 의해 분자가 배향하는 결과, 투과광에 위상차를 제공하게 되지만, 이 위상차는 연신 배율, 연신 온도 또는 필름의 두께 등에 의해 제어할 수 있다.

상기한 바와 같이 연신 처리함으로써, 수지 필름(a')가 연신 처리되어 이루어지는 필름(a)의 N_z 계수, 및 수지 필름(b')이 연신 처리되어 이루어지는 필름(b)의 N_z 계수를 0.1 내지 0.9, 바람직하게는 0.3 내지 0.7, 보다 바람직하게는 0.5 내지 0.6의 범위로 할 수 있다. 따라서, 상술한 바와 같이, 이러한 광학 특성을 갖는 필름(a) 및 필름(b)를 포함하는 본 발명의 광학 필름의 N_z 계수에 대해서도 상기 범위로 조정할 수 있다.

<광학 필름의 용도>

본 발명의 광학 필름은 상술한 광학 특성을 갖고 시야각 보상 효과가 우수하기 때문에, 액정 디스플레이, 특히 VA 타입의 대형 액정 텔레비전에 이용되는 시야각 보상 필름으로서 바람직하다. 또한, 이 이외에도 예를 들면 휴대 전화, 디지털 정보 단말기, 무선 호출기, 네비게이션, 차량 탑재용 액정 디스플레이, 액정 모니터, 조광 패널, OA 기기용 디스플레이, AV 기기용 디스플레이 등의 각종 액정 표시 소자, 전계 발광 표시 소자 또는 터치 패널 등에 사용할 수 있다. 또한, CD, CD-R, MD, MO, DVD 등의 광 디스크의 기록·재생 장치에 사용되는 파장판으로서도 유용하다.

[편광판]

본 발명에 따른 편광판은 편광자(편광 필름)의 한쪽 면 또는 양면에 상기 본 발명의 광학 필름을 적층한 것이다. 적층 방법으로는 편광자와 광학 필름을 적당한 접착제 또는 점착제를 통해 직접 접합시킬 수도 있고, 보호 필름이 적층된 편광자에 광학 필름을 접합시킬 수도 있다. 비용 등을 고려하면, 편광자에 본 발명의 광학 필름을 직접 적층하는 것이 바람직하다.

상기 편광자(편광 필름)로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐포르말, 폴리비닐아세탈 등의 폴리비닐알코올계 수지를 포함하는 필름에 요오드나 2색성 염료 등의 편광 성분을 함유시켜 연신함으로써 얻어지는 필름을 사용할 수 있다.

상기 보호 필름으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 등의 셀룰로오스계 필름, 폴리에스테르계 필름, 폴리카보네이트계 필름, 폴리에테르술폰계 필름, 폴리아미드계 필름, 폴리이미드계 필름, 폴리올레핀계 필름 등의 투명성, 기계적 강도, 열 안정성 등이 우수한 중합체 필름을 사용할 수 있다.

상기 편광자에 보호 필름을 적층시킬 때에 이용되는 접착제 또는 점착제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 아크릴계 중합체나 비닐 알코올계 중합체를 포함하는 접착제 또는 점착제를 사용할 수 있다. 특히, 편광자로서 PVA를 포함하는 필름을 이용한 경우, 접착성 측면에서 PVA계 접착제를 이용하는 것이 바람직하다.

상기 편광자에 광학 필름을 직접 적층시키는 경우에 이용되는 접착제 또는 점착제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 아크릴산 에스테르계 중합체의 수계 분산체를 포함하는 수계 점착제 등을 사용할 수 있다. 이러한 수계 점착제를 이용함으로써, 수지 필름(a)와의 밀착성을 보다 향상시켜 내구 안정성이 우수해지는 점에서 바람직하다. 또한, 보호 필름이 적층된 편광자에 광학 필름을 적층시키는 경우에 이용되는 접착제 또는 점착제는 특별히 한정되지 않으며, 상술한 바와 같은 접착제 또는 점착제 등을 적절히 사용할 수 있다.

본 발명의 편광판은 시야각 보상 효과가 우수한 점에서, 액정 디스플레이에서의 액정 셀의 전면(관찰자측)에 상기 편광판을 배치시킴으로써, 전방위에서 높은 콘트라스트가 얻어지는 동시에 탈색(착색)을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명의 편광판은 고온 조건하에서 장시간 사용하더라도 특성의 변화가 작기 때문에 폭넓은 용도에 이용할 수 있다.

실시예

이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하에 있어서, "부" 및 "%"는 특별히 다른 언급이 없는 한 "중량부" 및 "중량%"를 의미한다.

본 발명에서의 각종 측정치의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

(1) 유리 전이 온도(Tg)

세이코 인스트루먼츠사 제조의 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여, 질소 분위기 및 승온 속도 20 °C/분의 조건으로 측정하였다.

(2) 포화 흡수율

ASTM D570에 준거하여 23 °C의 수중에 1주일간 샘플을 침지하고, 침지 전후의 중량 변화를 측정하여 구하였다.

(3) 전체 광선 투과율, 헤이즈

스가 시깡끼사 제조의 헤이즈미터(HGM-2DP형)를 사용하여 측정하였다.

(4) 투과광의 위상차

오지 케이소꾸 기끼(주) 제조의 코브라(KOBRA)-21ADH를 이용하여 파장 480, 550, 590, 630, 750 nm에서 측정하고, 상기 파장 이외의 부분에 대해서는 상기 파장에서의 위상차값을 이용하여 코시(Cauchy)의 분산식을 이용하여 산출하였다.

(5) 휘점 측정

샘플을 크로스니콜 상태의 편광판 사이에 끼워 관찰했을 때에 육안으로 보이는 부분적인 누광을, 1000 cd/m²의 광원 상에 샘플을 두고 10 μm 이상의 크기의 것을 계측하였다.

(6) 휘도, 시야각 및 콘트라스트비 측정

미놀타 가부시끼가이샤 제조의 휘도계 LS-110을 이용하여 액정 패널의 휘도, 시야각 및 콘트라스트비를 암실에서 측정하였다.

(7) 잔류 용매량

샘플을 사용 용매 이외의 양용매에 용해시키고, 얻어진 용액을 가스 크로마토그래피(시마즈 세이사꾸쇼 제조의 GC-7A)를 이용하여 분석하였다.

(8) 대수 점도

우벨로데형 점도계를 이용하여 클로로포름 또는 N-메틸-2-피롤리돈 중(시료 농도: 0.5 g/dL)에서 30 °C에서 측정하였다.

<합성에 1> 환상 올레핀계 수지(수지 A1)의 합성

8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센(특정 단량체) 250부, 1-헥센(분자량 조절제) 18부, 및 톨루엔(개환 중합 반응용 용매) 750부를 질소 치환한 반응 용기에 넣고, 이 용액을 60 °C로 가열하였다. 이어서, 반응 용기 내의 용액에 중합 촉매로서 트리에틸알루미늄(1.5 mol/L)의 톨루엔 용액 0.62부와, t-부탄올 및 메탄올로 변성한 6 염화 텅스텐(t-부탄올:메탄올:텅스텐=0.35 mol:0.3 mol:1 mol)의 톨루엔 용액(농도 0.05 mol/L) 3.7부를 첨가하고, 이 계를 80 °C에서 3 시간 가열 교반함으로써 개환 중합 반응시켜 개환 중합체 용액을 얻었다. 이 중합 반응에서의 중합 전환율은 97%이고, 얻어진 개환 중합체에 대하여 30 °C의 클로로포름 중에서 측정된 대수 점도는 0.75 dL/g이었다.

이와 같이 하여 얻어진 개환 중합체 용액 4,000부를 오토클레이브에 넣고, 이 개환 중합체 용액에 RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃을 0.48부 첨가하고, 수소 가스압 100 kg/cm², 반응 온도 165 °C의 조건하에서 3 시간 가열 교반하여 수소 첨가 반응을 행하였다.

얻어진 반응 용액(수소 첨가 중합체 용액)을 냉각한 후, 수소 가스를 방압하였다. 이 반응 용액을 대량의 메탄올 중에 부어 응고물을 분리 회수하고, 이를 건조하여 수소 첨가 중합체(이하 "수지 A1"이라 함)를 얻었다.

이와 같이 하여 얻어진 수지 A1에 대하여, ¹H-NMR을 이용하여 측정된 수소 첨가율은 99.9%, DSC법에 의해 측정된 유리 전이 온도(Tg)는 165 °C, GPC법(용매: 테트라히드로푸란)에 의해 측정된, 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)은 32,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 137,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 4.29, 23 °C에서의 포화 흡수율은 0.3%, SP값은 19(MPa^{1/2}), 30 °C에서의 클로로포름 중에서의 대수 점도는 0.78 dL/g, 겔 함유량은 0.4%였다.

<합성에 2> 환상 올레핀계 수지(수지 A2)의 합성

특정 단량체로서 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 215부 및 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 35부를 사용하고, 1-헥센(분자량 조절제)의 첨가량을 18부로 한 것 이외에는, 합성에 1과 동일하게 하여 수소 첨가 중합체(이하 "수지 A2"라 함)를 얻었다.

얻어진 수지 A2에 대하여, 수소 첨가율은 99.9%, DSC법에 의해 측정된 유리 전이 온도(Tg)는 125 °C, GPC법(용매: 테트라히드로푸란)에 의해 측정된, 폴리스티렌 환산의 Mn은 46,000, Mw는 190,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 4.15, 23 °C에서의 포화 흡수율은 0.18%, SP값은 19(MPa^{1/2}), 30 °C의 클로로포름 중에서의 대수 점도는 0.69 dL/g, 겔 함유량은 0.2%였다.

<합성에 3> 음의 복굴절 중합체(수지 B)의 합성

2,3,5-트리카르복시시클로펜타아세트산 이무수물 19.5741 g과 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 30.4259 g을 N-메틸-2-피롤리돈 1000 g에 용해시키고, 실온에서 6 시간 반응시켰다. 얻어진 반응 생성액을 대과잉의 메틸 알코올 중에 부어 폴리아미산을 침전시키고, 그 후 메틸 알코올로 세정하고, 감압하에서 40 °C에서 15 시간 건조시킴으로써 N-메틸-2-피롤리돈 중에서 측정된 대수 점도가 1.44 dL/g인 중합체 60.2 g을 얻었다. 이 중합체 30.0 g을 γ-부티로락톤 570 g에 용해시키고, 이 용액에 피리딘 21.6 g 및 무수 아세트산 16.74 g을 첨가하여 120 °C에서 3 시간 이미드화 처리를 행하였다. 얻어진 반응액을 대과잉의 메틸 알코올 중에 부어 중합체를 침전시킴으로써 대수 점도 1.35 dL/g의 중합체(이하 "수지 B"라 함)를 얻었다.

이 수치 B를 후술하는 방법으로 필름화하여 잔류 용매 20 중량%의 상태로 200 °C에서 1.1배로 1축 연신한 결과, 연신 방향의 굴절률보다도 이에 수직인 방향의 굴절률 쪽이 더 커져 상기 수치 B는 음의 복굴절 중합체임을 확인하였다.

<제조예 1> 수치 필름(a1-1)

상기 수치 A1을 톨루엔에 30% 농도(실온에서의 용액 점도는 30,000 mPa·s)가 되도록 용해시키고, 산화 방지제로서 펜타에리트리틸테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 첨가한 용액을, 니혼 폴사 제조의 공경 5 μm의 금속 섬유 소결 필터를 이용하여, 압력차가 0.4 MPa 이내로 유지되도록 용액의 유속을 컨트롤하면서 여과하였다. 얻어진 중합체 용액을, 등급 1000의 클린 룸 내에 설치한 이노우에 건조구 고교 제조의 인벡스 랩 코터(INVEX Lab Coater)를 이용하여 아크릴산계에서 친수화(접착성 용이화) 표면 처리한 두께 100 μm의 기재의 PET 필름(도레이(주) 제조, 루밀라 U94) 상에, 건조 후의 필름 두께가 200 μm이 되도록 도포하고, 이를 50 °C에서 1차 건조한 후, 90 °C에서 2차 건조를 행하였다. PET 필름으로부터 박리한 수치 필름을 (a1-1)로 하였다. 얻어진 필름의 잔류 용매량은 0.5 %이고, 전체 광선 투과율은 93%였다.

<제조예 2> 수치 필름(a2-1)

수치 A1 대신에 수치 A2를 사용한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 방법에 의해 두께 150 μm의 수치 필름(a2-1)을 얻었다. 얻어진 필름의 잔류 용매량은 0.5%이고, 전체 광선 투과율은 93%였다.

<제조예 3> 수치 필름(b-1)

수치 A1 대신에 수치 B를 사용하고, 톨루엔 대신에 γ-부티로락톤을 사용하여 농도를 10%로 한 이외에는, 제조예 1과 동일한 방법에 의해 두께 15 μm의 수치 필름(b-1)을 얻었다. 얻어진 필름의 잔류 용매량은 20%이고, 전체 광선 투과율은 91%였다.

<제조예 4> 수치 필름(c-1)

기재 PET 필름 대신에 수치 필름(a1-1)을 사용하고, 기재로부터 필름을 박리하지 않는 것 이외에는, 제조예 3과 같은 방법에 의해 외관상 수치 필름(a1-1)과 수치 필름(b-1)이 일체가 된 적층 타입의 수치 필름(c-1)을 얻었다. 얻어진 필름의 잔류 용매량은 기재의 수치 A1 부분이 0.2%, 코팅층 부분의 수치 B가 20%였다. 이 적층 타입의 필름의 전체 광선 투과율은 92%였다.

<제조예 5> 수치 필름(c-2)

기재 PET 필름 대신에 수치 필름(a1-1)에 폴리에테르폴리우레탄 재료인 하이드란 WLS-201(다이넛뽀 잉크 가가꾸 고교(주) 제조)을 메탄올로 희석한 조성물(고형분 농도: 3 중량%)을 갭 12 마이크로미터의 와이어 바를 이용하여 도포하고, 80 °C에서 5분간 가열 건조시켜 얻어진 폴리우레탄층을 갖는 수치 필름(a1-4)을 사용한 것, 및 기재로부터 필름을 박리하지 않는 것 이외에는, 제조예 3과 동일한 방법에 의해 수치 필름(a1-4)의 폴리우레탄층이 있는 면에 수치 필름(b-1)을 적층하였다. 이에 따라, 외관상 수치 필름(a1-4)과 수치 필름(b-1)이 일체가 된 적층 타입의 수치 필름(c-2)을 얻었다. 얻어진 필름의 잔류 용매량은 기재의 수치 A1 부분이 0.2%, 코팅층 부분의 수치 B가 20%였다. 이 적층 타입의 필름의 전체 광선 투과율은 92%였다.

[실시예 1]

상기 수치 필름(a1-1)의 표면에 연신 온도 180 °C(Tg+10 °C)에서 수축률이 30%인 폴리에스테르계 필름을 그의 수축 방향이 연신 방향과 수직이 되도록 점착제로 접착하고, 연신 속도 300%/분으로 2.0배로 연신하였다. 이어서, 150 °C(Tg-20 °C)의 분위기하에서 1분간 이 상태를 유지하면서 냉각하고, 추가로 실온까지 냉각하여 취출하고, 상기 폴리에스테르계 필름을 박리하여 위상차 필름(a1-2)을 얻었다.

다음으로, 수치 필름(b-1)의 표면에 마찬가지로 상기 폴리에스테르 필름을 접착하고, 연신 온도 180 °C, 연신 속도 300%/분으로 2.0배로 연신하였다. 이어서, 150 °C의 분위기하에서 1분간 이 상태를 유지하면서 냉각하고, 추가로 실온까지 냉각하여 취출하고, 상기 폴리에스테르계 필름을 박리한 후, 100 °C의 진공 건조기 중에 잔류 용매량이 0.5% 이하가 되도록 방치하여 건조하여 위상차 필름(b-2)을 얻었다.

이와 같이 하여 얻어진 위상차 필름(a1-2) 및 (b-2)을, 아크릴계 UV 접착제를 이용하여 접착층 두께가 5 μm 이하가 되도록 조정하면서, 각각의 연신 방향이 평행해지도록 적층하여 액정 디스플레이용 광학 필름(1)을 얻었다. 위상차 필름(a1-2), (b-2) 및 광학 필름(1)의 광학 특성치 등을 하기 표 1에 나타내었다.

[실시예 2]

수지 필름(a2-1)의 표면에 연신 온도 135 $^{\circ}\text{C}$ ($T_g + 10$ $^{\circ}\text{C}$)에서 수축률이 30%인 폴리에스테르계 필름을 그의 수축 방향이 연신 방향과 수직이 되도록 접착제로 접착하고, 연신 속도 300%/분으로 2.0배로 연신하였다. 이어서, 105 $^{\circ}\text{C}$ ($T_g - 20$ $^{\circ}\text{C}$) 분위기하에서 1분간 이 상태를 유지하면서 냉각하고, 추가로 실온까지 냉각하여 취출하고, 상기 폴리에스테르계 필름을 박리하여 위상차 필름(a2-2)을 얻었다.

다음으로, 위상차 필름(a2-2)과 실시예 1에서 얻은 위상차 필름(b-2)을, 아크릴계의 UV 접착제를 이용하여 접착층 두께가 5 μm 이하가 되도록 조정하면서 각각의 필름의 연신 방향이 평행해지도록 적층하여 액정 디스플레이용 광학 필름(2)을 얻었다. 위상차 필름(a2-2), (b-2) 및 광학용 필름(2)의 광학 특성치 등을 마찬가지로 표 1에 나타내었다.

[실시예 3]

수지 필름(c-1)의 수지(B)측 표면에 연신 온도 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수축률이 30%인 폴리에스테르계 필름을, 그의 수축 방향이 연신 방향과 수직이 되도록 접착제로 접착하고, 연신 속도 300%/분으로 2.0배로 연신하였다. 이어서, 150 $^{\circ}\text{C}$ 분위기하에서 1분간 이 상태를 유지하면서 냉각하고, 추가로 실온까지 냉각하여 취출하고, 상기 폴리에스테르계 필름을 박리한 후, 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 건조기 중에 수지 B층의 잔류 용매량이 0.5% 이하가 되도록 방지하여 건조하여 액정 디스플레이용 광학 필름(3)을 얻었다.

상기 광학 필름(3)을 구성하는, 수지 필름(a1-1)이 연신됨으로써 얻어진 위상차 필름(a1-3), 수지 필름(b-1)이 연신됨으로써 얻어진 위상차 필름(b-3) 및 광학 필름(3)의 광학 특성치 등을 마찬가지로 표 1에 나타내었다.

[실시예 4]

수지 필름(c-2)를 이용한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 액정 디스플레이용 광학 필름(4)을 얻었다.

상기 광학 필름(4)을 구성하는, 수지 필름(a1-1)이 연신 및 폴리우레탄층이 적층됨으로써 얻어진 위상차 필름(a1-4), 수지 필름(b-1)이 연신됨으로써 얻어진 위상차 필름(b-4) 및 광학 필름(4)의 광학 특성치 등을 마찬가지로 표 1에 나타내었다.

[표 1]

		환상 올레핀계 수지 필름	음의 복굴절 중합체층	액정디스플레이용 광학 필름
실시예 1	필름 종류	(a 1-2)	(b-2)	(1)
	두께 (μm)	130	10	143
	N z 계수	0.51	0.50	0.51
	R450/R550	1.01	1.34	0.85
	R650/R550	0.99	0.81	1.09
	R550 (nm)	396	-132	267
실시예 2	필름 종류	(a 2-2)	(b-2)	(2)
	두께 (μm)	98	10	111
	N z 계수	0.51	0.50	0.51
	R450/R550	1.01	1.33	0.85
	R650/R550	0.99	0.80	1.10
	R550 (nm)	394	-131	266
실시예 3	필름 종류	(a 1-3)	(b-3)	(3)
	두께 (μm)	129	9	139
	N z 계수	0.53	0.53	0.53
	R450/R550	1.01	1.33	0.87
	R650/R550	0.99	0.81	1.08
	R550 (nm)	390	-129	260
실시예 4	필름 종류	(a 1-4)	(b-4)	(4)
	두께 (μm)	129	9	139
	N z 계수	0.51	0.50	0.51
	R450/R550	1.01	1.34	0.85
	R650/R550	0.99	0.81	1.09
	R550 (nm)	396	-132	267

<수계 점착제의 제조예>

반응 용기에 증류수 250부를 넣고, 상기 반응 용기에 아크릴산부틸 90부, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 8부, 디비닐벤젠 2부, 및 올레산칼륨 0.1부를 첨가하고, 이것을 테플론(R)제 교반 날개에 의해 교반하여 분산 처리하였다. 상기 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 이 계를 50 °C까지 승온시키고, 과황산칼륨 0.2부를 첨가하여 중합을 개시하였다. 2 시간 경과 후, 과황산칼륨 0.1부를 추가로 첨가하고, 이 계를 80 °C까지 승온시키고, 1 시간에 걸쳐 중합 반응을 계속시켜 중합체 분산액을 얻었다. 이어서, 중발기를 이용하여 고형분 농도가 70%가 될 때까지 이 중합체 분산액을 농축함으로써, 아크릴산 에스테르계 중합체의 수계 분산체를 포함하는 수계 점착제(극성기를 갖는 점착제)를 얻었다.

이와 같이 하여 얻어진 수계 점착제를 구성하는 아크릴산 에스테르계 중합체에 대하여 GPC법(용매: 테트라히드로푸란)에 의해 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)을 측정된 결과, Mn은 69000, Mw는 135000이고, 30 °C의 클로로포름 중에서 측정된 대수 점도는 1.2 dL/g이었다.

[실시예 5]

시판되는 폴리비닐알코올(PVA)을, 요오드 농도 0.03 중량%, 요오드화칼륨 농도 0.5 중량%의 30 °C 수용액의 염색욕에서 연신 배율 3배로 예비 연신을 실시한 후, 붕산 농도 5 중량%와 요오드화칼륨 농도 8 중량%의 수용액의 55 °C의 가교욕 중에서 추가로 연신 배율 2배로 후연신하고, 건조 처리하여 편광자를 얻었다.

이어서, 상기 편광자의 한쪽 면에 실시예 1의 광학 필름(1)을, 편광판의 투과축과 광학 필름(1)의 연신 방향의 축이 평행해 지도록 상기 수계 접착제를 이용하여 접착하고, 다른 한쪽 면에 시판되는 트리아세틸셀룰로오스(TAC)계 필름을, PVA계 접착제를 이용하여 접착하여 편광판(1)을 얻었다. 얻어진 편광판(1)의 투과율 및 편광도를 조사한 결과, 각각 44.0% 및 99.9%였다.

상기 편광판(1)의 특성을 평가하기 위해 ASV 방식 저반사 블랙 TFT 액정을 채용하고 있는 샤프 가부시끼가이샤제 액정 텔레비전(LC-13B1-S)의 액정 패널의 관찰자측의 전면면에 접착되어 있는 편광판 및 위상차 필름을 박리하고, 이 박리한 부분에 상기 편광판(1)을, 원래 접착되어 있던 편광판의 투과축과 동일하게 하여 편광판(1)의 위상차 필름(광학 필름(1))이 액정 셀층이 되도록 접착하였다.

이 편광판(1)을 갖는 액정 텔레비전의, 방위각 45도이고 극각 60도 방향에서의 콘트라스트비를 확인한 결과, 60으로 높은 수치였다. 또한, 전방위에서 시야각(콘트라스트비 10 이상의 영역)을 확인한 결과, 상하, 좌우, 경사 방향 모두에서 170도 이상임을 확인하였다.

또한, 내구 시험으로서 100 ℃의 환경하에서 2,000 시간 방치한 편광판(1)에 대하여 동일하게 평가한 결과, 내구 시험 전후에서의 상기 특성의 변화율[=(변화전-변화후)×100/변화전]은 모두 5% 이내였다.

[실시예 6]

광학 필름(3) 및 광학 필름(4)에 대하여 80 ℃에서 1000 시간의 내열 시험을 실시하였다. 내열 시험 후의 광학 필름(3) 및 광학 필름(4)의 필름 사이의 밀착성에 대하여 각각을 손으로 박리성을 측정하고, 재료 파괴 및 필름간 박리 발생 정도를 육안으로 판정한 결과, 광학 필름(3)은 수지 필름(a1-3)과 (b-3)의 접합 단부에만 약간의 박리가 발생했지만, 다른 부위에서는 재료 파괴가 발생하였다. 한편, 광학 필름(4)에서는 수지 필름(a1-4)과 (b-4) 사이에서 필름의 박리는 전혀 발생하지 않았고, 재료 파괴만이 발생하였다.

[비교예 1]

광학 필름(1) 대신에 시판되는 TAC 필름을 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 하여 편광판(2)을 얻었다. 상기 편광판(2)의 투과율 및 편광도를 조사한 결과, 각각 44.0% 및 99.9%였다.

얻어진 편광판(2)을 실시예 4와 동일하게 하여 액정 텔레비전에 접착하고, 방위각 45도이고 극각 60도 방향에서의 콘트라스트비를 확인한 결과, 3으로 낮은 수치였다. 또한, 전방위에서 시야각(콘트라스트비 10 이상의 영역)을 확인한 결과, 상하, 좌우에서는 170도 이상이었지만, 경사 방향에서는 불과 80도였다.

또한, 내구 시험으로서 100 ℃ 환경하에서 2,000 시간 방치한 편광판(2)에 대하여 편광도를 확인한 결과, 변화율은 10%였다.

专利名称(译)	光学薄膜，偏振器和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020070064325A	公开(公告)日	2007-06-20
申请号	KR1020077006096	申请日	2005-08-17
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
[标]发明人	SEKIGUCHI MASAYUKI 세끼구찌마사유키 USHINO TAKUHIRO 우시노다꾸히로 KAWASHIMA NAOYUKI 가와시마나오유키		
发明人	세끼구찌,마사유키 우시노,다꾸히로 가와시마,나오유키		
IPC分类号	G02F1/1335		
CPC分类号	G02F2001/133637 G02F1/13363 G02B5/3083		
代理人(译)	CHU, 晟敏		
优先权	2004239522 2004-08-19 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种液晶显示光学膜，其在液晶显示器中使用防止漂白（着色），并且显示出良好的视角补偿效果，在全方位的情况下获得高对比度。它具有包含环烯炔树脂的膜（a）层，其中根据本发明的光学膜显示出至少一层的双折射率。虽然它具有包含聚合物的薄膜（b）层，该聚合物在薄膜（a）上自然地显示出负性原理的双折射，但是满足下面等式1至4的层。 $0.1 \leq N_z \text{系数} \leq 0.9$ 、 $0.5 \leq R_{450}/R_{550} \leq 0.91$ 、 $0 \leq R_{650}/R_{550} \leq 1$ 、 $3200 \text{nm} \leq R_{550} \leq 350 \text{nm}$ （ R_{450} ， R_{550} 和 R_{650} 分别显示450nm，550nm和相位650nm）光学薄膜，偏振片和液晶显示器的差值R。

