

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0037537 (43) 공개일자 2008년04월30일
(51) Int. Cl. <i>G02F 1/1335</i> (2006.01) <i>G02B 5/30</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0107019 (22) 출원일자 2007년10월24일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 JP-P-2006-00289722 2006년10월25일 일본(JP)	(71) 출원인 제이에스알 가부시끼가이샤 일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오 (72) 발명자 수미, 고이찌 일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오 제이에스알가부시끼가이샤 내 (74) 대리인 이석재, 장수길	

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 광학 필름, 광학 필름의 제조 방법, 위상차 필름, 편광판및 액정 패널

(57) 요약

본 발명은 연신 처리에 의해 광축이 균일한 필름을 얻을 수 있는 광학 필름, 및 상기 광학 필름을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름이며, 필름의 폭 방향 전체에 걸쳐 광축을 측정했을 때, 광축이 필름 길이 방향에 대하여 $\pm 5^\circ$ 이내인 범위가 필름 전체 너비에서의 80% 이상인 광학 필름을 제공한다. 또한, 환상 올레핀계 수지를 용융하여, 다이로부터 압출하고 냉각 롤에 압착하여 필름화합에 있어서, 인출 비율 h가 6.5 이상인 광학 필름의 제조 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름이며, 필름의 폭 방향 전체에 걸쳐 광축을 측정했을 때, 광축이 필름 길이 방향에 대하여 $\pm 5^\circ$ 이내인 범위가 필름 전체 너비에서의 80% 이상인 것을 특징으로 하는 광학 필름.

청구항 2

환상 올레핀계 수지를 용융하여, 다이로부터 압출하고 냉각 물에 압착하여 필름화함에 있어서, 하기 수학적 식 1로 표시되는 인출 비율 h 가 6.5 이상인 것을 특징으로 하는, 제1항에 기재된 광학 필름의 제조 방법.

<수학적 식 1>

인출 비율 h = 다이 출구로부터 압출될 때의 막 두께/얻어지는 필름의 막 두께

청구항 3

제2항에 있어서, 다이로부터 압출한 수지가 처음으로 압착되는 제1 냉각 물의 표면 온도가 수지의 유리 전이 온도(T_g) $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내의 범위인, 광학 필름의 제조 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 제1 냉각 물의 주속도 v_1 과, 제1 냉각 물에 인접하여 배치되는 제2 냉각 물 또는 냉각 벨트의 주속도 v_2 의 속도비 $vs(v_2/v_1)$ 가 1.01 내지 1.06의 범위인, 광학 필름의 제조 방법.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 냉각 물의 표면이 세라믹인, 광학 필름의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 기재된 광학 필름을 추가로 연신하여 이루어지는 위상차 필름.

청구항 7

편광자의 적어도 한쪽 면에, 제1항에 기재된 광학 필름 및/또는 제6항에 기재된 위상차 필름이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 8

액정 표시 소자의 적어도 한쪽 면에, 제7항에 기재된 편광판이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 패널.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 환상 올레핀계 수지를 포함하는 광학 필름, 그의 제조 방법, 상기 광학 필름을 이용한 위상차 필름, 편광판, 및 액정 패널에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 환상 올레핀계 수지는 투명성, 내열성, 내습성 등이 우수하기 때문에, 광학 필름의 용도로 바람직하게 이용되고 있다. 통상, 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름은 용액 유연법(용액 캐스팅법)이나 용융 압출법 등에 의해 성형되고, 생산성 면에서 용융 압출법이 특히 바람직하게 이용된다.

<3> 광학 필름은 성형 후에 연신 처리를 행함으로써, 위상차 필름 등의 광학 특성을 구비한 필름으로서 이용된다. 위상차 필름에 요구되는 특성으로서, 투명성, 특정 위상차 등 외에, 광축의 변동이 적은 것을 들 수 있다.

광축 변동이 있으면, 그 결과 액정 표시 장치에 이용된 경우에 표시 불균일이 발생하는 등의 결점을 갖는다. 그 때문에, 다양한 연신 방법이 검토되었고, 광축 변동이 적은 필름을 얻기 위한 검토가 진행되고 있다.

<4> 그러나, 광축의 변동은 연신 전의 원반 필름에도 기인하는 것으로서, 연신 후의 광축 변동이 적은 원반 필름을 성형하는 용융 압출법으로서는 아직 충분한 성능이 발휘되는 방법이 얻어지지 않았다.

<5> [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2005-345817호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6> 본 발명은 연신 처리에 의해 광축이 균일한 필름을 얻을 수 있는 광학 필름, 및 상기 광학 필름을 제조하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제 해결수단

<7> 본 발명은 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름이며, 필름의 폭 방향 전체에 걸쳐 광축을 측정했을 때, 광축이 필름 길이 방향에 대하여 $\pm 5^\circ$ 이내인 범위가 필름 전체 너비에서의 80% 이상인 것을 특징으로 하는 광학 필름에 관한 것이다.

<8> 다음으로, 본 발명은 환상 올레핀계 수지를 용융하여, 다이로부터 압출하고 냉각 물에 압착하여 필름화합에 있어서, 하기 수학적 식 1로 표시되는 인출 비율 h 가 6.5 이상인 것을 특징으로 하는, 청구항 1에 기재된 광학 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

<9> <수학적 식 1>

<10> 인출 비율 h = 다이 출구로부터 압출될 때의 막 두께/얻어지는 필름의 막 두께

<11> 본 발명의 광학 필름의 제조 방법은 다이로부터 압출된 수지가 처음으로 압착되는 제1 냉각 물의 표면 온도가 수지의 유리 전이 온도(T_g) $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내의 범위인 것이 바람직하다.

<12> 또한, 본 발명의 광학 필름의 제조 방법은 제1 냉각 물의 주속도 v_1 과, 제1 냉각 물에 인접하여 배치되는 제2 냉각 물 또는 냉각 벨트의 주속도 v_2 의 속도비 v_2/v_1 가 1.01 내지 1.06의 범위인 것이 더욱 바람직하다.

<13> 한편, 본 발명의 광학 필름의 제조 방법에 있어서, 제1 냉각 물의 표면은 세라믹인 것이 바람직하다.

<14> 다음으로, 본 발명은 상기 광학 필름을 추가로 연신하여 이루어지는 위상차 필름에 관한 것이다.

<15> 다음으로, 본 발명은 편광자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 광학 필름 및/또는 본 발명의 위상차 필름이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 편광판에 관한 것이다.

<16> 다음으로, 본 발명은 액정 표시 소자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 편광판이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 패널에 관한 것이다.

효과

<17> 본 발명에 따르면, 연신 처리에 의해 광축이 균일한 필름을 얻을 수 있는 광학 필름과, 이 광학 필름을 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 상기 광학 필름을 연신하여 얻어진 위상차 필름은 위상차나 광축에 변동이 없이 안정되어 있어, 이를 이용한 대화면의 액정 디스플레이 등은 전체 면에 있어서 변형이나 불균일이 없는 높은 성능을 달성할 수 있다.

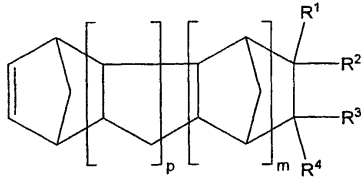
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<18> <<광학 필름과 그의 제조 방법>>

<19> <환상 올레핀계 수지>

<20> 본 발명의 광학 필름에 이용되는 환상 올레핀계 수지로서는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물(이하, "특정 단량체"라고도 함) 유래의 구조 단위를 갖는 수지를 들 수 있다.

화학식 1



<21>

<22> (화학식 1 중, R^1 내지 R^4 는 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 또는 그 밖의 1가의 유기기이고, 각각 동일 또는 상이할 수 있고, 또한 R^1 내지 R^4 중 임의의 2개가 서로 결합되어 단환 또는 다환 구조를 형성할 수 있고, m은 0 또는 양의 정수이고, p는 0 또는 양의 정수임)

<23> 상기 환상 올레핀계 수지로서는 다음과 같은 (공)중합체를 들 수 있다.

<24> (1) 상기 화학식 1로 표시되는 특정 단량체의 개환 중합체.

<25> (2) 상기 화학식 1로 표시되는 특정 단량체와 공중합성 단량체의 개환 공중합체.

<26> (3) 상기 (1) 또는 (2)의 개환 (공)중합체의 수소 첨가 (공)중합체.

<27> (4) 상기 (1) 또는 (2)의 개환 (공)중합체를 프리델 크래프츠 반응에 의해 환화한 후, 수소 첨가한 (공)중합체.

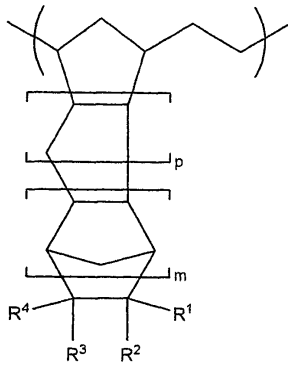
<28> (5) 상기 화학식 1로 표시되는 특정 단량체와 불포화 2중 결합 함유 화합물의 포화 공중합체.

<29> (6) 상기 화학식 1로 표시되는 특정 단량체, 비닐계 환상 탄화수소계 단량체 및 시클로펜타디엔계 단량체에서 선택되는 1종 이상의 단량체의 부가형 (공)중합체 및 그의 수소 첨가 (공)중합체.

<30> (7) 상기 화학식 1로 표시되는 특정 단량체와 아크릴레이트의 교대 공중합체.

<31> 이들 (공)중합체 중, 투명성, 내광성, 성형성 등의 면에서, 상기 (3)의 개환 (공)중합체의 수소 첨가 (공)중합체가 특히 바람직하게 이용된다. 상기 중합체의 구조로서는 하기 화학식 2로 표시되는 구조 단위를 갖는다.

화학식 2



<32>

<33> (화학식 2 중, R^1 내지 R^4 , p, m의 정의는 상기 화학식 1과 동일함)

<34> <특정 단량체>

<35> 상기 특정 단량체의 구체예로서는 다음과 같은 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다.

<36> 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

<37> 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]-8-데센,

<38> 트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센,

- <39> 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <40> 펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센,
- <41> 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <42> 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <43> 5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <44> 5-메틸-5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <45> 5-시아노비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <46> 8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <47> 8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <48> 8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <49> 8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <50> 8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <51> 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <52> 8-메틸-8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <53> 8-메틸-8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <54> 8-메틸-8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <55> 8-메틸-8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <56> 5-에틸리텐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <57> 8-에틸리텐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <58> 5-페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <59> 8-페닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <60> 5-플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <61> 5-플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <62> 5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <63> 5-펜타플루오로에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <64> 5,5-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <65> 5,6-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <66> 5,5-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <67> 5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <68> 5-메틸-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <69> 5,5,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <70> 5,5,6-트리스(플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

- <71> 5,5,6,6-테트라플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <72> 5,5,6,6-테트라키스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <73> 5,5-디플루오로-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <74> 5,6-디플루오로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <75> 5,5,6-트리플루오로-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <76> 5-플루오로-5-펜타플루오로에틸-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <77> 5,6-디플루오로-5-헵타플루오로-iso-프로필-6-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <78> 5-클로로-5,6,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <79> 5,6-디클로로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <80> 5,5,6-트리플루오로-6-트리플루오로메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <81> 5,5,6-트리플루오로-6-헵타플루오로프로폭시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <82> 8-플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <83> 8-플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <84> 8-디플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <85> 8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <86> 8-펜타플루오로에틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <87> 8,8-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <88> 8,9-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <89> 8,8-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <90> 8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <91> 8-메틸-8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <92> 8,8,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <93> 8,8,9-트리스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <94> 8,8,9,9-테트라플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <95> 8,8,9,9-테트라키스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <96> 8,8-디플루오로-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <97> 8,9-디플루오로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <98> 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <99> 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메톡시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <100> 8,8,9-트리플루오로-9-펜타플루오로프로폭시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

- <101> 8-플루오로-8-펜타플루오로에틸-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <102> 8,9-디플루오로-8-헵타플루오로이소-프로필-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <103> 8-클로로-8,9,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <104> 8,9-디클로로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <105> 8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <106> 8-메틸-8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 등을 들 수 있다.
- <107> 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- <108> 특정 단량체 중 바람직한 것은 상기 화학식 1 중, R¹ 및 R³이 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 4, 특히 바람직하게는 1 내지 2의 탄화수소기이고, R² 및 R⁴가 수소 원자 또는 1가의 유기기이며, R² 및 R⁴ 중 하나 이상은 수소 원자 및 탄화수소기 이외의 극성을 갖는 극성기를 나타내고, m은 0 내지 3의 정수이고, p는 0 내지 3의 정수이고, 보다 바람직하게는 m+p=0 내지 4, 더욱 바람직하게는 0 내지 2, 특히 바람직하게는 m=1, p=0인 것이다. m=1, p=0인 특정 단량체는, 얻어지는 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도가 높으면서 기계적 강도도 우수해지는 점에서 바람직하다.
- <109> 상기 특정 단량체의 극성기로서는, 카르복실기, 수산기, 알콕시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, 아미노기, 아미드기, 시아노기 등을 들 수 있고, 이들 극성기는 메틸렌기 등의 연결기를 통해 결합될 수 있다. 또한, 카르보닐기, 에테르기, 실릴에테르기, 티오에테르기, 이미노기 등 극성을 갖는 2가의 유기기가 연결기가 되어 결합되어 있는 탄화수소기 등도 극성기로서 들 수 있다. 이들 중에서는 카르복실기, 수산기, 알콕시카르보닐기 또는 알릴옥시카르보닐기가 바람직하고, 특히 알콕시카르보닐기 또는 알릴옥시카르보닐기가 바람직하다.
- <110> 또한, R² 및 R⁴ 중 하나 이상이 화학식 -(CH₂)_nCOOR로 표시되는 극성기인 단량체는, 얻어지는 환상 올레핀계 수지가 높은 유리 전이 온도와 낮은 흡습성, 각종 재료와의 우수한 밀착성을 갖게 되는 점에서 바람직하다. 상기 특정 극성기에 따른 화학식에 있어서, R은 탄소 원자수 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 4, 특히 바람직하게는 1 내지 2의 탄화수소기, 바람직하게는 알킬기이다. 또한, n은 통상 0 내지 5이지만, n의 값이 작은 것일수록 얻어지는 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도가 높아지기 때문에 바람직하고, 또한 n이 0인 특정 단량체는 그의 합성이 용이한 점에서 바람직하다.
- <111> 또한, 상기 화학식 1에 있어서, R¹ 또는 R³이 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 더욱 바람직하게는 1 내지 2의 알킬기, 특히 메틸기인 것이 바람직하고, 특히 상기 알킬기가 상기 화학식 -(CH₂)_nCOOR로 표시되는 특정 극성기가 결합된 탄소 원자와 동일한 탄소 원자에 결합되어 있는 것이, 얻어지는 환상 올레핀계 수지의 흡습성을 낮게 할 수 있는 점에서 바람직하다.
- <112> <공중합성 단량체>
- <113> 공중합성 단량체의 구체예로서는, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥텐, 시클로옥텐, 디시클로펜타디엔 등의 시클로올레핀을 들 수 있다.
- <114> 시클로올레핀의 탄소수로서는 4 내지 20이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 5 내지 12이다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- <115> 특정 단량체/공중합성 단량체의 바람직한 사용 범위는 중량비로 100/0 내지 50/50이고, 더욱 바람직하게는 100/0 내지 60/40이다.
- <116> <개환 중합 촉매>
- <117> 본 발명에 있어서, (1) 특정 단량체의 개환 중합체, 및 (2) 특정 단량체와 공중합성 단량체의 개환 공중합체를 얻기 위한 개환 중합 반응은 복분해 촉매의 존재하에 행해진다.
- <118> 상기 복분해 촉매는 (a) W, Mo 및 Re의 화합물에서 선택된 1종 이상과, (b) 데밍의 주기율표 IA족 원소(예를 들

면, Li, Na, K 등), IIA족 원소(예를 들면, Mg, Ca 등), IIB족 원소(예를 들면, Zn, Cd, Hg 등), IIIA족 원소(예를 들면, B, Al 등), IVA족 원소(예를 들면, Si, Sn, Pb 등), 또는 IVB족 원소(예를 들면, Ti, Zr 등)의 화합물로서, 하나 이상의 상기 원소-탄소 결합 또는 상기 원소-수소 결합을 갖는 것에서 선택된 1종 이상과의 조합을 포함하는 촉매이다. 또한, 이 경우에 촉매의 활성을 높이기 위해 후술하는 (c) 첨가제가 첨가된 것일 수도 있다.

<119> (a) 성분으로서 적당한 W, Mo 또는 Re의 화합물의 대표예로서는 WCl_6 , $MoCl_6$, $ReOCl_3$ 등의 일본 특허 공개 (평)1-132626호 공보 제8 페이지 좌측 하란 제6행 내지 제8 페이지 우측 상란 제17행에 기재된 화합물을 들 수 있다.

<120> (b) 성분의 구체예로서는, $n-C_4H_9Li$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$, $(C_2H_5)AlCl_2$, 메틸알루미늄옥산, LiH 등 일본 특허 공개 (평)1-132626호 공보 제8 페이지 우측 상란 제18행 내지 제8 페이지 우측 하란 제3행에 기재된 화합물을 들 수 있다.

<121> 첨가제인 (c) 성분의 대표예로서는 알코올류, 알데히드류, 케톤류, 아민류 등을 바람직하게 사용할 수 있지만, 추가로 일본 특허 공개 (평)1-132626호 공보 제8 페이지 우측 하란 제16행 내지 제9 페이지 좌측 상란 제17행에 개시된 화합물을 사용할 수 있다.

<122> 복분해 촉매의 사용량으로서, 상기 (a) 성분과 특정 단량체의 몰비로 "(a) 성분:특정 단량체"가 통상 1:500 내지 1:50,000이 되는 범위, 바람직하게는 1:1,000 내지 1:10,000이 되는 범위로 할 수 있다.

<123> (a) 성분과 (b) 성분의 비율은 금속 원자비로 (a):(b)가 1:1 내지 1:50, 바람직하게는 1:2 내지 1:30의 범위로 할 수 있다.

<124> (a) 성분과 (c) 성분의 비율은 몰비로 (c):(a)가 0.005:1 내지 15:1, 바람직하게는 0.05:1 내지 7:1의 범위로 할 수 있다.

<125> <중합 반응용 용매>

<126> 개환 중합 반응에서 사용되는 용매(분자량 조절제 용액을 구성하는 용매, 특정 단량체 및/또는 복분해 촉매의 용매)로서는, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 알칸류, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 테칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소, 클로로부탄, 브로모헥산, 염화메틸렌, 디클로로에탄, 헥사메틸렌 디브로마이드, 클로로벤젠, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌 등의, 할로겐화 알칸, 할로겐화 아릴 등의 화합물, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산이소부틸, 프로피온산메틸, 디메톡시에탄 등의 포화 카르복실산 에스테르류, 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄 등의 에테르류 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서 방향족 탄화수소가 바람직하다.

<127> 용매의 사용량으로서, "용매:특정 단량체(중량비)"가 통상 1:1 내지 10:1이 되는 양이고, 바람직하게는 1:1 내지 5:1이 되는 양으로 할 수 있다.

<128> <분자량 조절제>

<129> 얻어지는 개환 (공)중합체의 분자량 조절은 중합 온도, 촉매의 종류, 용매의 종류에 따라서도 행할 수 있지만, 본 발명에서는 분자량 조절제를 반응계에 공존시킴으로써 조절한다.

<130> 여기서, 바람직한 분자량 조절제로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등의 α -올레핀류 및 스티렌을 들 수 있고, 이들 중에서 1-부텐, 1-헥센이 특히 바람직하다.

<131> 이들 분자량 조절제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<132> 분자량 조절제의 사용량으로서, 개환 중합 반응에 제공되는 특정 단량체 1몰에 대하여 0.005 내지 0.6몰, 바람직하게는 0.02 내지 0.5몰로 할 수 있다.

<133> (2) 개환 공중합체를 얻기 위해서는, 개환 중합 공정에서 특정 단량체와 공중합성 단량체를 개환 공중합시킬 수 있지만, 추가로 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등의 공액 디엔 화합물, 스티렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-비공액 디엔 공중합체, 폴리노르보르넨 등의 주쇄에 탄소-탄소간 2중 결합을 2개 이상 포함하는 불포화 탄화수소계 중합체 등의 존재하에 특정 단량체를 개환 중합시킬 수도 있다.

<134> 이상과 같이 하여 얻어지는 개환 (공)중합체는 그대로 사용할 수 있지만, 이를 추가로 수소 첨가하여 얻어진

(3) 수소 첨가 (공)중합체는 내충격성이 큰 수지의 원료로서 유용하다.

<수소 첨가 촉매>

수소 첨가 반응은 통상적인 방법, 즉 개환 중합체의 용액에 수소 첨가 촉매를 첨가하고, 여기에 상압 내지 300 기압, 바람직하게는 3 내지 200 기압의 수소 가스를 0 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 180℃에서 작용시킴으로써 행해진다.

수소 첨가 촉매로서는 통상적인 올레핀성 화합물의 수소 첨가 반응에 이용되는 것을 사용할 수 있다. 이 수소 첨가 촉매로서는 불균일계 촉매 및 균일계 촉매를 들 수 있다.

불균일계 촉매로서는, 팔라듐, 백금, 니켈, 로듐, 루테튬 등의 귀금속 촉매 물질을 카본, 실리카, 알루미늄, 티타니아 등의 담체에 담지시킨 고체 촉매를 들 수 있다. 또한, 균일계 촉매로서는, 나프텐산니켈/트리에틸알루미늄, 니켈아세틸아세토네이트/트리에틸알루미늄, 옥텐산코발트/n-부틸리튬, 티타노센 디클로라이드/디에틸알루미늄모노클로라이드, 아세트산로듐, 클로로트리스(트리페닐포스핀)로듐, 디클로로트리스(트리페닐포스핀)루테튬, 클로로히드로카르보닐트리스(트리페닐포스핀)루테튬, 디클로로카르보닐트리스(트리페닐포스핀)루테튬 등을 들 수 있다. 촉매의 형태는 분말 또는 입상일 수 있다.

이들 수소 첨가 촉매는 개환 (공)중합체:수소 첨가 촉매(중량비)가 $1:1 \times 10^{-6}$ 내지 1:2가 되는 비율로 사용된다.

이와 같이, 수소 첨가함으로써 얻어지는 수소 첨가 (공)중합체는 우수한 열 안정성을 갖게 되어, 성형 가공이나 제품으로서의 사용시의 가열에 의해서도 그 특성이 열화되지 않는다. 여기서, 수소 첨가율은 통상 50% 이상, 바람직하게 70% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상이고, 특히 바람직하게는 99% 이상이다.

또한, 수소 첨가 (공)중합체의 수소 첨가율은 500 MHz, $^1\text{H-NMR}$ 로 측정한 값이 50% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상, 가장 바람직하게는 99% 이상이다. 수소 첨가율이 높을수록 열이나 빛에 대한 안정성이 우수하게 되어, 본 발명의 과장판으로서 사용했을 경우에 장기에 걸쳐 안정한 특성을 얻을 수 있다.

한편, 본 발명의 환상 올레핀계 수지로서 사용되는 수소 첨가 (공)중합체는 상기 수소 첨가 (공)중합체 중에 포함되는 겔 함유량이 5 중량% 이하인 것이 바람직하고, 또한 1 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

또한, 환상 올레핀계 수지로서 (4) 상기 (1) 또는 (2)의 개환 (공)중합체를 프리델 크래프츠 반응에 의해 환화한 후, 수소 첨가한 (공)중합체도 사용할 수 있다.

<프리델 크래프츠 반응에 의한 환화>

(1) 또는 (2)의 개환 (공)중합체를 프리델 크래프츠 반응에 의해 환화하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일본 특허 공개 (소)50-154399호 공보에 기재된 산성 화합물을 이용한 공지된 방법을 채용할 수 있다. 산성 화합물로서는, 구체적으로 AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , Al_2O_3 , HCl , CH_2ClCOOH , 제올라이트, 황성 백토 등의 루이스산, 브렌스테드산이 사용된다.

환화된 개환 (공)중합체는 (1) 또는 (2)의 개환 (공)중합체와 마찬가지로 수소 첨가할 수 있다.

또한, 환상 올레핀계 수지로서 (5) 상기 특정 단량체와 불포화 2중 결합 함유 화합물의 포화 공중합체도 사용할 수 있다.

<불포화 2중 결합 함유 화합물>

불포화 2중 결합 함유 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등, 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 올레핀계 화합물을 들 수 있다.

특정 단량체/불포화 2중 결합 함유 화합물의 바람직한 사용 범위는 중량비로 90/10 내지 40/60이고, 더욱 바람직하게는 85/15 내지 50/50이다.

본 발명에 있어서, (5) 특정 단량체와 불포화 2중 결합 함유 화합물의 포화 공중합체를 얻기 위해서는 통상적인 부가 중합법을 사용할 수 있다.

<부가 중합 촉매>

상기 (5) 포화 공중합체를 합성하기 위한 촉매로서는, 티탄 화합물, 지르코늄 화합물 및 바나듐 화합물에서 선

택된 1종 이상과, 조촉매로서의 유기 알루미늄 화합물이 사용된다.

- <154> 여기서, 티탄 화합물로서는 사염화티탄, 삼염화티탄 등을, 또한 지르코늄 화합물로서는 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 등을 들 수 있다.
- <155> 또한, 바나듐 화합물로서는 화학식 $VO(OR)_aX_b$, 또는 $V(OR)_cX_d$ [단, R은 탄화수소기, X는 할로젠 원자이고, $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $2 \leq (a+b) \leq 3$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $3 \leq (c+d) \leq 4$ 임]로 표시되는 바나듐 화합물, 또는 이들의 전자 공여 부가물이 사용된다.
- <156> 상기 전자 공여체로서는, 알코올, 페놀류, 케톤, 알데히드, 카르복실산, 유기산 또는 무기산의 에스테르, 에테르, 산 아마이드, 산 무수물, 알콕시실란 등의 산소 함유 전자 공여체, 암모니아, 아민, 니트릴, 이소시아네이트 등의 질소 함유 전자 공여체 등을 들 수 있다.
- <157> 또한, 조촉매로서의 유기 알루미늄 화합물로서는 하나 이상의 알루미늄-탄소 결합 또는 알루미늄-수소 결합을 갖는 것에서 선택된 1종 이상이 사용된다.
- <158> 상기에 있어서, 예를 들면 바나듐 화합물을 이용하는 경우에서의 바나듐 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 비율은 바나듐 원자에 대한 알루미늄 원자의 비(Al/V)가 2 이상이고, 바람직하게는 2 내지 50, 특히 바람직하게는 3 내지 20의 범위이다.
- <159> 부가 중합에 사용되는 중합 반응용 용매는 개환 중합 반응에 이용되는 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 또한, 얻어지는 (5) 포화 공중합체의 분자량 조절은 통상적으로 수소를 이용하여 행해진다.
- <160> 또한, 환상 올레핀계 수지로서 (6) 상기 특정 단량체, 및 비닐계 환상 탄화수소계 단량체 또는 시클로펜타디엔계 단량체에서 선택되는 1종 이상의 단량체의 부가형 공중합체 및 그의 수소 첨가 공중합체도 사용할 수 있다.
- <161> <비닐계 환상 탄화수소계 단량체>
- <162> 비닐계 환상 탄화수소계 단량체로서는, 예를 들면 4-비닐시클로펜텐, 2-메틸-4-이소프로페닐시클로펜텐 등의 비닐시클로펜텐계 단량체, 4-비닐시클로펜탄, 4-이소프로페닐시클로펜탄 등의 비닐시클로펜탄계 단량체 등의 비닐화 5원환 탄화수소계 단량체, 4-비닐시클로헥센, 4-이소프로페닐시클로헥센, 1-메틸-4-이소프로페닐시클로헥센, 2-메틸-4-비닐시클로헥센, 2-메틸-4-이소프로페닐시클로헥센 등의 비닐시클로헥센계 단량체, 4-비닐시클로헥산, 2-메틸-4-이소프로페닐시클로헥산 등의 비닐시클로헥산계 단량체, 스티렌, α -메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 4-페닐스티렌, p-메톡시스티렌 등의 스티렌계 단량체, d-테르펜, 1-테르펜, 디테르펜, d-리모넨, 1-리모넨, 디펜텐 등의 테르펜계 단량체, 4-비닐시클로헥텐, 4-이소프로페닐시클로헥텐 등의 비닐시클로헥텐계 단량체, 4-비닐시클로헥탄, 4-이소프로페닐시클로헥탄 등의 비닐시클로헥탄계 단량체 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 스티렌, α -메틸스티렌이다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- <163> <시클로펜타디엔계 단량체>
- <164> 본 발명의 (6) 부가형 공중합체의 단량체에 사용되는 시클로펜타디엔계 단량체로서는, 예를 들면 시클로펜타디엔, 1-메틸시클로펜타디엔, 2-메틸시클로펜타디엔, 2-에틸시클로펜타디엔, 5-메틸시클로펜타디엔, 5,5-메틸시클로펜타디엔 등을 들 수 있다. 바람직하게는 시클로펜타디엔이다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- <165> 상기 특정 단량체, 비닐계 환상 탄화수소계 단량체 및 시클로펜타디엔계 단량체에서 선택되는 1종 이상의 단량체의 부가형 (공)중합체는 상기 (5) 특정 단량체와 불포화 2중 결합 함유 화합물의 포화 공중합체와 동일한 부가 중합법으로 얻을 수 있다.
- <166> 또한, 상기 부가형 (공)중합체의 수소 첨가 (공)중합체는 상기 (3) 개환 (공)중합체의 수소 첨가 (공)중합체와 동일한 수소 첨가법으로 얻을 수 있다.
- <167> 또한, 환상 올레핀계 수지로서 (7) 상기 특정 단량체와 아크릴레이트의 교대 공중합체도 사용할 수 있다.
- <168> <아크릴레이트>
- <169> (7) 상기 특정 단량체와 아크릴레이트의 교대 공중합체의 제조에 이용되는 아크릴레이트로서는, 예를 들면 메틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 등의 탄소 원자수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 2-테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트 등의 탄소 원자수 2

내지 20의 복소환기 함유 아크릴레이트, 벤질아크릴레이트 등의 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족환기 함유 아크릴레이트, 이소보로닐아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트 등의 탄소수 7 내지 30의 다환 구조를 갖는 아크릴레이트를 들 수 있다.

<170> 본 발명에 있어서, (7) 상기 특정 단량체와 아크릴레이트의 교대 공중합체를 얻기 위해서는 루이스산 존재하에서 상기 특정 단량체와 아크릴레이트의 합계를 100몰로 했을 때, 통상적으로 상기 특정 단량체가 30 내지 70몰, 아크릴레이트가 70 내지 30몰의 비율로, 바람직하게는 상기 특정 단량체가 40 내지 60몰, 아크릴레이트가 60 내지 40몰 비율로, 특히 바람직하게는 상기 특정 단량체가 45 내지 55몰, 아크릴레이트가 55 내지 45몰의 비율로 라디칼 중합한다.

<171> (7) 상기 특정 단량체와 아크릴레이트의 교대 공중합체를 얻기 위해 사용하는 루이스산의 양은 아크릴레이트 100몰에 대하여 0.001 내지 1몰이 되는 양으로 할 수 있다. 또한, 공지된 자유 라디칼을 발생하는 유기 과산화물 또는 아조비스계 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있고, 중합 반응 온도는 통상 -20℃ 내지 80℃, 바람직하게는 5℃ 내지 60℃이다. 또한, 중합 반응용 용매에는 개환 중합 반응에 사용되는 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다.

<172> 한편, 본 발명에서 말하는 "교대 공중합체"란 상기 특정 단량체에서 유래되는 구조 단위가 인접하지 않는, 즉 상기 특정 단량체에서 유래되는 구조 단위의 이웃은 반드시 아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위인 구조를 갖는 공중합체를 의미하며, 아크릴레이트 유래의 구조 단위끼리가 인접하여 존재하는 구조를 부정하는 것은 아니다.

<173> 본 발명에서 사용되는 환상 올레핀계 수지의 바람직한 분자량은 고유 점도 $[\eta]_{inh}$ 로 0.2 내지 5 dl/g, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3 dl/g, 특히 바람직하게는 0.4 내지 1.5 dl/g이고, 테트라히드로푸란에 용해시켜 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)은 8,000 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 80,000, 특히 바람직하게는 12,000 내지 50,000이고, 중량 평균 분자량(Mw)은 20,000 내지 300,000, 더욱 바람직하게는 30,000 내지 250,000, 특히 바람직하게는 40,000 내지 200,000의 범위의 것이 바람직하다.

<174> 고유 점도 $[\eta]_{inh}$, 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량이 상기 범위에 있음으로써, 환상 올레핀계 수지의 내열성, 내수성, 내약품성, 기계적 특성과, 본 발명의 광학 필름으로서의 성형 가공성이 양호해진다.

<175> 본 발명에 사용되는 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 통상 110℃ 이상, 바람직하게는 110 내지 350℃, 더욱 바람직하게는 120 내지 250℃, 특히 바람직하게는 120 내지 200℃이다. Tg가 110℃ 미만인 경우에는 고온 조건하에서의 사용, 또는 코팅, 인쇄 등의 2차 가공에 의해 변형되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, Tg가 350℃를 초과하면, 성형 가공이 곤란해지고, 또한 성형 가공시의 열에 의해 수지가 열화될 가능성이 높아진다.

<176> 이상의 환상 올레핀계 수지에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)9-221577호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-287732호 공보에 기재되어 있는, 특정 탄화수소계 수지, 또는 공지된 열가소성 수지, 열가소성 엘라스토머, 고무질 중합체, 유기 미립자, 무기 미립자 등을 배합할 수 있다.

<177> 또한, 본 발명에 사용되는 환상 올레핀계 수지에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 내열열화성이나 내광성의 개량을 위해서 공지된 산화 방지제나 자외선 흡수제 등의 첨가제를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 페놀계 화합물, 티올계 화합물, 술피드계 화합물, 디술피드계 화합물, 인계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을, 환상 올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부 첨가함으로써 내열열화성을 향상시킬 수 있다. 한편, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 수지는 용융 압출에 의해 필름 등으로 성형하는 경우에는 용융 압출시의 열 이력에 의해 상기 수지가 열 열화되는 것을 방지하기 위해 산화 방지제를 첨가할 수도 있다. 상기 산화 방지제로서는, 용융 압출에 의해 얻어진 필름을 연신 가공한 경우에, 위상차의 발현성을 저하시키지 않거나, 또는 저하 정도를 최대한 작게 하기 위해, 용융 압출하는 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도(Tg)보다도 -30℃ 내지 Tg+130℃, 바람직하게는 Tg-25℃ 내지 Tg+130℃의 온도 범위에 용점을 갖는 헥사드 페놀계 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

<178> <광학 필름의 제조 방법>

<179> 본 발명의 광학 필름의 제조 방법으로서 환상 올레핀계 수지를 용융하여, 다이로부터 압출하고 냉각 롤에 압착하여 필름화하는 용융 압출법이 이용된다.

- <180> 환상 올레핀계 수지를 용융하는 방법으로서의 압출기에 의해 수지를 용융하는 방법이 바람직하고, 상기 용융 수지를 기어 펌프에 의해 정량 공급하고, 이를 금속 필터 등으로 여과하여 불순물을 제거한 후, 다이로 필름 형상으로 부형하면서 압출하는 방법이 바람직하다.
- <181> 다이로부터 압출된 필름을 냉각하여 시트화하는 방법으로서의, 닙 물 방식, 정전 인가 방식, 에어나이프 방식, 캘린더 방식, 편면 벨트 방식, 양면 벨트 방식, 3축 물 방식 등을 들 수 있지만, 광학 변형이 적은 시트를 제조하기 위해서는 편면 벨트식, 그 중에서도 슬리브식이라 불리는 시트 제조 장치, 정전 인가 방식 등이 바람직하게 사용된다. 예를 들면, 다이의 토출구 하측에 제1 냉각 물이 배치되고, 상기 제1 냉각 물에 인접하여 제2 냉각 물이 배치되고, 필요에 따라 상기 제2 냉각 물에 인접하여 제3 냉각 물이 배치되고, 상기 제3(또는 제2) 냉각 물과 평행하게 박리 물이 배치되어 있는 필름 제조 장치나, 냉각 물과 냉각 벨트가 배치되고, 상기 냉각 물과 평행하게 박리 물이 배치되어 있는 필름 제조 장치를 들 수 있다. 한편, 상기 냉각 벨트는 그의 내면에 접하도록 설치된 2개의 유지 물에 의해 장력이 작용된 상태로 유지되어 있다. 토출구로부터 토출된 수지는 상기 제1 냉각 물과 제2 냉각 물 사이, 또는 냉각 물과 냉각 벨트 사이를 통과하여 협압되고, (제1) 냉각 물에 전사되어 냉각된 후, 박리 물에 의해 박리되어 필름화된다. 또한, 토출되는 필름의 양끝의 위치에서, 다이의 토출구 하측의 냉각 물에 서로 대향하도록 배치한 대전 전극을 이용하여, 필름을 냉각 물측에 접촉시킴으로써, 광학 변형을 주지 않고 필름의 표면성을 양호하게 하는 방법이나, 가압 물을 이용하여, 필름 폭 방향에서의 양단부의 가장자리부를 이용하여 냉각 물에 수지를 접촉시키는 방법 등을 이용하여, 전사 상태의 개량을 행할 수 있다.
- <182> 압출기로서는 단축, 2축, 유성식, 코-니더 등 어느 것을 사용할 수도 있지만, 바람직하게는 단축 압출기가 이용된다. 또한, 압출기의 스크류 형상으로서의, 벤트형, 서브 플라이트형, 선단 덜메이지형, 폴 플라이트형 등, 압축비가 큰 것, 작은 것, 압축부의 길이가 긴 완만 압축, 길이가 짧은 급압축 타입 등을 들 수 있지만, 산소의 혼입과 압출기 내부에서의 전단 발열에 의해, 수지 중에 겔이 발생하기 쉬워진다. 이 겔이 필름 중의 피쉬 아이라 불리는 점상 결함이나 변색의 원인이 되기 때문에, 산소의 용해를 억제할 수 있고, 전단 발열을 억제할 수 있는 플라이트 형상·압축 타입의 것이 바람직하고, 바람직한 압축비는 1.5 내지 4.5, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3.6이다. 수지의 계량에 사용되는 기어 펌프는 내부 윤활식, 외부 윤활식 모두를 사용할 수 있지만, 그 중에서도 외부 윤활 방식이 바람직하다.
- <183> 이물질의 여과에 사용하는 필터에 대해서는 리프 디스크 타입, 캔들 필터 타입, 리프 타입, 스크린 메쉬 등을 들 수 있다. 그 중에서도 수지의 체류 시간 분포를 작게 할 목적으로는 리프 디스크 타입이 가장 바람직하고, 필터의 메쉬를 의미하는 공칭 메쉬는 20 μm 이하, 바람직하게는 10 μm 이하, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하인 것이다. 가장 바람직하게는 3 μm 이하이다. 공칭 메쉬가 20 μm 보다 큰 경우에는 눈에 보이는 이물질 외에 겔 등을 제거하는 것이 어렵기 때문에, 광학 필름을 만들기 위한 필터로서는 바람직하지 않다.
- <184> 다이로서는 다이 내부의 수지 유동을 균일하게 하는 것이 필수적이고, 필름의 두께 균일성을 유지하기 위해서는 다이 출구 근방에서의 다이 내부의 압력 분포가 폭 방향으로 일정한 것이 필수적이다. 이러한 조건을 만족시키는 것으로서는, 매니폴드 다이, 피쉬 테일 다이, 코트 행거 다이 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서는 코트 행거 다이가 바람직하다. 또한, 다이의 유량 조정에는 벤딩 립 타입이 바람직하다. 또한, 히트 볼트 방식에 의한 자동 제어에 의해 두께 조정을 행하는 기능이 있는 다이가 특히 바람직하다. 유량 조정을 위해 초크바를 부착하는 것이나, 두께 조정을 위한 립 블록을 부착하는 것은 부착 부분에 단차를 생기게 하거나, 부착 부분의 간극 등에 공기 등을 끌어들이거나 하여 변색의 발생 원인이 되거나, 다이 라인의 원인이 될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 다이의 토출구는 텅스텐 카바이드 등의 초경 코팅 등의 코팅이 이루어져 있는 것이 바람직하다. 또한, 다이의 재질로서는 SCM계 강철, SUS 등의 스테인리스재 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 표면에 크롬, 니켈, 티탄 등의 도금이 실시된 것, PVD(Physical Vapor Deposition)법 등에 의해 TiN, TiAlN, TiC, CrN, DLC(다이아몬드상 탄소) 등의 피막이 형성된 것, 그 밖의 세라믹이 용사된 것, 표면이 질화 처리된 것 등을 이용할 수 있다. 이러한 다이는 표면 경도가 높고 수지와 마찰이 작기 때문에, 얻어지는 투명 수지 시트에 그을음 등이 혼입되는 것을 방지할 수 있는 동시에, 다이 라인이 발생하는 것을 방지할 수 있는 점에서 바람직하다.
- <185> 냉각 물은 내부에 가열 수단 및 냉각 수단을 갖는 것이 바람직하고, 냉각 물은 표면이 세라믹, 크롬, 무전해 니켈 등인 것이 바람직하고, 특히, 다이로부터 토출된 수지가 처음으로 접하는 제1 냉각 물 표면은 세라믹인 것이 바람직하다. 표면이 세라믹인 냉각 물로서는 금속 물에 세라믹의 용사 코팅이 실시된 것을 들 수 있다. 세라믹의 재질로서는, 산화알루미늄, 텅스텐 카바이드, 질화 티탄, TiCN 등을 들 수 있지만, 표면 경도와 강도 측면에서 산화알루미늄이 바람직하다. 그의 표면 조도는 최대 조도 Rs 표기로 1.0 μm 이하, 특히, 0.5 μm 이하인 것이 바람직하다. 세라믹의 표면 코팅 방법으로서의 용사, 스퍼터링, PVD, CVD 등의 방법을 들 수 있지만, 대

면적을 균일하게 코팅할 수 있는 용사법이 바람직한 코팅 방법이다.

- <186> 또한, 표면이 크롬 또는 무전해 니켈인 냉각 물은 금속 물에 크롬 도금, 무전해 니켈 도금 등이 실시된 것이 바람직하게 이용된다.
- <187> 편면 벨트식 장치나 슬리브식 인취 장치에 사용하는 냉각 벨트로서는, 이음매가 없는 무단 벨트를 사용하는 것이 바람직하다. 냉각 벨트를 구성하는 재료로서는, 스테인리스, 니켈 등의 금속을 사용할 수 있다. 또한, 냉각 벨트를 유지하는 유지 물은 그의 표면이 실리콘 고무 또는 그 밖의 내열성을 갖는 엘라스토머 등에 의해 피복되어 있는 것이 바람직하다. 냉각 벨트의 두께는 0.1 내지 0.4 mm가 바람직하고, 0.1 mm 미만이면, 굴곡이 커서 벨트에 바로 흡집이 생길 수 있어 바람직하지 않다. 한편, 0.4 mm보다 두께가 크면, 가공시에 필름에 추종하여 변형되지 않기 때문에 바람직하지 않다.
- <188> 상기 장치에 의해, 예를 들면 다음과 같이 하여 필름이 제조된다.
- <189> 통상, 압출기에 환상 올레핀계 수지를 투입하기 전에, 상기 수지에 포함되어 있는 수분, 기체(산소 등), 잔류 용제 등을 미리 제거하는 것을 목적으로 하여, 상기 수지의 Tg 이하의 적절한 온도에서 수지의 건조를 행한다.
- <190> 건조에 이용하는 건조기는, 바람직하게는 불활성 가스 순환식 건조기, 진공 건조기가 이용된다. 또한, 호퍼 내에서 흡습하거나, 산소의 흡수를 억제하기 위해, 호퍼를 질소나 아르곤 등의 불활성 가스로 밀봉하거나, 감압 상태로 유지할 수 있는 진공 호퍼를 사용하는 것도 바람직한 방법이다.
- <191> 압출기 실린더는 용융 압출 중에 수지가 산화되어 겔 등이 발생하는 것을 방지하기 위해, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스에 의해 밀봉하는 것이 바람직하다.
- <192> 압출기에 의해 용융된 환상 올레핀계 수지는 다이 토출구로부터 수직 방향인 하측을 향해 시트형으로 압출된다. 다이 출구의 온도 분포는 수지의 용융 점도차를 작게 하기 위해, 바람직하게는 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이하로 제어된다.
- <193> 그 후, 압출된 수지가 제1 냉각 물과, 제2 냉각 물 또는 냉각 벨트에 의해 협압되고 냉각된다. 그리고, 냉각 물 표면에 전사된 수지가 박리용 물에 의해 제1 물의 표면으로부터 박리되고, 제2 냉각 물의 상부를 통과한 후, 제3 냉각 물에서 냉각된다.
- <194> 본 발명에서는 하기 수학적 식 1로 표시되는 인출 비율 h 가 6.5 이상, 바람직하게는 7.0 이상, 더욱 바람직하게는 7.0 내지 16.0이다. 인출 비율 h 가 6.5 이상임으로써, 얻어지는 광학 필름이, 필름 길이 방향에 대하여 $\pm 5^{\circ}$ 이내의 광축을 갖는 범위가 넓은 것이 된다.
- <195> <수학적 식 1>
- <196> 인출 비율 h =다이 출구로부터 압출될 때의 막 두께/얻어지는 필름의 막 두께
- <197> 한편, 다이 출구로부터 압출될 때의 막 두께란, 즉 다이 출구의 립 개구에 해당한다.
- <198> 수지의 가공 온도, 즉 압출기 및 다이의 설정 온도는 유동성이 균일한 용융 상태의 수지를 다이로부터 토출시킬 수 있고, 수지의 열화를 억제할 수 있는 측면에서, 수지의 $T_g+100^{\circ}\text{C}$ 이상이고 $T_g+200^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 수지가 다이 토출구로부터 토출되어 냉각 물에 접하기까지의 거리는 짧으면 짧을수록 얻어지는 필름의 막 두께 불균일을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 이 거리는 바람직하게는 100 mm 이하이다. 더욱 바람직하게는 80 mm 이하이다.
- <199> 여기서, 제1 냉각 물의 표면 온도는 수지의 $T_g\pm 5^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $T_g-5^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_g+2^{\circ}\text{C}$ 인 것이 더욱 바람직하다. 제1 냉각 물의 표면이 상기 온도이면, 필름의 광축이 길이 방향으로 배열되는 효과가 얻어진다.
- <200> 제1 냉각 물의 주속도 v_1 과, 제2 냉각 물 또는 냉각 벨트의 주속도 v_2 의 속도비 $vs(v_2/v_1)$ 는 바람직하게는 1.01 내지 1.06, 특히 바람직하게는 1.03 내지 1.05이다. vs 의 값이 상기 범위이면, 얻어지는 광학 필름의 광축이 필름 길이 방향으로 일정해지기 쉽다. 또한, 상기 주속도 v_1 로서는 바람직하게는 5 내지 30 m/분, 더욱 바람직하게는 7 내지 20 m/분이다.
- <201> 또한, 필름 박리시의 조건으로서, 박리 온도 $T_l(^{\circ}\text{C})$, 박리 응력 $T_f(\text{MPa})$ 로 할 때, 각각 $T_g-30^{\circ}\text{C}\leq T_l\leq T_g+5^{\circ}\text{C}$, $0.01\text{ MPa}\leq T_f\leq 5\text{ MPa}$ 범위인 것이 바람직하다.
- <202> 본 발명의 광학 필름은 필름 폭 방향 전체에 걸쳐 광축을 측정했을 때, 광축이 필름의 길이 방향에 대하여 $\pm 5^{\circ}$ 이내인 범위가 필름 전체 너비에서의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상이다. 광학 필름의 광축이 길이 방

향으로 일정해짐으로써, 상기 광학 필름을 연신 처리하여 위상차 필름을 얻었을 때, 광축 변동이 없는 위상차 필름이 얻어진다.

- <203> 본 발명의 광학용 필름의 가열에 의한 치수 수축률은 100℃에서의 가열을 500 시간 행한 경우에, 통상 5% 이하, 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 특히 바람직하게는 0.5% 이하이다.
- <204> 본 발명의 광학 필름의 전광선 투과율은 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 95% 이상이다.
- <205> 또한, 본 발명의 광학 필름은 폭 1 m 이상의 광폭 필름에 있어서 특히 현저히 효과를 갖는 것이다.
- <206> <<위상차 필름>>
- <207> 본 발명의 위상차 필름은 본 발명의 광학 필름을 추가로 연신함으로써 얻어진다. 그 경우의 연신 가공 방법으로서, 구체적으로는 공지된 1축 연신법 또는 2축 연신법을 들 수 있다. 즉, 텐터법에 의한 가로 1축 연신법, 롤간 압축 연신법, 원주가 다른 2 세트의 롤을 이용하는 세로 1축 연신법 등, 또는 가로 1축과 세로 1축을 조합한 2축 연신법, 인플레이션법에 의한 연신법 등을 사용할 수 있다.
- <208> 1축 연신법의 경우, 연신 속도는 통상 1 내지 5,000%/분이고, 바람직하게는 50 내지 1,000%/분이고, 더욱 바람직하게는 100 내지 1,000%/분이고, 특히 바람직하게는 100 내지 500%/분이다.
- <209> 2축 연신법의 경우, 동시 2 방향으로 연신을 행하는 경우나 1축 연신 후에 처음의 연신 방향과 다른 방향으로 연신 처리하는 경우가 있다. 이 때, 연신 후의 필름의 굴절률 타원체의 형상을 제어하기 위한 2개의 연신축의 교차 각도는 원하는 특성에 따라 결정되기 때문에 특별히 한정되지는 않지만, 통상적으로는 120 내지 60도 범위이다. 또한, 연신 속도는 각 연신 방향에서 동일하거나 상이할 수 있고, 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.
- <210> 연신 가공 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 수지의 유리 전이 온도 T_g 를 기준으로 하여, 통상적으로는 $T_g \pm 30^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $T_g \pm 15^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 내지 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 범위이다. 상기 범위 내로 함으로써, 위상차 불균일의 발생을 억제하는 것이 가능해지고, 또한, 굴절률 타원체의 제어가 용이해지는 점에서 바람직하다.
- <211> 연신 배율은 원하는 특성에 따라 결정되기 때문에 특별히 한정되지는 않지만, 통상적으로는 1.01 내지 10배, 바람직하게는 1.03 내지 5배, 더욱 바람직하게는 1.03 내지 3배이다. 연신 배율이 10배 이상이면, 위상차의 제어가 곤란해지는 경우가 있다.
- <212> 연신한 필름은 그대로 냉각할 수 있지만, $T_g - 20^\circ\text{C}$ 내지 T_g 의 온도 분위기하에 적어도 10초 이상, 바람직하게는 30초 내지 60분간, 더욱 바람직하게는 1분 내지 60분간 유지하여 열 고정하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 투과광의 위상차의 경시 변화가 적어 안정한 위상차 필름이 얻어진다.
- <213> 본 발명의 위상차 필름은 ASTM D1003에 준하여 측정한 두께가 3 mm에서의 헤이즈값이 1% 이하, 바람직하게는 0.8% 이하이다. 또한, 필름의 평균 조도 R_a 는 바람직하게는 0.2 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 μm 이하, 특히 바람직하게는 0.1 μm 이하이다.
- <214> 또한, 본 발명의 위상차 필름의 가열에 의한 치수 수축률은 100℃에서의 가열을 500 시간 행한 경우에, 통상 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다.
- <215> 본 발명의 광학 필름은 연신에 의해 분자가 배향하여 투과광에 위상차를 제공하게 되는데, 이 위상차는 연신 배율, 연신 온도 또는 필름의 두께 등에 의해 제어할 수 있다. 예를 들면, 연신 전의 필름의 두께가 동일한 경우, 연신 배율이 큰 필름일수록 투과광의 위상차의 절대치가 커지는 경향이 있기 때문에, 연신 배율을 변경함으로써 원하는 위상차를 투과광에 제공하는 위상차 필름을 얻을 수 있다. 한편, 연신 배율이 동일한 경우, 연신 전의 필름의 두께가 두꺼울수록 투과광의 위상차의 절대치가 커지는 경향이 있기 때문에, 연신 전의 필름의 두께를 변경함으로써 원하는 위상차를 투과광에 제공하는 위상차 필름을 얻을 수 있다. 또한, 상기 연신 가공 온도 범위에서는 연신 온도가 낮을수록 투과광의 위상차의 절대치가 커지는 경향이 있기 때문에, 연신 온도를 변경함으로써 원하는 위상차를 투과광에 제공하는 위상차 필름을 얻을 수 있다.
- <216> 상기와 같이 연신하여 얻은 위상차 필름의 두께는 통상 100 μm 이하, 바람직하게는 100 내지 20 μm , 더욱 바람직하게는 80 내지 20 μm 이다. 두께를 얇게 함으로써 위상차 필름이 사용되는 분야의 제품에 요구되는 소형화, 박막화에 크게 대응할 수 있다. 여기서, 위상차 필름의 두께를 조정하기 위해서는, 연신 전의 광학 필름의 두

계를 조정하거나 연신 배율을 조정함으로써 행할 수 있다. 예를 들면, 연신 전의 광학 필름을 얇게 하거나 연신 배율을 비교적 크게 함으로써, 보다 한층 위상차 필름의 두께를 얇게 할 수 있다.

<217> <<편광판>>

<218> 본 발명의 편광판은 PVA계 필름 등을 포함하는 편광자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 광학 필름 및/또는 위상차 필름을, PVA 수지를 주체로 한 수용액을 포함하는 수계 접착제, 극성기 함유 점접착제, 광 경화성 접착제 등을 사용하여 접합하고, 필요에 따라 이를 가열 또는 노광하고 압착하여, 편광자와 광학 필름을 접착(적층)시킴으로써 제조할 수 있다.

<219> <<액정 패널>>

<220> 본 발명의 액정 패널은 2장의 유리 기판 사이에 액정이 협지되어 이루어지는 액정 표시 소자의 적어도 한쪽 면에, 본 발명의 편광판을 접합하고, 액정 표시 소자와 편광판을 접착(적층)시킴으로써 제조할 수 있다.

실시예

<221> 이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하에 있어서, "부", "%"는 특별히 언급하지 않는 한 "중량부", "중량%"를 의미한다.

<222> 또한, 이하의 실시예에 있어서, 각종 평가는 하기 방법에 의해 측정하였다.

<223> [유리 전이 온도(Tg)]

<224> 세이코 인스트루먼트사 제조의 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여, 질소 분위기에서 승온 속도가 20℃/분의 조건으로 유리 전이 온도를 측정하였다.

<225> [전광선 투과율, 헤이즈]

<226> 무라카미 색채 기술 연구소 제조의 헤이즈미터 "HM-150형"을 이용하여, 전광선 투과율 및 헤이즈를 측정하였다.

<227> [투과광의 면내 위상차(R0) 및 광축]

<228> 오지 게이소꾸 기키(주) 제조의 "KOBRA-21ADH"를 이용하여, 필름에 수직으로 빛이 입사되었을 때의 면내 위상차(R0)를 파장 550 nm에서, 또한 광축을 필름의 길이 방향으로 하류를 향해 0도로 하여 측정하였다. ±90도 방향은 필름 폭 방향(TD 방향)으로 광축이 향해 있게 된다.

<229> [편광판의 투과율 및 편광도]

<230> 오오쓰카 텐시(주) 제조의 "RETS"를 이용하여, 편광판의 투과율 및 편광도를 측정하였다. 측정 파장은 550 nm로 하였다.

<231> [필름 두께 분포]

<232> 필름 두께 분포 측정 장치(MOCON)를 사용하여, 필름 길이 방향으로 측정하였다.

<233> 실시예 1

<234> 수지로서 환상 올레핀계 수지(JSR 가부시끼가이샤 제조: 상품명 "ARTON D4531", 유리 전이 온도 130℃)를 이용하여 질소 순환식 건조기(닛스이 가코 가부시끼가이샤 제조: 형번 NS-200)로 수송하고, 질소 분위기하에 건조 온도 100℃에서 180분간 제습 건조를 행하였다. 그 후, 압출기(지엠 엔지니어링사 제조: GM-90)로 유도하여 260℃에서 용융하고, 기어 펌프를 이용하여 정량으로 송액하고, 5 μm 리프 디스크 필터를 이용하여 이물질을 제거하고, 250℃로 설정한 알루미늄 주물 히터에 의해 260℃로 가열된 개구 폭 0.85 mm의 T 다이(폭 1600 mm)로부터 수지를 압출하였다. T 다이 출구와 제1 냉각 롤에서의 필름 압착점과의 사이의 거리를 65 mm로 하여, 제1 냉각 롤에 압출한 수지를 압착하였다. 제1 냉각 롤은 250 mmφ이고, 그의 롤 표면은 45 μm 두께의 산화알루미늄의 피막이 용사 가공된 것이고, 그의 표면 조도는 0.1s의 것이었다. 제1 냉각 롤은 표면 온도가 135℃가 되도록 가열되어 이용되고, 상기 온도는 표면 온도계로 확인하였다.

<235> 제1 냉각 롤에 압착된 필름을 필름 표면 온도 131℃에서 인취하고, 인취된 필름은 그대로, 표면 온도 128℃의 제2 냉각 롤에 압착하고, 추가로 표면 온도 123℃의 제3 냉각 롤, 표면 온도 115℃의 제4 냉각 롤에 차례로 압착한 후, 필름 표면 온도가 109℃인 상태에서 6 kgf의 장력으로 박리하여, 폭 1534 mm의 필름을 얻었다. 얻어진 필름은 슬릿에 의해 양끝을 잘라내어 폭 1400 mm의 필름으로 하였다. 한편, 냉각 롤은 모두 250 mmφ이고,

제1 및 제2 냉각 물은 물 표면에 45 μm 두께의 산화알루미늄 피막을 용사 가공을 이용하였다. 또한, 이 때의 각 냉각 물의 주속도는 순서대로 7.60 m/분, 7.80 m/분, 7.76 m/분, 7.73 m/분으로 하였다. 얻어진 광학 필름(이하, "필름 (1)"이라고도 함)의 막 두께는 100 μm 이고, 인출 비율 h는 8.5였다.

<236> 또한, 얻어진 필름 (1)의 광축을 확인한 결과, 유동 방향(필름의 길이 방향)을 0도로 했을 때, -5 내지 7도이고, 광축의 길이 방향 $\pm 5^\circ$ 인 범위는 필름 전체 너비에 대하여 85%였다. 또한, 이 필름의 헤이즈값을 측정한 결과, 헤이즈값은 0.2%였다.

<237> 실시예 2

<238> 상기 실시예 1에 있어서, 환상 올레핀계 수지(JSR 가부시끼가이샤 제조: 상품명 "ARTON D4532", 유리 전이 온도 146 $^\circ\text{C}$)를 이용하여, 필름을 물에 전사할 때에, 직경 100 mm ϕ 의 가압 물을 이용하여 필름 양끝이 물에 압착되도록 설치하였다. 가압 물의 표면 온도는 122 $^\circ\text{C}$ 로 하였다. 그 밖의 제조 조건은 실시예 1과 동일한 방법으로 폭 1545 mm의 필름을 얻었다. 얻어진 필름은 슬릿에 의해 양끝을 잘라내어 폭 1350 mm의 필름(이하, "필름 (2)"라고도 함)으로 하였다. 필름 (2)의 광축을 확인한 결과, 가압 물에 접해 있는 곳은 80 내지 90도이고, 양끝의 가압 물의 내측의 광축은 그의 절대치가 3도 이하였다. 광축이 길이 방향 $\pm 5^\circ$ 인 범위는 필름 전체 너비에 대하여 80%였다. 한편, 필름 (2)의 헤이즈값은 0.3%였다.

<239> 비교예 1

<240> 상기 실시예 1과 동일한 재료를 이용하고, 동일한 장치를 이용하였다. 수지의 압출에 사용하는 T 다이의 출구의 간격을 0.45 mm로 하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 동일한 방법으로 폭 1550 mm의 필름을 얻었다. 얻어진 필름은 슬릿에 의해 양끝을 잘라내어 폭 1420 mm의 필름(이하, "필름 (3)"라고도 함)으로 하였다. 필름 (3)의 광축은 폭 방향의 분포로 75 내지 90도이고, 광축이 길이 방향 $\pm 5^\circ$ 인 범위는 필름 전체 너비에 대하여 2%였다. 또한, 필름 (3)의 헤이즈값은 0.3%였다.

<241> 비교예 2

<242> 상기 실시예와 동일한 재료를 이용하여, 동일한 장치에 의해, 제1 냉각 물의 온도를 125 $^\circ\text{C}$, 제2 냉각 물의 표면 온도를 120 $^\circ\text{C}$, 제3 냉각 물의 표면 온도를 117 $^\circ\text{C}$, 제4 냉각 물의 표면 온도를 112 $^\circ\text{C}$ 로 설정하고, 그 밖의 조건은 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폭 1540 mm의 필름을 얻었다. 얻어진 필름은 슬릿에 의해 양끝을 잘라내어 폭 1410 mm의 필름(이하, "필름 (4)"라고도 함)으로 하였다. 얻어진 필름 (4)의 광축은 전체 너비에 걸쳐서 ± 75 내지 90도였다.

<243> 또한, 필름의 박리시에 제1 박리 물 상에서 미끄러짐이 발생함으로써 필름에 흠집이 생겼고, 필름 (4)의 헤이즈값은 0.8%였다.

<244> 비교예 3

<245> 상기 실시예 1과 동일한 온도 조건의 물을 사용하여, 제1 냉각 물의 주속도를 7.60 m/분, 제2 냉각 물의 주속도를 7.57 m/분, 제3 냉각 물의 주속도를 7.52 m/분, 제4 냉각 물의 주속도를 7.48 m/분으로 하여 폭 1540 mm의 필름을 얻었다. 얻어진 필름은 슬릿에 의해 양끝을 잘라내어 폭 1410 mm의 필름(이하, "필름 (5)"라고도 함)으로 하였다.

<246> 필름 (5)의 광축은 전체 너비에 걸쳐 ± 75 내지 90도였다. 헤이즈값은 0.3%였다.

<247> 제조예 1

<248> 아크릴산부틸 94.8부, 아크릴산 5부, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 0.2부를 포함하고, 중량 평균 분자량(Mw) 120만, 중량 평균 분자량과 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn) 3.9의 아크릴계 중합체의 아세트산에틸 용액에 톨루엔을 가하고 희석하여, 상기 아크릴계 중합체의 13% 톨루엔 용액으로 하고, 이소시아네이트 가교제[콜로네이트 L(닛본 폴리우레탄사 제조)]를 2.0부 첨가하여 교반한 용액을 이형 필름 상에 도포하고, 발포되지 않도록 60 $^\circ\text{C}$ $\times$ 5분간, 100 $^\circ\text{C}$ $\times$ 5분간의 2 단계로 건조시킨 후, 추가로 경박리 타입의 이형 필름을 점착제면에 라미네이트 임시 고정하여, 건조 후의 점착제 두께(평균치)가 25 μm 인 비지지 필름을 제조하였다.

<249> 실시예 3

<250> 실시예 1에서 얻은 필름 (1)을 이용하고, 130 $^\circ\text{C}$ 에서 물 낱식의 세로 1축 연신기를 이용하여 1.2배로 연신하여, 폭 1180 mm, 두께 90 μm 의 위상차 필름 (1)을 얻었다. 위상차 필름 (1)의 위상차는 필름면내의 위상차(R0)가

60 nm이고, 광축은 전체 너비에 걸쳐서 -1 내지 $+1^\circ$ 였다. 또한, 상기 위상차 필름 (1)의 전광선 투과율은 93 %, 헤이즈는 0.2%였다.

<251> 실시예 4

<252> 실시예 3에 있어서, 필름 (1) 대신에 필름 (2)를 이용하고, 또한 연신 온도를 155°C 로 한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 폭 1150 mm, 두께 90 μm 의 위상차 필름 (2)를 얻었다. 위상차 필름 (2)의 위상차는 필름면내의 위상차(R0)가 63 nm였다. 또한, 상기 위상차 필름 (2)의 전광선 투과율은 93%, 헤이즈는 0.2%였다.

<253> 비교예 3

<254> 필름 (3)을 이용한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 폭 1200 mm, 두께 90 μm 의 위상차 필름 (3)을 얻었다. 위상차 필름 (3)의 위상차는 필름면내의 위상차(R0)가 63 nm이고, 광축은 전체 너비의 93%에 걸쳐서 -1 내지 $+1^\circ$ 였지만, 광축이 $\pm 1^\circ$ 를 초과하는 영역이 7% 발생하였다. 또한, 상기 위상차 필름 (3)의 전광선 투과율은 93%, 헤이즈는 1.5%이고, 필름 표면에 흐림이 발생하였다.

<255> 비교예 4

<256> 필름 (4)를 이용한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 폭 1190 mm, 두께 90 μm 의 위상차 필름 (4)를 얻었다. 위상차 필름 (4)의 위상차는 필름면내의 위상차(R0)가 64 nm이고, 광축은 전체 너비의 95%에 걸쳐서 -1 내지 $+1^\circ$ 였지만, 광축이 $\pm 1^\circ$ 를 초과하는 영역이 5% 발생하였다. 또한, 상기 위상차 필름 (4)의 전광선 투과율은 93%, 헤이즈는 1.7%이고, 필름 표면에 흐림이 발생하였다.

<257> 실시예 5

<258> 두께 50 μm 의 폴리비닐알코올 필름을, 요오드 5 g, 요오드화칼륨 250 g, 붕산 10 g, 물 1000 g을 포함하는 40°C 의 욕에 침지하면서 약 5분간 4배까지 1축 연신하여 편광막을 얻었다. 이 편광막의 표면에, 제조예 1에서 얻어진 수계 접착제를 이용하여, 실시예 1에서 제조한 필름 (1)과 실시예 3에서 제조한 연신 필름 (1)을 각각 편광막에 한쪽 면씩 접착시켜 편광판 (1)을 얻었다. 이 편광판 (1)의 투과율과 편광도를 측정한 결과, 각각 43%, 99.99%였다. 또한, 상기 편광판 (1)을 2장 크로스 니콜 상태로 하여, 한쪽으로부터 휘도 10000 cd의 백 라이트로 조사했을 때에, 다른 한쪽으로부터 관찰하더라도 광 누설에 기인하는 띠줄 모양의 불균일은 전혀 확인되지 않았다.

<259> 비교예 5

<260> 필름 (1) 대신에 필름 (3)을, 또한 연신 필름 (1) 대신에 연신 필름 (3)을 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 편광판 (2)를 얻었다. 상기 편광판의 투과율과 편광도를 측정한 결과, 각각 42%, 99.89%였다. 또한, 상기 편광판 (2)를 2장 크로스 니콜 상태로 하여, 한쪽으로부터 휘도 10000 cd의 백 라이트로 조사한 경우, 다른 한쪽으로부터 관찰했을 때에 확산 광에 기인하는 것으로 생각되는 광 누설이 확인되었다.

산업이용 가능성

<261> 본 발명의 광학 필름 및 편광판은, 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 소자나 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.

专利名称(译)	光学膜，光学膜的制造方法，延迟膜，偏振片和液晶面板		
公开(公告)号	KR1020080037537A	公开(公告)日	2008-04-30
申请号	KR1020070107019	申请日	2007-10-24
[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	SUMI KOICHI		
发明人	SUMI, KOICHI		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 B29C48/92		
CPC分类号	G02B6/0061 G02F1/133528 G02F2001/133638		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL LEE, SEOK JAE		
优先权	2006289722 2006-10-25 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供的光轴通过拉伸处理是制造光学膜的方法，并且光学膜可以获得均匀的膜。本发明提供的光轴在膜长度方向上是 $\pm 5^\circ$ 的范围，在整个膜的宽度方向上测量光轴，膜是在膜PSW上被称为80%或更大的光学膜。环烯烃树脂。此外，提供了其中环烯烃树脂的提取率h熔融的光学膜制造方法为6.5或更大。光学膜，相位差膜，偏振片，液晶面板，环烯烃树脂。

