



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2009-0056904

(43) 공개일자

2009년06월03일

(51) Int. Cl.

G02F 1/13363 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2008-0119743

(22) 출원일자

2008년11월28일

심사청구일자

없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-311283 2007년11월30일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

제이에스알 가부시끼가이샤

일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오

(72) 발명자

다나까, 게이

일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

이소베, 지까라

일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

이석재, 장수길, 김성완

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 적층 광학 필름의 제조 방법, 적층 광학 필름, 편광판 및 액정 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 액정 표시 장치에 있어서 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 콘트라스트비가 높고, 또한 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트량이 작고, 또한 균일한 화면 표시를 가능하게 함과 함께, 내구성이 우수하고, 외광의 비침이 적은 적층 광학 필름과 그의 제조 방법, 및 그것을 이용한 편광판 및 액정 표시 장치를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법은 환상 올레핀계 수지와 비닐 방향족계 수지를 공압출법에 의해 적층 제막하여, 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층이 적층된 원반 필름을 얻는 공정과, 얻어진 원반 필름을 필름 길이 방향에 대하여 직행 방향으로 일축 연신하는 공정을 갖는다.

(30) 우선권주장

JP-P-2008-021666 2008년01월31일 일본(JP)

JP-P-2008-057816 2008년03월07일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

환상 올레핀계 수지와 비닐 방향족계 수지를 공압출법에 의해 적층 제막하여, 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층이 적층된 원반 필름을 얻는 공정과,

얻어진 원반 필름을 필름 길이 방향에 대하여 직행 방향으로 일축 연신하는 공정을 갖고,

하기 수학적 i 내지 iii으로 표시되는 특성을 전부 만족시키는 적층 광학 필름을 얻는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

<수학적 i>

$$R450 \leq R550 \leq R650$$

<수학적 ii>

$$1.0 \leq R650/R550 \leq 1.2$$

<수학적 iii>

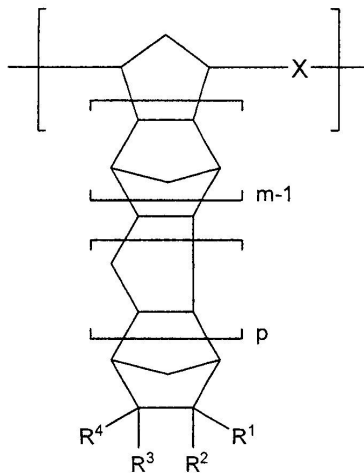
$$70 \text{ nm} \leq R550 \leq 150 \text{ nm}$$

[상기 수학적 i 내지 iii 중, R450, R550, R650은 순서대로, 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 적층 광학 필름의 면내 위상차를 나타냄]

청구항 2

제1항에 있어서, 환상 올레핀계 수지가 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

<화학식 1>



[화학식 1 중, m은 1 이상의 정수이고, p는 0 이상의 정수이고, X는 독립적으로 식 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 표시되는 기 또는 식 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 로 표시되는 기이고,

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로

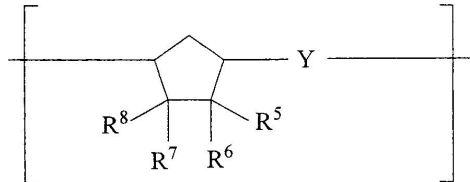
- (a) 수소 원자,
- (b) 할로젠 원자,
- (c) 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 연결기를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,
- (d) 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,

(e) 극성기로 표시되는 것을 나타내거나,

(f) R^1 과 R^2 , 또는 R^3 과 R^4 가 서로 결합하여 형성된 알킬리덴기를 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것, 또는

(g) R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , 또는 R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 형성된 방향환 또는 비방향환의 단환 또는 다환의 탄화수소 환 또는 복소환을 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것을 나타냄]

<화학식 2>



[화학식 2 중, Y는 식 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 표시되는 기 또는 식 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로

(a) 수소 원자,

(b) 할로젠 원자,

(c) 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 연결기를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,

(d) 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,

(e) 극성기로 표시되는 것을 나타내거나,

(f) R^5 와 R^6 , 또는 R^7 과 R^8 이 서로 결합하여 형성된 알킬리덴기를 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R^5 내지 R^8 은 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것, 또는

(g) R^5 와 R^6 , R^7 과 R^8 , 또는 R^6 과 R^7 이 서로 결합하여 형성된 방향환 또는 비방향환의 단환 또는 다환의 탄화수소 환 또는 복소환을 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R^5 내지 R^8 은 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것을 나타냄]

청구항 3

제1항에 있어서, 비닐 방향족계 수지가 스티렌-(메트)아크릴산 공중합체인 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 비닐 방향족계 수지가 스티렌-무수 말레산 공중합체인 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층이 직접 접하고 있는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 환상 올레핀계 수지와 비닐 방향족계 수지가, 하기 수식 iv를 만족시키는 관계에 있는 것을

특징으로 하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

<수학식 iv>

$$|TgA(^{\circ}C)-TgB(^{\circ}C)| \leq 20(^{\circ}C)$$

[식 중, TgA는 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도를 나타내고, TgB는 비닐 방향족계 수지의 유리 전이 온도를 나타냄]

청구항 7

제1항에 있어서, 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도(TgA) 및 비닐 방향족계 수지의 유리 전이 온도(TgB)가 모두 110℃ 이상인 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름의 제조 방법.

청구항 8

환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층이 직접 접하여 적층되어 있고, 하기 수학식 i 내지 iii의 특성을 전부 만족시키는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름.

<수학식 i>

$$R450 \leq R550 \leq R650$$

<수학식 ii>

$$1.0 \leq R650/R550 \leq 1.2$$

<수학식 iii>

$$70 \text{ nm} \leq R550 \leq 150 \text{ nm}$$

[상기 수학식 i 내지 iii 중, R450, R550, R650은 순서대로, 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 적층 광학 필름의 면내 위상차를 나타냄]

청구항 9

제8항에 있어서, 하기 수학식 v를 만족시키는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름.

<수학식 v>

$$1.0 \leq NZ \leq 3.0$$

[상기 수학식 v 중, NZ는 $NZ = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 로 표시되는 계수이고, 파장 550 nm에서의 값이며, 여기서 n_x 는 적층 광학 필름면 내에서의 최대 굴절률이고, n_y 는 적층 광학 필름면 내에서 n_x 에 직교하는 방향의 굴절률이고, n_z 는 n_x 및 n_y 에 대하여 직교하는 적층 광학 필름 두께 방향의 굴절률을 나타내며, 다만 적층 광학 필름의 평균 굴절률을 N_{ave} 라 하면, $N_{ave} = (n_x + n_y + n_z) / 3$ 으로 나타내어지고, N_{ave} 는 적층 광학 필름 중에서 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층 각각의 평균 굴절률을 두께 비로 가중 평균한 값임]

청구항 10

제8항에 있어서, 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도 및 비닐 방향족계 수지의 유리 전이 온도가 모두 110℃ 이상인 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름.

청구항 11

제1항에 기재된 방법에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 적층 광학 필름.

청구항 12

편광자의 적어도 한쪽 면에, 제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 적층 광학 필름이 접착제 또는 점착제를 통해 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 13

제12항에 있어서, 반사 방지층 및 방현층 중에서 선택되는 1종 이상의 층을 더 갖는 것을 특징으로 하는 편광판.

청구항 14

제12항에 기재된 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 15

제13항에 기재된 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 액정 표시 장치에 있어서 우수한 시야각 특성을 실현하는 적층 광학 필름과 그의 제조 방법, 및 상기 필름을 이용한 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 위상차 필름은 액정 표시 장치의 시야각 보상을 목적으로 하여 일반적으로 이용되고 있고, 경사 시야각에서의 광 누설을 막아, 콘트라스트비의 저하를 막는 기능을 한다. 위상차 필름으로서 이용되는 광학 필름에는, 폴리 카보네이트 필름, 폴리에스테르 필름, 셀룰로오스아세테이트 필름, 환상 올레핀 필름 등을 들 수 있다.
- <3> 그 중에서도 환상 올레핀 필름은, 투명성, 내열성, 치수 안정성, 저 광탄성 등이 우수하기 때문에, 위상차 필름을 비롯하여 각종 광학 부품의 재료로서 주목받고 있다.
- <4> 최근 들어, 종래의 TN 모드에 추가로, VA 모드나 IPS 모드의 고 시야각 액정 모드가 실용화되어, 고화질이 요구 되는 텔레비전 용도에 있어서도, 액정 표시 장치(액정 텔레비전)이 널리 보급되게 되어 있다. 예를 들면 VA 모드의 액정 표시 장치용의 위상차 필름으로서, A 플레이트와 C 플레이트를 조합한 보상 방식이나, 이축성 필름을 1매 또는 2매 조합한 보상 방식이, 시야각 개선에 특히 효과가 높다고 알려져 있다.
- <5> 그러나 이들 보상 방식에서도, 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 색의 변화(이하, 컬러 시프트라고 함), 예를 들면 흑 표시 상태에서 본래 흑색이 되어 될 곳이 보라색으로 착색되어 보이는 등에 대해서는 시야각 보상이 불충분하였다. 이것을 개선하기 위해서는, 가시광 영역에서 단파장일수록 위상차가 작고, 장파장이 됨에 따라 위상차가 커지는 것과 같은 특성, 이른바 역과장 분산성을 갖는 위상차 필름이 필요한 것이 알려져 있다. 예를 들면 하기 특허 문헌 1에서는, 위상차 필름에 이용하는 수지의 개질에 의해서 역과장 분산성을 실현하는 수법이 제안되어 있다. 그러나, 수지의 개질에 의해 수지 제조 조건의 확립이 곤란해지거나, 필름의 강도, 투명성, 안정성 등이 손상되기도 하는 등, 널리 실용화되기에 이르지 않는었다.
- <6> 수지의 개질 이외의 방법으로서, 특정 위상차의 층을 적층하고, 합계의 위상차가 역과장 분산성이 되도록 제어 하는 것도 있다. 예를 들면 하기 특허 문헌 2에서는 중합성 액정을 포함하는 위상차층과 수지 필름의 적층에 의해 역과장 분산성을 실현하는 수법이 제안되어 있다. 그러나, 중합성 액정에 의한 위상차층은 수 마이크로미터 정도의 두께의 층을 수%의 두께 변동으로 제어할 필요가 있는 등, 제조 난이도가 높다. 또한 이러한 적층에 의한 수법에서는, 정면 방향에서 관측했을 때는 소정의 위상차 값 및 역과장 분산성이 얻어지지만, 경사 방향으로부터 관측했을 때는 광축 어긋남의 영향에 의해 소정의 위상차가 얻어지지 않아, 경사 방향의 시야각 보상을 할 수 없다는 문제가 있다.
- <7> 위상차층을 적층하기 위한 다른 방법으로서, 하기 특허 문헌 3에서는 공압출법에 의한 필름 제막, 위상차 필름 제조가 제안되어 있다. 그러나, 각 층의 밀착이 나빠서 층 사이에 접착층을 끼울 필요가 있어, 층 구성 및 제조 장치가 복잡해진다는 문제가 있다. 이상과 같이, 경사 방향으로부터의 콘트라스트비를 높게 하고, 또한 컬러 시프트를 저하시키기 위한 수법은 충분히 확립되어 있지 않고, 개량이 요구되고 있었다. 또한, 휴대 전화, 휴대 게임기 등의 휴대 기기용이나 차량 탑재용의 액정 표시 장치에는, 상기한 우수한 시야각 특성에 추가로, 혹독한 환경 하에서의 장기간 사용에도 견딜 수 있는 내구성도 요구되고 있었다.
- <8> [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2006-225626호 공보

- <9> [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 제2006-268033호 공보
- <10> [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 제2004-133313호 공보

발명의 내용

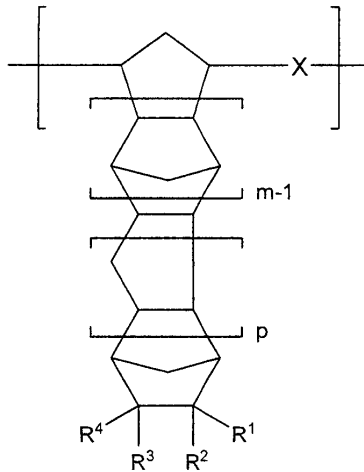
해결 하고자하는 과제

- <11> 본 발명은 액정 표시 장치에 있어서 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 콘트라스트비가 높고, 또한 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트량이 작고, 또한 균일한 화면 표시를 가능하게 함과 함께, 내구성이 우수하고, 외광의 비침이 적은 적층 광학 필름과 그의 제조 방법, 및 그것을 이용한 편광판 및 액정 표시 장치를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

과제 해결수단

- <12> 본 발명자는 상술한 상황을 감안하여 예의 검토한 결과, 특허 문헌 2에서 문제가 된, 경사 방향으로부터 보았을 때의 소정 위상차의 확보, 및 역과장 분산성의 확보를 실현할 수 있고, 특허 문헌 3에서 문제가 된, 적층 필름 각 층의 밀착성의 확보를 실현할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완결하기에 이르렀다.
- <13> 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법은,
- <14> 환상 올레핀계 수지와 비닐 방향족계 수지를 공압출법에 의해 적층 제막하여, 환상 올레핀계 수지층(이하, (A)층이라고도 함)과 비닐 방향족계 수지층(이하, (B)층이라고도 함)이 적층된 원반 필름을 얻는 공정과,
- <15> 얻어진 원반 필름을 필름 길이 방향에 대하여 직행 방향으로 일축 연신하는 공정을 갖고,
- <16> 하기 수학적 i 내지 iii으로 표시되는 특성을 전부 만족시키는 적층 광학 필름을 얻는 것을 특징으로 한다.
- <17> [수학적 i]
- <18> $R450 \leq R550 \leq R650$
- <19> [수학적 ii]
- <20> $1.0 \leq R650/R550 \leq 1.2$
- <21> [수학적 iii]
- <22> $70 \text{ nm} \leq R550 \leq 150 \text{ nm}$
- <23> [상기 수학적 i 내지 iii 중, R450, R550, R650은, 순서대로, 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 적층 광학 필름의 면내 위상차를 나타냄]
- <24> 이러한 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법에서는, 환상 올레핀계 수지가, 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

화학식 1



<25>

<26> [화학식 1 중, m은 1 이상의 정수, p는 0 이상의 정수이고, X는 독립적으로 식 -CH=CH-로 표시되는 기 또는 식 -CH₂CH₂-로 표시되는 기이고,

<27> R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (e)로 표시되는 것을 나타내거나, (f) 또는 (g)를 나타내고,

<28> (a) 수소 원자,

<29> (b) 할로겐 원자,

<30> (c) 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 연결기를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,

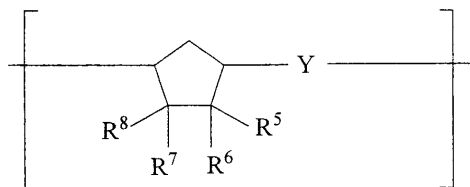
<31> (d) 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,

<32> (e) 극성기,

<33> (f) R¹과 R², 또는 R³과 R⁴가 서로 결합하여 형성된 알킬리덴기를 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것을 나타낸다,

<34> (g) R¹과 R², R³과 R⁴, 또는 R²와 R³이 서로 결합하여 형성된 방향환 또는 비방향환의 단환 또는 다환의 탄화수소 환 또는 복소환을 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것을 나타냄]

화학식 2



<35>

<36> [화학식 2 중, Y는 식 -CH=CH-로 표시되는 기 또는 식 -CH₂CH₂-로 표시되는 기이고,

<37> R⁵ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (e)로 표시되는 것을 나타내거나, (f) 또는 (g)를 나타내고,

<38> (a) 수소 원자,

<39> (b) 할로겐 원자,

- <40> (c) 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 연결기를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,
- <41> (d) 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기,
- <42> (e) 극성기,
- <43> (f) R^5 와 R^6 , 또는 R^7 과 R^8 이 서로 결합하여 형성된 알킬리덴기를 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R^5 내지 R^8 은 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것을 나타내고,
- <44> (g) R^5 와 R^6 , R^7 과 R^8 , 또는 R^6 과 R^7 이 서로 결합하여 형성된 방향환 또는 비방향환의 단환 또는 다환의 탄화수소 환 또는 복소환을 나타내고, 상기 결합에 관여하지 않는 R^5 내지 R^8 은 서로 독립적으로 상기 (a) 내지 (e) 중에서 선택되는 것을 나타냄]
- <45> 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법에서는, 비닐 방향족계 수지가 스티렌-(메트)아크릴산 공중합체인 것이 바람직하고, 또한 비닐 방향족계 수지가 스티렌-무수 말레산 공중합체인 것도 바람직하다.
- <46> 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법에서는, 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층이 직접 접하고 있는 것이 바람직하다.
- <47> 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법에서는, 환상 올레핀계 수지와 비닐 방향족계 수지가, 하기 수학적 iv를 만족시키는 관계에 있는 것이 바람직하다.
- <48> [수학적 iv]
- <49> $|TgA(^{\circ}C)-TgB(^{\circ}C)| \leq 20(^{\circ}C)$
- <50> [식 중, TgA는 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도를 나타내고, TgB는 비닐 방향족계 수지의 유리 전이 온도를 나타냄]
- <51> 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법에서는, 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도(TgA) 및 비닐 방향족계 수지의 유리 전이 온도(TgB)가 모두 110℃ 이상인 것이 바람직하다.
- <52> 본 발명의 적층 광학 필름은, 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층이 직접 접하여 적층되어 있고, 또한 하기 수학적 i 내지 iii의 특성을 전부 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- <53> <수학적 i>
- <54> $R450 \leq R550 \leq R650$
- <55> <수학적 ii>
- <56> $1.0 \leq R650/R550 \leq 1.2$
- <57> <수학적 iii>
- <58> $70 \text{ nm} \leq R550 \leq 150 \text{ nm}$
- <59> [상기 수학적 i 내지 iii 중, R450, R550, R650은, 순서대로, 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 적층 광학 필름의 면내 위상차를 나타냄]
- <60> 본 발명의 광학 필름은, 또한 하기 수학적 v를 만족시키는 것이 바람직하다.
- <61> [수학적 v]
- <62> $1.0 \leq NZ \leq 3.0$
- <63> [상기 수학적 v 중, NZ는 $NZ=(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ 로 표시되는 계수이고, 파장 550 nm에서의 값이며, 여기서, n_x 는 적층 광학 필름면 내에서의 최대 굴절률, n_y 는 적층 광학 필름면 내에서 n_x 에 직교하는 방향의 굴절률, n_z 는 n_x 및 n_y 에 대하여 직교하는 적층 광학 필름 두께 방향의 굴절률을 나타내며, 다만 적층 광학 필름의 평균 굴절률을 N_{ave} 라 하면, $N_{ave}=(n_x+n_y+n_z)/3$ 으로 표시되고, N_{ave} 는 적층 광학 필름 중에서 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층 각각의 평균 굴절률을 두께 비로 가중 평균한 값임]

- <64> 본 발명의 적층 광학 필름에서는, 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도 및 비닐 방향족계 수지의 유리 전이 온도가 모두 110℃ 이상인 것이 바람직하다.
- <65> 본 발명의 적층 광학 필름은, 상기 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법에 의해 얻어지는 것을 특징으로 한다.
- <66> 본 발명의 편광판은, 편광자의 적어도 한쪽 면에, 상기 본 발명의 적층 광학 필름이 접착제 또는 점착제를 통해 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 한다. 이러한 본 발명의 편광판은 반사 방지층 및 방현층 중에서 선택되는 1종 이상의 층을 추가로 갖는 것이 바람직하다.
- <67> 본 발명의 액정 표시 장치는 상기 본 발명의 어느 하나의 편광판을 갖는 것을 특징으로 한다.

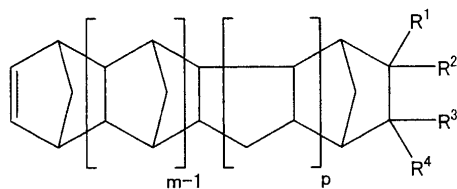
효 과

- <68> 본 발명의 적층 광학 필름에 의해, 액정 표시 장치에 있어서 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 콘트라스트 비가 높고, 또한 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트량이 작고, 또한 균일한 화면 표시를 가능하게 하는 액정 표시 장치가 얻어진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

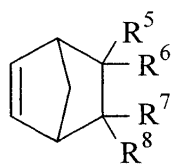
- <69> 이하, 본 발명에 관해서 구체적으로 설명한다.
- <70> [적층 광학 필름의 제조 방법]
- <71> 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법은,
- <72> 환상 올레핀계 수지와 비닐 방향족계 수지를 공압출법에 의해 적층 제막하여 환상 올레핀계 수지층과 비닐 방향족계 수지층이 적층된 원반 필름을 얻는 공정과,
- <73> 얻어진 원반 필름을 필름 길이 방향에 대하여 직행 방향으로 일축 연신하는 공정을 갖는다.
- <74> 환상 올레핀계 수지
- <75> 본 발명에서 이용되는 환상 올레핀계 수지는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 노르보르넨 골격을 갖는 환상 올레핀계 단량체의 개환 (공)중합체, 개환 (공)중합체의 수소 첨가물, 부가 (공)중합체, 또는 환상 올레핀계 단량체와 공중합성의 그 밖의 단량체와의 공중합체, 그의 수소 첨가물 등을 들 수 있는데, 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 구조단위 (1)과 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위 (2)를 갖는 공중합체이다. 또한 필요에 따라 다른 구조단위를 임의로 포함한다.
- <76> 상기 공중합체는, 하기 화학식 3으로 표시되는 1종 이상의 단량체(이하, 「단량체 (1)」이라고도 함)와, 하기 화학식 4로 표시되는 1종 이상의 단량체(이하, 「단량체 (2)」라고도 함)를 개환 공중합하여 얻어진다.

화학식 3



- <77>
- <78> (화학식 3 중, m , p , R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 정의는, 화학식 1의 정의와 동일함)

화학식 4



<79>

<80> (화학식 4 중, R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 정의는, 화학식 2의 정의와 동일함)

<81> 화학식 1 내지 4에 있어서, R^1 내지 R^8 은, 수소 원자; 할로젠 원자; 산소, 질소, 황 또는 규소를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기; 또는 극성기를 표시할 수 있다. 상기 원자 및 기에 대하여 이하에 설명한다.

<82> 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자를 들 수 있다.

<83> 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.

<84> 또한, 상기한 치환 또는 비치환된 탄화수소기는 직접 환 구조에 결합되어 있을 수도 있고, 또는 연결기(linkage)를 통해 결합되어 있을 수도 있다. 연결기로서는, 예를 들면 탄소 원자수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기(예를 들면, $-(CH_2)_m-$ (식 중, m 은 1 내지 10의 정수)로 표시되는 알킬렌기); 산소, 질소, 황 또는 규소를 포함하는 연결기(예를 들면, 카르보닐기($-CO-$), 옥시카르보닐기($-O(CO)-$), 술폰기($-SO_2-$), 에테르 결합($-O-$), 티오에테르 결합($-S-$), 이미노기($-NH-$), 아마이드 결합($-NHCO-$, $-CONH-$), 실록산 결합($-OSi(R_2)-$ (식 중, R 는 메틸, 에틸 등의 알킬기)) 등을 들 수 있으며, 이들의 복수를 포함하는 연결기일 수도 있다.

<85> 극성기로서는, 예를 들면 수산기, 탄소 원자수 1 내지 10의 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 시아노기, 아마이드기, 이미드환 함유기, 트리오르가노실록시기, 트리오르가노실릴기, 아미노기, 아실기, 알콕시실릴기, 술폰 함유기, 및 카르복실기 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, 상기 알콕시기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기 등을 들 수 있고; 알콕시카르보닐기로서는, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있고; 아릴옥시카르보닐기로서는, 예를 들면 페녹시카르보닐기, 나프틸옥시카르보닐기, 플루오레닐옥시카르보닐기, 비페닐옥시카르보닐기 등을 들 수 있고; 트리오르가노실록시기로서는 예를 들면 트리메틸실록시기, 트리에틸실록시기 등을 들 수 있고; 트리오르가노실릴기로서는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기 등을 들 수 있고; 아미노기로서는 제1급 아미노기를 들 수 있고, 알콕시실릴기로서는 예를 들면 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기 등을 들 수 있다.

<86> 본 발명에서 환상 올레핀계 수지의 보다 구체적인 예로서는, 하기 <1> 내지 <3>에 나타내는 공중합체를 들 수 있다. 이들 중에서, 우수한 열 안정성을 갖고, 광학 특성이 우수한 점에서, <3>에 나타내는 공중합체가 특히 바람직하다.

<87> <1> 단량체 (1)과 단량체 (2)의 개환 공중합체.

<88> <2> 단량체 (1)과 단량체 (2) 및 그 밖의 공중합성 단량체의 개환 공중합체.

<89> <3> <1> 및 <2>의 개환 공중합체의 수소 첨가물.

<90> <단량체 (1)>

<91> 구조단위 (1)은 통상 단량체 (1)에서 유래한다. 이하에 단량체 (1)의 구체예를 들지만, 본 발명이 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 단량체 (1)은 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

<92> 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

<93> 펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센,

<94> 펜타시클로[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-펜타데센,

- <95> 트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센,
- <96> 8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <97> 8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <98> 8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <99> 8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <100> 8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <101> 8-페녹시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <102> 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <103> 8-메틸-8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <104> 8-메틸-8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <105> 8-메틸-8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <106> 8-메틸-8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <107> 8-메틸-8-페녹시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <108> 펜타시클로[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-헥사데센,
- <109> 헵타시클로[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-에이코센,
- <110> 헵타시클로[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-헨에이코센,
- <111> 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <112> 8-페닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <113> 8-메틸-8-페닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <114> 8-플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <115> 8-플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <116> 8-디플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <117> 8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <118> 8-펜타플루오로에틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <119> 8,8-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <120> 8,9-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <121> 8,8-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <122> 8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

- <123> 8-메틸-8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <124> 8,8,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <125> 8,8,9-트리스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <126> 8,8,9,9-테트라플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <127> 8,8,9,9-테트라키스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <128> 8,8-디플루오로-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <129> 8,9-디플루오로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <130> 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <131> 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메톡시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <132> 8,8,9-트리플루오로-9-펜타플루오로프로폭시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <133> 8-플루오로-8-펜타플루오로에틸-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <134> 8,9-디플루오로-8-헵타플루오로 iso-프로필-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <135> 8-클로로-8,9,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <136> 8,9-디클로로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <137> 8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- <138> 8-메틸-8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센
- <139> 등을 들 수 있다.
- <140> 이들 중에서, 분자 내에 1개 이상의 극성기를 갖는 단량체 (1)을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 화학식 3 중, R¹ 및 R³이 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R² 및 R⁴가 수소 원자 또는 1가의 유기기로서, R² 및 R⁴ 중의 하나 이상이 수소 원자 및 탄화수소기 이외의 극성기인 것이, 다른 소재와의 밀착성 · 접착성을 높이기 때문에 바람직하다.
- <141> 공중합체 중의 극성기의 함유량은, 원하는 기능 등에 의해 결정되는 것이고 특별히 한정되지는 않지만, 다른 소재와의 밀착성 · 접착성을 높이기 위해서는, 전체 구조단위 (1) 중에 극성기를 갖는 구조단위 (1)가 통상 50 몰% 이상, 바람직하게는 70 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이상 포함된다. 전체 구조단위 (1)가 극성기를 갖는 것일 수도 있다. 극성기의 존재에 의해, 공압출 제막에서의 비닐 방향족계 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- <142> 또한, R² 및 R⁴의 중의 하나 이상이 하기 화학식 5로 표시되는 극성기인 단량체 (1)은, 얻어지는 공중합체의 유리 전이 온도와 흡수성을 제어하기 쉬운 점에서 바람직하다. 화학식 5에 있어서 R⁹로 표시되는 1가의 유기기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 비페닐릴기 등의 아릴기; 이 외에도 디페닐술폰, 테트라히드로플루오렌 등의 플루오렌류 등의 방향환이나 푸란환, 이미드환 등의 복소환을 갖는 1가의 기 등을 들 수 있다.

화학식 5

- <143> $-(CH_2)_nCOOR^9$

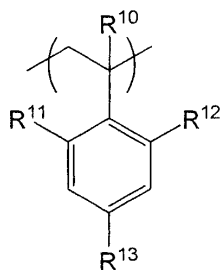
- <144> [여기서, n 은 통상 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0이며, R^9 는 1가의 유기기임]
- <145> 또한, 화학식 5에 있어서, n 은 상술한 바와 같이 통상 0 내지 5의 정수인데, n 의 값이 작을수록 얻어지는 공중합체의 유리 전이 온도가 높아지기 때문에 바람직하고, 특히 n 이 0인 단량체 (1)은, 그의 합성이 용이한 점에서 바람직하다.
- <146> 또한, 상기 화학식 3에 있어서, 화학식 5로 표시되는 극성기가 결합한 탄소 원자에 추가로 알킬기가 결합되어 있는 것이, 얻어지는 공중합체의 내열성과 흡수성의 균형을 도모하는 데에 있어서 바람직하다. 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 5인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 2, 특히 바람직하게는 1이다.
- <147> 또한, 화학식 3에 있어서 m 이 1이고 p 가 0인 단량체 (1)은, 유리 전이 온도가 높은 공중합체가 얻어지는 점에서 바람직하다.
- <148> 상기 단량체 (1)의 구체예 중에서 예를 들면, 특히 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-도데센이, 얻어지는 공중합체의 유리 전이 온도를 높여, 흡수에 의한 변형 등의 악영향을 거의 받지 않고 또한 다른 재료와의 밀착성이나 접착성이 양호해질 정도의 흡수성을 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.
- <149> <단량체 (2)>
- <150> 구조단위 (2)는 단량체 (2)에서 유래한다. 이하에 단량체 (2)의 구체예를 들지만, 본 발명이 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 단량체 (2)는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- <151> 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔(노르보르넨),
- <152> 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <153> 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <154> 5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <155> 5-메틸-5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <156> 5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <157> 5-메틸-5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <158> 5-시아노비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <159> 5-에틸리덴비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <160> 5-페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <161> 5-(2-나프틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔(α , β 의 양타입 모두 가능),
- <162> 5-플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <163> 5-플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <164> 5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <165> 5-펜타플루오로에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <166> 5,5-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <167> 5,6-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <168> 5,5-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <169> 5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <170> 5-메틸-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <171> 5,5,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <172> 5,5,6-트리스(플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

- <173> 5,5,6,6-테트라플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <174> 5,5,6,6-테트라키스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <175> 5,5-디플루오로-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <176> 5,6-디플루오로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <177> 5,5,6-트리플루오로-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <178> 5-플루오로-5-펜타플루오로에틸-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <179> 5,6-디플루오로-5-헵타플루오로-iso-프로필-6-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <180> 5-클로로-5,6,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <181> 5,6-디클로로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <182> 5,5,6-트리플루오로-6-트리플루오로메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <183> 5,5,6-트리플루오로-6-헵타플루오로프로폭시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <184> 5-(4-페닐페닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <185> 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페닐술폰닐벤젠,
- <186> 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]-8-데센,
- <187> 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]테크-3,7-디엔(디시클로펜타디엔)
- <188> 등을 들 수 있다.
- <189> 이들 중에서, 화학식 4의 R⁵ 내지 R⁸이 전부 수소 원자, 혹은 어느 1개가 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기이고 다른 것이 수소 원자인 단량체 (2)는, 얻어지는 광학용 필름의 인성을 향상시키는 효과가 큰 점에서 바람직하고, 특히 R⁵ 내지 R⁸이 전부 수소 원자, 혹은 어느 1개가 메틸기, 에틸기 또는 페닐기이고 다른 것이 전부 수소 원자인 단량체는, 내열성 측면에서도 바람직하다. 또한, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔(노르보르넨), 5-페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]테크-3,7-디엔(디시클로펜타디엔)은, 그의 합성이 용이한 점과, 수지의 인성 향상, 유리 전이 온도의 조정, 양호한 공압출 성형성을 확보할 수 있는 점에서 바람직하다.
- <190> 본 발명에 있어서, 단량체 (1)과 단량체 (2)의 사용 비율은, 통상 중량비로서는 단량체 (1):단량체 (2)=95:5 내지 5:95, 바람직하게는 95:5 내지 60:40, 보다 바람직하게는 95:5 내지 70:30, 더욱 바람직하게는 95:5 내지 75:25이다. 단량체 (1)의 비율이 상기 범위보다 크면 인성 개량의 효과를 기대할 수 없는 경우가 있고, 반대로, 단량체 (1)의 비율이 상기 범위보다 작으면 유리 전이 온도가 낮아져서, 내열성에 문제가 생기는 경우가 있다.
- <191> 또한 다른 소재와의 밀착성·접착성을 높이기 위해서는, 구조단위 (1) 및 구조단위 (2)의 전량 중에 극성기를 갖는 구조단위가 통상 50 내지 95 몰%, 바람직하게는 70 내지 95 몰%, 더욱 바람직하게는 80 내지 95 몰% 이상 포함된다. 극성기의 존재에 의해, 공압출 제막에서의 비닐 방향족계 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- <192> <기타 공중합성 단량체>
- <193> 단량체 (1) 및 단량체 (2)와 공중합시킬 수 있는 다른 공중합성 단량체로서는, 예를 들면 시클로부텐, 시클로헵텐, 시클로옥텐, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]-3-데센 등의 시클로올레핀을 들 수 있다. 시클로올레핀의 탄소 원자수로서는 4 내지 20이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 12이다. 이들 공중합성 단량체는 위상차 발현성 개량, Tg 조정, 성형성 개량 등의 수지의 개질에 유용하다.
- <194> 또한 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스티렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-비공액 디엔 공중합체, 폴리노르보르넨 등의 주쇄에 올레핀성 불포화 결합을 갖는 불포화 탄화수소계 중합체 등의 존재 하에 단량체 (1) 및 단량체 (2)를 중합시킬 수도 있다. 그리고, 이 경우에 얻어지는 공중합체는, 내충격성이 큰 수지의 원료로서

유용하다.

- <195> 단량체 (1) 및 단량체 (2)와 공중합성 환상 단량체 또는 불포화 이중 결합 함유 화합물의 사용 비율은, [단량체 (1)+단량체 (2)]:[공중합성 환상 단량체 또는 불포화 이중 결합 함유 화합물]이, 중량비로 100:0 내지 50:50인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100:0 내지 60:40, 더욱 바람직하게는 100:0 내지 70:30이다.
- <196> <개환 중합 촉매>
- <197> 특정 단량체의 개환 중합 반응은 복분해 촉매의 존재 하에 행해진다. 이 복분해 촉매는 텅스텐 화합물, 몰리브덴 화합물 및 레늄 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 금속 화합물(이하, 「(a) 성분」이라고 함)과, 주기율표 제1족 원소(예를 들면 Li, Na, K 등), 제2족 원소(예를 들면 Mg, Ca 등), 제12족 원소(예를 들면 Zn, Cd, Hg 등), 제13족 원소(예를 들면 B, Al 등), 제4족 원소(예를 들면 Ti, Zr 등) 또는 제14족 원소(예를 들면 Si, Sn, Pb 등)의 화합물로서, 1개 이상의 상기 원소-탄소 결합 또는 상기 원소-수소 결합을 갖는 것 중에서 선택된 1종 이상의 화합물(이하, 「(b) 성분」이라고 함)과의 조합을 포함하는 것으로, 촉매 활성을 높이기 위해서 첨가제(이하, 「(c) 성분」이라고 함)가 함유되어 있을 수도 있다.
- <198> 상기 (a) 성분을 구성하는 바람직한 금속 화합물의 구체예로서는, WCl_6 , $MoCl_5$, $ReOCl_3$ 등의 일본 특허 공개 (평)1-240517호 공보에 기재된 금속 화합물을 들 수 있다.
- <199> 상기 (b) 성분을 구성하는 화합물의 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 등의 일본 특허 공개 (평)1-240517호 공보에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- <200> 상기 (c) 성분으로서, 알코올류, 알데히드류, 케톤류, 아민류 등을 바람직하게 사용할 수 있지만, 그 외에 일본 특허 공개 (평)1-240517호 공보에 기술되는 화합물을 사용할 수 있다.
- <201> 또한, 상기 (a), (b), (c) 성분 이외의 복분해 촉매로서, 그럽스(Grubbs) 촉매로서 공지된 루테튬 화합물을 이용할 수도 있다.
- <202> <수소 첨가>
- <203> 상기 <3>에 나타내는 수소 첨가 (공)중합체에서의 수소 첨가율은, 통상 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 97% 이상, 특히 바람직하게는 99% 이상이다.
- <204> 본 발명에 이용되는 환상 올레핀계 수지는, 30℃의 클로로포름 중에서 측정한 고유 점도(η_{inh})가 0.2 내지 5.0 dl/g인 것이 바람직하다.
- <205> 또한, 환상 올레핀계 수지의 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(M_n)이 8,000 내지 100,000, 중량 평균 분자량(M_w)이 20,000 내지 300,000의 범위의 것이 바람직하다.
- <206> 또한, 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도(T_g)는, 열 안정성 및 공압출 성형성을 확보하기 위해서 바람직하게는 100 내지 250℃, 보다 바람직하게는 110 내지 180℃, 더욱 바람직하게는 120 내지 170℃이다. 또한, 본 발명에서 이용하는 환상 올레핀계 수지 필름은, 전술한 바와 같은 환상 올레핀계 수지를 포함하는 수지 조성물로 형성되어 있을 수도 있다. 수지 조성물에는, 환상 올레핀계 수지 외에, 필요에 따라 산화 방지제, 열 안정제, 광 안정제, 위상차 조정제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 분산제, 가공성 향상제, 염소 포착제, 난연제, 결정화 핵제, 블록킹 방지제, 방담제, 이형제, 안료, 유기 또는 무기의 충전제, 중화제, 윤활제, 분해제, 금속 불활성화제, 오염 방지제, 향균제나 그 밖의 수지, 열가소성 엘라스토머 등의 공지된 첨가제를 발명의 효과가 손상되지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.
- <207> 비닐 방향족계 수지
- <208> 본 발명에서 이용되는 비닐 방향족계 수지는, 바람직하게는 하기 화학식 6으로 표시되는 구조단위 (6)을 갖는다.

화학식 6



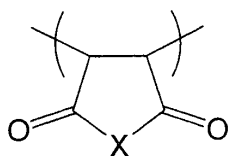
<209>

<210> [화학식 6 중, R^{10} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{11} 내지 R^{13} 은 각각독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 산소, 질소, 황 또는 규소를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기; 또는 극성기를 나타냄]

<211> 구조단위 (6)을 유도하는 단량체의 구체예로서는, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-트리플루오로메틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-히드록시스티렌, p-클로로스티렌, p-니트로스티렌, p-아미노스티렌, p-카르복시스티렌, p-페닐스티렌, p-tert-부톡시스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 어느 하나 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 단량체 중, 스티렌, α -메틸스티렌, p-히드록시스티렌을 단독으로/병용하여 이용하는 것이 바람직하다.

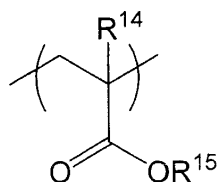
<212> 또한 비닐 방향족계 수지는, 하기 화학식 7로 표시되는 구조단위 (7) 및/또는 하기 화학식 8로 표시되는 구조단위 (8)을 바람직하게 갖는다.

화학식 7



<213>

화학식 8



<214>

<215> [화학식 7 중, X는 산소 원자 또는 치환기를 갖는 질소 원자이고, 화학식 8 중, R^{15} 는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 30의 탄화수소기이고, 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 있고, R^{14} 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄]

<216> 비닐 방향족계 수지는, 구조단위 (7)과 구조단위 (8)의 양쪽을 포함하는 구조일 수도 있고, 구조단위 (7)과 구조단위 (8) 중 어느 한쪽만이 포함되는 구조일 수도 있다. 또한 구조단위 (7)의 산 무수물 구조 또는 이미드 구조는 가수분해하여 디카르복실산 구조나 아미드산 구조로 되어 있을 수도 있다.

<217> 구조단위 (7)을 유도하는 단량체의 구체예로서는, 무수 말레산, 말레이미드, N-페닐말레이미드 등의 N-치환 말레이미드류, 말레산 및 그의 유도체, 푸마르산 및 그의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 어느 하나 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 단량체 중, 무수 말레산, N-페닐말레이미드가

내열성과 환상 올레핀계 수지층과의 밀착성의 면에서 바람직하게 이용된다.

- <218> 구조단위 (8)을 유도하는 단량체의 구체예로서는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산메틸 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르, (메트)아크릴산아미드 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 어느 하나 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 단량체 중, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산메틸이 내열성과 환상 올레핀계 수지층과의 밀착성의 면에서 바람직하게 이용된다.
- <219> 본 발명에 있어서, 비닐 방향족계 수지 중의 구조단위 (6)과 구조단위 (7) 및/또는 구조단위 (8)의 사용비율은, 통상 중량비로는 구조단위 (6):[구조단위 (7)+구조단위 (8)]=100:0 내지 50:50, 바람직하게는 98:2 내지 60:40, 보다 바람직하게는 95:5 내지 70:30이다. 사용비율이 상기 범위에 있음으로써 유리 전이 온도의 조정, 위상차 발현성의 조정, 공압출 성형성의 확보, 환상 올레핀계 수지층과의 밀착성의 확보가 가능해진다.
- <220> 구조단위 (7), 구조단위 (8) 외에도, 필요에 따라 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔, 이소프렌, (메트)아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 아세트산 비닐, 염화비닐 등의 그 밖의 단량체도 공중합 성분으로서 포함되어 있을 수도 있다.
- <221> 본 발명에 이용되는 비닐 방향족계 수지는, 30℃의 클로로벤젠 용액(농도 0.5 g/dL) 속에서 측정한 대수 점도(η)가, 0.1 내지 3.0 dL/g인 것이 바람직하다. 또한, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 M_w 가 통상 30,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 40,000 내지 800,000, 보다 바람직하게는 50,000 내지 500,000이다. 분자량이 너무 작으면, 얻어지는 필름 등의 성형품의 강도가 낮아지는 경우가 있다. 분자량이 너무 크면, 용액 점도가 너무 높아져서 본 발명에 이용하는 수지 조성물의 생산성이나 가공성이 악화하는 경우가 있다.
- <222> 또한, 비닐 방향족계 수지의 분자량 분포(M_w/M_n)는, 통상 1.0 내지 10, 바람직하게는 1.2 내지 5.0, 보다 바람직하게는 1.2 내지 4.0이다.
- <223> 본 발명에 이용되는 비닐 방향족계 수지는, 구조단위 (6), (7), (8)을 유도하는 상기 단량체를, 적당한 중합 개시제의 존재 하에서 중합 반응시키는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는, 라디칼 중합 개시제, 음이온 중합 촉매, 배위 중합 촉매, 양이온 중합 촉매 등을 이용하는 것이 바람직하고, 라디칼 중합 개시제를 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- <224> 중합 반응에 이용되는 라디칼 개시제로서는, 자유 라디칼을 발생시키는 공지된 유기 과산화물, 또는 아조비스계의 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 또한, 다관능 개시제 또는 수소 방출 반응을 일으키기 쉬운 개시제는, 얻어지는 스티렌계 공중합체의 선형상성이 저하될 우려가 있기 때문에, 바람직하지 않다.
- <225> 유기 과산화물로서는, 디아세틸퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 디이소부티로일퍼옥사이드, 디(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, 디(3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드, 디옥타노일퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드, 디스테아로일퍼옥사이드, 비스{4-(m -톨루오일)벤조일}퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드류;
- <226> 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드, 메틸시클로헥사논퍼옥사이드, 아세틸아세톤퍼옥사이드 등의 케톤퍼옥사이드류;
- <227> 과산화수소, t -부틸하이드로퍼옥사이드, α -쿠멘하이드로퍼옥사이드, p -멘탄하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, t -헥실하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드류;
- <228> 디- t -부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디라우틸퍼옥사이드, α, α' -비스(t -부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-비스(t -부틸퍼옥시)헥산, t -부틸쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t -부틸퍼옥시)헥신-3 등의 디알킬퍼옥사이드류;
- <229> t -부틸퍼옥시아세테이트, t -부틸퍼옥시피발레이트, t -헥실퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, 1-시클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t -헥실퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t -부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t -부틸퍼옥시이소부티레이트, t -부틸퍼옥시말레에이트, t -부틸퍼옥시 3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t -부틸퍼옥시라우레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(m -톨루오일퍼옥시)헥산, α, α' -비스(네오데카노일퍼옥시)디이소프로필벤젠, 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트, 1-시클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시네오데카노에이트, t -헥실퍼옥시네오데카노에이트, t -부틸퍼옥시네오데카노에이트, t -부틸퍼옥시벤조에이트, t -헥실퍼옥시벤조에이트,

비스(t-부틸퍼옥시)이소프탈레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시 m-톨루오일벤조에이트, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논 등의 퍼옥시에스테르류;

- <230> 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로도데칸, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, n-부틸 4,4-비스(t-부틸퍼옥시)피발레이트, 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판 등의 퍼옥시케탈류;
- <231> t-헥실퍼옥시이소프로필모노카르보네이트, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카르보네이트, t-부틸퍼옥시 2-에틸헥실모노카르보네이트, t-부틸퍼옥시알릴모노카르보네이트 등의 퍼옥시모노카르보네이트류;
- <232> 디-sec-부틸퍼옥시디카르보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에톡시에틸퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카르보네이트, 디-2-메톡시부틸퍼옥시디카르보네이트, 디(3-메틸-3-메톡시부틸)퍼옥시디카르보네이트 등의 퍼옥시디카르보네이트류;
- <233> 기타, t-부틸트리메틸실릴퍼옥사이드 등을 들 수 있지만, 본 발명에 이용되는 유기 과산화물은 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.
- <234> 아조비스계 라디칼 중합 개시제로서는, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-{1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸}프로피온아미드], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-{2-(1-히드록시부틸)}프로피온아미드], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)-프로피온아미드], 2,2'-아조비스[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로피온아미드], 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 2,2'-아조비스(N-시클로헥실-2-메틸프로피온아미드), 2,2'-아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디술페이트·디하이드레이트, 2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라히드로피리미딘-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-{1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일}프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸-프로피온아미드], 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드)독심, 디메틸 2,2'-아조비스부티레이트, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄) 등을 들 수 있지만, 본 발명에 이용되는 아조비스계 라디칼 중합 개시제는 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.
- <235> 이들 라디칼 개시제의 사용량은, 비닐 방향족계 수지를 유도하는 단량체 전량 100 몰% 중, 통상 0.01 내지 5 몰%, 바람직하게는 0.03 내지 3 몰%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2 몰%이다.
- <236> 또한, 상기 비닐 방향족계 수지를 유도하는 단량체의 중합 반응에는, 촉매가 이용될 수도 있다. 이 촉매는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 공지된 음이온 중합 촉매, 배위 중합 촉매, 양이온 중합 촉매 등을 들 수 있다.
- <237> 상기 비닐 방향족계 수지를 유도하는 단량체의 중합 반응은, 상기 중합 개시제나 촉매의 존재 하에서, 괴상 중합법, 용액 중합법, 침전 중합법, 유화 중합법, 현탁 중합법 또는 괴상-현탁 중합법 등의 종래 공지된 방법으로 공중합시킴으로써 행해진다.
- <238> 용액 중합을 실시할 때에 사용하는 용제로서는, 상기 단량체 및 중합체를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 시클로헥산 등의 탄화수소계 용제, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용제, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용제가 바람직하다. 용제의 사용량은, 상기 단량체 전량에 대하여 0 내지 3배(중량비)의 양인 것이 바람직하다.
- <239> 중합 반응 시간은, 통상 1 내지 30시간, 바람직하게는 3 내지 20시간이고, 중합 반응 온도는, 사용하는 라디칼 개시제의 종류에 의존하기 때문에, 특별히 한정되지 않지만, 통상 40 내지 180℃, 바람직하게는 50 내지 120℃이다.
- <240> 비닐 방향족계 수지의 유리 전이 온도(TgB)는, 열 안정성 및 공압출 성형성을 확보하기 위해서 110 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 120 내지 170℃이다. 본 발명에서 이용하는 비닐 방향족계 수지 필름은, 전술한 바와 같은 비닐 방향족계 수지를 포함하는 수지 조성물로 형성되어 있을 수도 있다. 수지 조성물에는, 비닐 방향족계 수지 외에, 필요에 따라 산화 방지제, 열 안정제, 광 안정제, 위상차조정제, 자외선 흡수제, 대전 방지제,

분산제, 가공성 향상제, 염소 포착제, 난연제, 결정화 핵제, 블록킹 방지제, 방담제, 이형제, 안료, 유기 또는 무기의 충전제, 중화제, 윤활제, 분해제, 금속 불활성화제, 오염 방지제, 항균제나 그 밖의 수지, 열가소성 엘라스토머 등의 공지된 첨가제를 발명의 효과가 손상되지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.

<241> 또한, 노바 케미컬즈 제조의 다이라크 D332, 다이라크 D232, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교 제조의 류렉스 A14, 류렉스 A15, CHI MEI 제조의 PN-177 등의 시판 수지도 본 발명의 비닐 방향족계 수지로서 바람직하게 사용할 수 있다.

<242> 원반 필름을 얻는 공정

<243> 환상 올레핀계 수지층(A층)과, 비닐 방향족계 수지층(B층)이 적층된 원반 필름을 얻는 방법은, 공압출에 의한 적층 제막이다. 구체적으로는, 공압출 T 다이법, 공압출 인플레이션법, 공압출 라미네이션법 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 A층/B층의 2층으로 이루어지는 적층 광학 필름, A층/B층/A층의 3층으로 이루어지는 적층 광학 필름, 및 B층/A층/B층의 3층으로 이루어지는 적층 광학 필름이, 제조 효율, 강도의 확보, 광학 특성, 위상차 제어 측면에서 바람직하게 이용된다. 2층으로 이루어지는 적층 광학 필름은 광학 특성(투명성), 위상차 제어에서 보다 바람직하고, 3층으로 이루어지는 적층 광학 필름은 필름의 휘어짐을 방지하고, 또한 역학 강도를 얻는 데에 있어서 보다 바람직하다.

<244> 공압출법에서의 압출 온도는, 수지가 압출 제막에 적합한 용융 점도가 되도록 적절하게 선택되는데, A층, B층 모두 바람직하게는 200 내지 350℃, 보다 바람직하게는 230 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 240 내지 280℃이다. 또한 A층의 압출 온도와 B층의 압출 온도의 온도차는, 양 수지가 T 다이 내 또는 피드 블록 내에서 접촉했을 때에, 온도 변화에 의해서 용융 점도가 과도하게 변화하여, 성형성이 악화하지 않도록, 바람직하게는 50℃ 이내, 보다 바람직하게는 30℃ 이내, 더욱 바람직하게는 20℃ 이내이다. A층과 B층을 구성하는 수지의 용융 점도의 차는, 성형성, 특히 각 층의 두께의 균일성을 확보하기 위해서, 바람직하게는 5배 이내, 보다 바람직하게는 3배 이내, 더욱 바람직하게는 2배 이내이다.

<245> 본 발명에서 이용하는 환상 올레핀계 수지와 비닐 방향족계 수지는, 상호의 밀착성이 우수하기 때문에, 필름층 사이에 접착층, 점착층을 설치하거나, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 프라이머 처리 등의 역접착 처리를 실시하거나 할 필요가 없다. 공압출에 의한 열융착에 의해, A층과 B층이 직접 접한 상태에서 충분한 밀착 강도를 얻을 수 있다. 또한 연신 처리를 한 후에도, A층과 B층의 밀착성은 양호하게 유지된다.

<246> 얻어지는 원반 필름은, 폭 방향, 길이 방향 모두 두께가 균일한 것이 바람직하다. 두께 변동은, 얻어지는 적층 광학 필름의 위상차 변동의 원인이 되어, 액정 표시 장치에 조립했을 때의 표시의 균일성을 손상시키게 된다. 따라서, 두께 변동을 발생시키는 원인이 되는 다이 라인(T 다이 립(die lip)의 흠집 등에 기인하는 길이 방향의 줄 무늬), 크로스 마크(길이 방향에서의 주기적인 두께 변동) 등은 적은 것이 바람직하다. 또한 점 형상의 결점으로서 휘점이나 광 누설 등의 표시 불량을 초래하는 겔, 이물 등도 적은 것이 바람직하다. 이들은, 예를 들면 중합체 필터를 갖는 압출기의 사용, 용융 수지의 체류 시간 최적화, 기어 펌프의 맥동의 감소, T 다이립의 연마나 표면 처리, 전사 롤, 박리 롤의 평활화, 표면 처리 등에 의해 억제할 수 있다. 원반 필름에서의 각 층의 두께 분포는, 바람직하게는 $\pm 10\%$ 이내, 보다 바람직하게는 $\pm 5\%$ 이내, 특히 바람직하게는 $\pm 2\%$ 이내이다.

<247> 연신 공정

<248> 위상차 필름으로서의 기능을 갖는 본 발명의 적층 광학 필름은, 상기 원반 필름을 연신 처리함으로써 제조할 수 있다. 적층 광학 필름을 연신하는 방법은 종래 공지된 방법이 적용될 수 있는데, 필름 길이 방향에 대하여 직행 방향, 즉 폭 방향으로 일축 연신하는 것이 바람직하게 이용된다. 구체적으로는, 텐터를 이용하여 폭 방향으로 일축 연신하는 방법이 바람직하다. 그렇게 함으로써 본 발명의 우수한 위상차 특성을 발현할 수 있다.

<249> 본 발명의 제조 방법에서의 연신 공정에서, 연신 온도는 환상 올레핀계 수지의 $T_g(T_gA)$ 와, 비닐 방향족계 수지의 $T_g(T_gB)$ 에 기초하여 결정하는 것이 위상차를 조정하는 데에 있어서 바람직하다. 구체적으로는, (T_gA 와 T_gB 에서 낮은 쪽의 값)-10(℃) 내지 (T_gA 와 T_gB 에서 높은 쪽의 값)+30(℃)의 범위, 바람직하게는 (T_gA 와 T_gB 에서 낮은 쪽의 값)-5(℃) 내지 (T_gA 와 T_gB 에서 높은 쪽의 값)+20(℃)의 범위이다.

<250> 또한, T_gA 와 T_gB 의 관계는, 하기 수학적 iv를 만족시키는 것이 바람직하다.

<251> <수학적 iv>

- <252> $|TgA-TgB| \leq 20(^{\circ}C)$
- <253> 상기 수학적 식 iv의 값은, 더욱 바람직하게는 $|TgA-TgB| \leq 15(^{\circ}C)$, 보다 바람직하게는 $|TgA-TgB| \leq 12(^{\circ}C)$, 특히 바람직하게는 $|TgA-TgB| \leq 10(^{\circ}C)$ 이다.
- <254> 연신 온도, TgA 및 TgB를 상기 범위로 함으로써, A층 및 B층 각각의 위상차를 연신에 의해서 동시에 제어할 수가 있어, 적층 광학 필름의 목적으로 하는 특성(수학적 식 i, 수학적 식 ii, 수학적 식 iii 및 수학적 식 v로 표시되는 특성 등)을 용이하게 얻을 수 있다. 그에 따라, 콘트라스트비가 높고, 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트가 작은 액정 표시 장치를 실현할 수 있다. 추가로, 고온에서의 내구성이 우수한 적층 광학 필름을 얻을 수 있다.
- <255> 또한, TgA 및 TgB는, 모두 $110^{\circ}C$ 이상인 것이 바람직하고, 열 안정성 및 연신 가공성을 확보하기 위해서, 더욱 바람직하게는 110 내지 $200^{\circ}C$, 특히 바람직하게는 120 내지 $170^{\circ}C$ 이다.
- <256> 본 발명의 제조 방법에서는, 연신 배율은, 통상 1.1 내지 10 배, 바람직하게는 1.2 내지 7 배, 더욱 바람직하게는 1.3 배 내지 5 배이다. 특히 필름 길이 방향에 대하여 직행 방향으로 일축 연신하는 가로 일축 연신으로 1.3 내지 5 배로 바람직하게 연신된다. 가로 일축 연신함으로써, 본 발명의 적층 광학 필름은 광축(면 내의 최대 굴절률 방향)이 필름 길이 방향에 대하여 직행 방향으로 되기 때문에, 적층 광학 필름과 편광자를 물 투 물로 접착하는 것이 가능하게 되어 생산성이 향상된다. 연신 배율을 상기 범위로 함으로써, 위상차 필름의 광축, 위상차 값, NZ계수, 또는 이들의 필름면 내에서의 분포를 바람직하게 제어할 수가 있어, 콘트라스트비가 높고, 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트가 작고, 또한 균일한 화면 표시가 가능한 액정 표시 장치를 실현할 수 있다.
- <257> [적층 광학 필름]
- <258> 본 발명의 적층 광학 필름은, 상기 A층과 B층이 직접 접하여 적층하여 이루어진다. A층과 B층을 적층하는 방법 으로서는, 상술한 공압출법 외에, 드라이 라미네이션 등의 필름 라미네이션 성형 방법, 기재 수지 필름에 대하여 수지 용액을 코팅하는 코팅 성형 방법 등의 공지된 방법을 적절하게 이용할 수가 있는데, 제조 효율 등 측면 에서, 공압출법이 가장 바람직하다.
- <259> 적층 광학 필름의 길이 방향의 길이는, 바람직하게는 50 m 이상이고, 100 m 이상인 것이 보다 바람직하다. 이러한 긴 필름은, 통상 필름 롤로서 취급된다. 또한 필름의 폭은 바람직하게는 1000 mm 이상, 더욱 바람직하게는 1500 mm 이상, 특히 바람직하게는 2000 mm 이상이다.
- <260> 본 발명의 적층 광학 필름은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 필름 두께가 통상 10 내지 $400 \mu m$, 바람직하게는 20 내지 $300 \mu m$, 특히 바람직하게는 20 내지 $200 \mu m$ 인 것이 취급성이나 광축과 위상차 값의 조정상 바람직하다.
- <261> 또한 두께의 변동이 적은 쪽이 위상차 값의 변동이 적어져, 표시 품질의 균일성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 적층 광학 필름의 두께 변동의 범위는 평균치 $\pm 10\%$ 이내, 바람직하게는 평균치 $\pm 5\%$ 이내, 보다 바람직하게는 평균치 $\pm 2\%$ 이내이다.
- <262> 또한, 본 발명의 적층 광학 필름은, 미연신의 필름일 수도 있고 연신한 필름일 수도 있지만, 수학적 식 i 내지 iii 및 바람직하게는 수학적 식 v에 기재된 특성을 만족시키기 위해서, 연신한 필름인 것이 바람직하다.
- <263> 본 발명의 적층 광학 필름은, 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법에 의해 형성하는 것이 특히 바람직하다.
- <264> 적층 광학 필름의 광학 특성
- <265> 본 발명의 적층 광학 필름은, 적층 광학 필름으로서의 위상차의 측정치가, 하기 수학적 식 i 내지 iii의 특성을 전부 만족시키고 있는 것을 특징으로 한다.
- <266> <수학적 식 i>
- <267> $R450 \leq R550 \leq R650$
- <268> <수학적 식 ii>
- <269> $1.0 \leq R650/R550 \leq 1.2$

- <270> <수학식 iii>
- <271> $70\text{ nm} \leq R550 \leq 150\text{ nm}$
- <272> [상기 수학식 i 내지 iii 중, R450, R550, R650은, 순서대로, 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 적층 광학 필름의 면내 위상차를 나타냄]
- <273> 상기 i 및 ii는 위상차의 파장 분산성을 나타내고 있고, 상기 i은 장파장이 될수록 면내 위상차가 큰, 이른바 역파장 분산성을 갖는 것을 나타내고 있다. 이것은, 적층 광학 필름을 통과한 광의 편광 상태가 파장에 따라 서로 다른 것을 방지하여, 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트량을 작게 하는 데에 있어서 필요한 특성이다. 상기 ii의 값은 역파장 분산성의 정도를 나타낸다. 컬러 시프트량을 감소시켜서 양호한 시야각 보상을 행하기 위해서는 이 값이 큰 쪽이 바람직하고, 바람직하게는 1.01 내지 1.18, 보다 바람직하게는 1.02 내지 1.18이다. 상기 iii은 필름면내 위상차의 양을 나타낸다. VA 모드의 액정 표시 장치용의 위상차 필름으로서, A 플레이트와 C 플레이트를 조합시킨 보상 방식이 유효하다고 알려져 있고, 이때 A 플레이트로서 유효하게 기능하는 면내 위상차는 iii에 나타낸 범위에서, 바람직하게는 75 nm 내지 145 nm, 보다 바람직하게는 75 nm 내지 140 nm이다. 상기 iii을 만족시킴으로써 양호한 콘트라스트비가 얻어지고, 추가로 상기 i 및 ii를 만족시킴으로써 컬러 시프트를 감소시킬 수 있어, 경사 방향으로부터 관찰했을 때 콘트라스트비가 한층 더 향상되는 것에 기여한다.
- <274> 또한 표시 품위의 균일성을 얻기 위해서는, 필름의 폭 방향, 길이 방향 모두, 장소에 따른 위상차의 변동이 적은 쪽이 바람직하다. 상기 ii의 R650/R550의 변동의 범위는, 바람직하게는 ± 0.04 이내, 보다 바람직하게는 ± 0.03 이내, 특히 바람직하게는 ± 0.02 이내이다. 상기 iii의 R550의 변동의 범위는, 바람직하게는 $\pm 7\text{ nm}$ 이내, 보다 바람직하게는 $\pm 5\text{ nm}$ 이내, 특히 바람직하게는 $\pm 3\text{ nm}$ 이내이다.
- <275> 마찬가지로 표시 품위의 균일성을 얻기 위해서는, 장소에 따른 광축의 변동도 적은 쪽이 바람직하고, 필름 길이 방향에 직교하는 필름 폭 방향을 기준으로 하면, 바람직하게는 $\pm 2^\circ$ 이내, 보다 바람직하게는 $\pm 1^\circ$ 이내, 더욱 바람직하게는 $\pm 0.7^\circ$ 이내, 특히 바람직하게는 $\pm 0.5^\circ$ 이내이다.
- <276> 또한, 본 발명의 적층 광학 필름은, 하기 수학식 v를 만족시키는 것이 바람직하다.
- <277> <수학식 v>
- <278> $1.0 \leq NZ \leq 3.0$
- <279> [상기 수학식 v 중, NZ는 $NZ = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 로 표시되는 계수이고, 파장 550 nm에서의 값이며, 여기서, n_x 는 적층 광학 필름면 내에서의 최대 굴절률, n_y 는 적층 광학 필름면 내에서 n_x 에 직교하는 방향의 굴절률, n_z 는 n_x 및 n_y 에 대하여 직교하는 적층 광학 필름 두께 방향의 굴절률을 나타내며, 다만 적층 광학 필름의 평균 굴절률을 N_{ave} 라 하면, $N_{ave} = (n_x + n_y + n_z) / 3$ 으로 표시되고, N_{ave} 는 적층 광학 필름 중에서 A층과 B층의, 각각의 평균 굴절률을 두께 비에 의해서 가중 평균한 값임]
- <280> 상기 v는 NZ 계수라고 불리는 수치이고, 적층 광학 필름의 면내 위상차와 두께 방향 위상차의 균형을 나타낸 수치이다. NZ 계수를 산출하기 위해서는, 적층 광학 필름의 면내 위상차와 경사 방향 위상차(통상, 지상측 경사로 극각 40° 로부터 입사했을 때의 값)을 측정하고, 필름 합계 두께 및 필름 평균 굴절률을 이용하여 수치 계산함으로써, n_x , n_y , n_z 가 구해지고, 그것으로부터 $NZ = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 로서 결정된다. 그러나, 본 발명의 적층 광학 필름의 경우, A층과 B층의 평균 굴절률이 서로 다르기 때문에, N_{ave} 를 직접 측정하여 구할 수는 없다.
- <281> 그래서 본 발명에 있어서는, 적층 광학 필름의 평균 굴절률 N_{ave} 를 편의적으로, A층과 B층의 각각의 평균 굴절률을 두께 비에 의해서 가중 평균한 값으로 하고 있다. 즉, A층의 평균 굴절률을 N_{aveA} , 두께를 $dA(\mu\text{m})$, B층의 평균 굴절률을 N_{aveB} , 두께를 $dB(\mu\text{m})$ 로 했을 때, $N_{ave} = (dA \times N_{aveA} + dB \times N_{aveB}) / (dA + dB)$ 로서 n_x , n_y , n_z 를 수치 계산하여 NZ를 결정한다.
- <282> 각 층의 두께 dA , dB 는 각 층을 박리하여 각각의 층의 두께를 접촉식 마이크로미터로 측정하거나, 적층 광학 필름의 단면을 현미경 관찰하거나, 공지된 비접촉식 측정법, 예를 들면 광간섭식 막 두께 측정 장치를 이용하여 측정된다. 그중에서도 측정 정밀도가 좋은 것, 비파괴인 것, 온 라인, 오프 라인 어느 것에 있어서도 측정할 수 있는 점에서 광간섭식 막 두께 측정이 바람직하다.
- <283> 또한, A층 및/또는 B층이 각각 2층 이상 있는 경우, 예를 들면 A층/B층/A층과 같이 3층 구성의 경우, dA 는 2층

이상의 A층의 두께를 합계한 값, dB는 2층 이상의 B층의 두께를 합계한 값이다.

- <284> NZ 계수는 1에 가까운 쪽이 포지티브 A 플레이트에 가깝게 되어, VA 액정의 보상 방식인 A 플레이트와 C 플레이트를 조합시킨 보상 방식에 합치하여, 콘트라스트비가 좋아지기 때문에 바람직하다. 바람직하게는 1.0 내지 2.5이고, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 2.0이다. 또한, NZ 계수가 1 미만인 필름은 역과장 분산성을 갖지 않는다.
- <285> 각 층의 광학 특성(면내 위상차)
- <286> 본 발명의 적층 광학 필름을 구성하는 A층과 B층은, 각각 바람직한 위상차 값 및 위상차 과장 분산성을 갖는다. 다만, 적층한 상태에서는 A층과 B층 각각 단독의 위상차를 측정할 수는 없기 때문에, 적층 광학 필름으로부터 A층과 B층을 박리하여 따로따로 위상차를 측정하거나, A층과 B층을 구성하는 중합체 각각의 위상차 과장 분산성과 적층 광학 필름의 위상차 과장 분산성으로부터 A층과 B층의 위상차 값을 산출하거나, A층만의 필름과 B층만의 필름을 적층 광학 필름과 동일 조건으로 연신하고, 따로따로 위상차를 측정함으로써, 각 층의 특성을 확인할 수 있다. 과장 450 nm, 550 nm에서의 A층의 면내 위상차를 R450A, R550A로 하고, 과장 450 nm, 550 nm에서의 B층의 면내 위상차를 R450B, R550B로 하면, 각 층은 하기 조건 vi 내지 x를 만족시키도록 조정된다.
- <287> [수학식 vi]
- <288> $R450A/R550A \leq 1.04$
- <289> [수학식 vii]
- <290> $200 \text{ nm} \leq R550A \leq 400 \text{ nm}$
- <291> [수학식 viii]
- <292> $1.04 < R450B/R550B$
- <293> [수학식 ix]
- <294> $100 \text{ nm} \leq R550B \leq 300 \text{ nm}$
- <295> [수학식 x]
- <296> $R550A > R550B$
- <297> A층과 B층이 상기 수학식 vi 내지 x를 만족시킴으로써, 적층 광학 필름으로서 상기 수학식 i 내지 iii을 만족시켜, 액정 표시 장치를 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트를 감소시키고, 동시에 콘트라스트비를 향상시키는 것이 가능해진다. 또한, A층과 B층은 고유 복굴절의 음과 양이 서로 다르기 때문에, 적층 광학 필름으로서 A층과 B층을 동시에 연신한 경우, A층과 B층의 최대 굴절률 방향은 서로 직교한다. 그 때문에 서로 면내 위상차를 상쇄하게 되어, 적층 광학 필름의 면내 위상차 R550은 R550A-R550B로 표시된다. 상기 수학식 x로부터, 적층 광학 필름의 광축은 필름 길이 방향과 직교하는 방향이 되고, 편광자와의 롤 투 롤 접착이 가능해져, 편광판의 생산성이 향상된다.
- <298> 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법을 이용하여, 상술한 연신 온도 및 연신 배율로 필름 폭 방향으로 연신함으로써, 각 층은 1회의 연신 처리로 상기 수학식 vi 내지 x를 만족시킬 수 있고, 동시에 적층 광학 필름 전체로서 상기 수학식 i 내지 iii을 만족시킬 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 적층 광학 필름의 제조 방법은 매우 생산성이 우수하다.
- <299> 상기 수학식 vi 및 viii은, 각 층의 위상차의 과장 분산성을 나타낸다. A층의 R450A/R550A는 B층의 R450B/R550B보다도 작고, A층의 과장 분산성은 과장마다 그다지 변하지 않는 편평한 과장 분산이나, 과장이 커짐에 따라 위상차가 커지는 역과장 분산이다. 이에 비하여 B층의 과장 분산성은 A층에 비하여 과장이 커짐에 따라 위상차가 작아지는, 이른바 정 과장 분산이다. A층과 B층이 이 특성을 만족시킴으로써, A층과 B층에서 위상차를 상쇄한 때에 적층 광학 필름이 상기 수학식 i 및 ii의 특성을 만족시킨다.
- <300> 또한, A층 및/또는 B층이 각각 2층 이상 있는 경우, 예를 들면 A층/B층/A층과 같이 3층 구성의 경우, R450A, R550A는 2층 이상의 A층의 위상차를 합계한 값, R450B, R550B는 2층 이상의 B층의 위상차를 합계한 값이다.
- <301> 또한 A층, B층 모두 장소에 따른 위상차의 변동이 적은 쪽이 표시 품위의 균일성을 얻는 데에 있어서 바람직하다. vi 및 viii의 변동의 범위는, 바람직하게는 ± 0.03 이내, 더욱 바람직하게는 ± 0.02 이내, 특히 바람직하

게는 ± 0.01 이내이다. vii 및 ix로 표시되는 R550A 및 R550B의 변동의 범위는, 바람직하게는 ± 7 nm 이내, 더욱 바람직하게는 ± 5 nm 이내, 특히 바람직하게는 ± 3 nm 이내이다.

<302> 또한 장소에 따른 각 층의 광축 변동도 적은 쪽이 표시 품위의 균일성을 얻기 위해서는 바람직하다. A층의 광축은, 필름 폭 방향을 기준으로 하면, 바람직하게는 ± 2 도 이내, 보다 바람직하게는 ± 1 도 이내, 더욱 바람직하게는 ± 0.7 도 이내, 특히 바람직하게는 ± 0.5 도 이내이다. B층의 광축은, 필름 길이 방향을 기준으로 하면, 바람직하게는 ± 2 도 이내, 보다 바람직하게는 ± 1 도 이내, 더욱 바람직하게는 ± 0.7 도 이내, 특히 바람직하게는 ± 0.5 도 이내이다.

<303> 또한 표시 품위의 균일성을 얻기 위해서는, A층, B층 모두 장소에 따른 두께 변동이 적은 쪽이 위상차의 변동이 적어져 바람직하다. dA, dB의 변동 범위는, 적층 광학 필름 전체의 두께 변동의 범위와 같이, 각각 평균치 $\pm 10\%$ 이내, 바람직하게는 평균치 $\pm 5\%$ 이내, 보다 바람직하게는 평균치 $\pm 2\%$ 이내이다.

<304> A층과 B층의 두께 비율은, 각 층 및 적층 광학 필름 전체의 광학 특성이 바람직한 범위에 있으면 특별히 제한은 없지만, 위상차를 제어하는 데에 있어서, 구체적으로는 1회의 가로 연신 처리로 소정 위상차를 발현시키기 위해서, 바람직하게는 A층의 두께 비율은 적층 광학 필름 전체의 20 내지 90%, 보다 바람직하게는 30 내지 80%, 더욱 바람직하게는 40 내지 80%이다. (A층 및/또는 B층이 각각 2층 이상 존재하는 경우에는 각 층의 두께를 합계하여, 전체 A층의 적층 광학 필름 전체에 대한 두께 비율로 나타냄)

<305> 마찬가지로 표시 품위의 균일성을 얻기 위해서는 장소에 따른 NZ의 변동은 적은 쪽이 바람직하다. NZ의 변동 범위는 평균치 ± 0.3 이내, 바람직하게는 평균치 ± 0.2 이내, 더욱 바람직하게는 평균치 ± 0.1 이내이다.

<306> 또한, 본 발명의 적층 광학 필름의 NZ 계수가 상기 수학적 식 v를 만족시키기 위해서는, 적층 광학 필름을 구성하는 A층과 B층에는 각각 바람직한 NZ 계수의 범위가 있다. 다만 적층한 상태에서는 A층과 B층 각각 단독의 NZ 계수를 구할 수는 없기 때문에, 적층 광학 필름으로부터 A층과 B층을 박리하여 따로따로 위상차를 측정하여 NZ 계수를 구하거나, A층만의 필름과 B층만의 필름을 적층 광학 필름과 동일 조건으로 연신하고, 따로따로 위상차를 측정하여 각 층의 대략적인 NZ 계수를 구한다는 방법을 취한다. A층의 NZ 계수를 NZA, B층의 NZ 계수를 NZB로 하면, 하기 수학적 식 xi 및 xii를 만족시키도록 조정된다.

<307> [수학적 식 xi]

<308> $1.0 \leq NZA \leq 1.7$

<309> [수학적 식 xii]

<310> $-1.0 \leq NZB \leq 0$

<311> [상기 수학적 식 xi 중, NZA는 $NZA = (nxA - nzA) / (nxA - nyA)$ 로 표시되는 계수이고, 파장 550 nm에서의 값이다. 여기서, nxA는 A층의 면 내에서의 최대 굴절률, nyA는 A층의 면 내에서 nxA에 직교하는 방향의 굴절률, nzA는 nxA 및 nyA에 대하여 직교하는 A층의 두께 방향의 굴절률을 나타내고, $N_{aveA} = (nxA + nyA + nzA) / 3$ 이다. 상기 수학적 식 xii 중, NZB는 $NZB = (nxB - nzB) / (nxB - nyB)$ 로 표시되는 계수이고, 파장 550 nm에서의 값이다. 여기서, nxB는 B층의 면 내에서의 최대 굴절률, nyB는 B층의 면 내에서 nyB에 직교하는 방향의 굴절률, nzB는 nxB 및 nyB에 대하여 직교하는 B층의 두께 방향의 굴절률을 나타내고, $N_{aveB} = (nxB + nyB + nzB) / 3$ 임]

<312> 상기 수학적 식 xi은, 환상 올레핀계 수지층을 가로 연신했을 때에 발현하는 위상차에 상당하고, nxA는 연신 방향, 즉 필름 폭 방향, nyA는 연신 방향과 직교, 즉 필름 길이 방향이다. 굴절률 타원체에 있어서는 일반적으로 포지티브 A 플레이트라고 불린다. 상기 수학적 식 xii는, 비닐 방향족계 수지층을 가로 연신했을 때에 발현하는 위상차에 상당하고, nxB는 연신 방향과 직교, 즉 필름 길이 방향, nyB는 연신 방향, 즉 필름 폭 방향이다. 굴절률 타원체에 있어서는 일반적으로 네가티브 A 플레이트라고 불린다. 적층 광학 필름의 NZ는 NZA 및 NZB로부터 단순 계산으로 구할 수는 없고, 푸앵카레 구 표시에 의한 A층에서의 편광 상태의 변화와 B층에서의 편광 상태의 변화의 결과로서 관련지어진다.

<313> NZA와 NZB에는 바람직한 범위가 있고, $(NZA + NZB) / 2 = 0.1$ 내지 0.8인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $(NZA + NZB) / 2 = 0.2$ 내지 0.8, 더욱 바람직하게는 $(NZA + NZB) / 2 = 0.3$ 내지 0.7이다. NZA와 NZB가 이 범위를 만족시킴으로써, 적층 광학 필름은 어느 방향으로부터 보아도 역과장 분산성이 발현하고 있어, 어느 방향으로부터 보아도 각 층의 광축 어긋남에 의해서 소정 위상차가 얻어지지 않게 되는 문제는 발생하지 않고, 컬러 시프트 감소에 의한 패널 특성의 향상으로 이어진다. 또한 NZA는 작은 쪽이 패널 특성 향상으로 이어지고, 바람직하게는

1.0 내지 1.6, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.5이다. 동시에 NZB는 큰 쪽이 패널 특성 향상으로 이어지고, 바람직하게는 -0.6 내지 0, 더욱 바람직하게는 -0.5 내지 0이다. 각 층의 NZ 계수를 상기 범위로 함으로써 경사 방향으로부터 관측했을 때에도 소정의 위상차를 가질 수 있어, 액정 표시 장치의 경사 시야각에서의 컬러 시프트를 감소시키고, 동시에 콘트라스트비를 향상시키는 것이 가능해진다.

<314> 또한 표시 품질의 균일성을 얻기 위해서는, NZA, NZB 모두 장소에 따른 변동이 적은 쪽이 바람직하다. NZA, NZB의 변동 범위는, 바람직하게는 각각 평균치 ± 0.2 이내, 더욱 바람직하게는 평균치 ± 0.1 이내이다.

<315> [편광판]

<316> 본 발명의 편광판은, 위상차 필름으로서의 기능을 갖는 본 발명의 적층 광학 필름을 적어도 한쪽 면에 갖는 것으로서, 편광자(편광막)의 적어도 한쪽 면에 상기 본 발명의 적층 광학 필름을 적층한 구성인 것이 바람직하다. 본 발명의 편광판을 구성하는 편광자로서는, 예를 들면 폴리비닐알코올(PVA)이나 PVA의 일부를 포말화한 중합체 등을 포함하는 필름에, 요오드나 2색성 염료 등을 포함하는 2색성 물질에 의한 염색 처리, 연신 처리, 가교 처리 등을 적당한 순서나 방법으로 실시하여 얻어지는 필름으로서, 자연광을 입사시키면 직선 편광이 되어 투과되는 것이다. 특히, 광이 투과율이 높고, 편광도가 우수한 것이 바람직하게 이용된다.

<317> 편광판을 구성하는 편광자의 두께는, 일반적으로 5 내지 80 μm 의 것이 바람직하게 사용되지만, 본 발명에서는 이것에 한정되지 않는다. 또한, 편광자로서는, 상기 PVA계 필름 외에, 같은 특성을 발현하는 것이면 다른 것을 사용할 수도 있다. 예를 들면, 환상 올레핀계 수지를 포함하는 필름에, 염색 처리, 연신 처리, 가교 처리 등을 적당한 순서나 방법으로 실시한 것일 수도 있고, 2색성 물질의 용액을 코팅하고 배향시킨 것일 수도 있고, 와이 어 그리드형의 편광자일 수도 있다.

<318> 통상, 편광판은 편광자와, 위상차 필름과, 보호 필름으로 구성되는데, 본 발명에서는, 편광판을 구성하는 위상차 필름으로서, 적층 광학 필름을 편광자의 적어도 한쪽 면에 접착제 또는 점착제를 통해 접합하여 이용한다. 적층 광학 필름은 A층측에서 편광자와 접합되어 있을 수도 있고, B층측에서 편광자와 접합되어 있을 수도 있다. 이러한 편광판은, 위상차 필름이 내열성, 내습성, 내약품성 등의 성상(性狀)이 우수하여, 보호 필름으로서도 충분한 기능을 갖기 때문에, 편광자 상에 위상차 필름으로서의 기능을 갖는 본 발명의 적층 광학 필름이 적층된 면에는, 별도 보호 필름이 적층되어 있지 않아도 된다. 본 발명의 편광판이, 편광자의 한쪽 면에만 위상차 필름으로서의 기능을 갖는 본 발명의 적층 광학 필름이 적층된 구성인 경우에는, 편광자의 다른 한쪽 면은, 예를 들면 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 환상 올레핀계 수지 필름, 아크릴계 수지 필름 등의 공지된 보호 필름이 적층되어 있을 수도 있다.

<319> 본 발명의 적층 광학 필름과 편광자의 접합, 보호 필름과 편광자의 접합은, 각 층을 감압 접착제, 열 경화 접착제, 광 경화성 접착제 등의 공지된 접착제나 점착제를 통해 접착함으로써 바람직하게 제조할 수 있다. 점착제, 접착제로서는, 투명성이 우수한 것이 바람직하고, 구체적으로는, 천연 고무, 합성 고무, 아세트산 비닐/염화비닐 공중합체, 폴리비닐에테르, 폴리비닐알코올, 아크릴계 수지, 변성 폴리올레핀계 수지 등의 점착제; 수산기, 아미노기 등의 관능기를 갖는 상기 수지 등에 이소시아네이트기 함유 화합물 등의 경화제를 첨가한 경화형 점착제; 폴리우레탄계의 드라이 라미네이트용 점착제; 합성 고무계 점착제; 에폭시계 점착제 등을 들 수 있다.

<320> 또한, 본 발명의 편광판은, 반사 방지층 및 방현층 중에서 선택되는 1종 이상의 층을 추가로 갖는 것이 바람직하고, 편광자와는 반대측의 보호 필름면의 외측에 설치하는 것이 바람직하다.

<321> 이들 층은, 열경화성 수지 조성물 또는 광 경화성 수지 조성물을 그라비아 코팅, 다이 코팅, 슬롯 코팅 등 공지된 도공 방법으로 도공하고, 필요에 따라 건조시킨 후, 경화하여 형성할 수 있다. 이들 층은, 보호 필름 상에 직접 설치할 수도 있고, 기재 필름을 이용하여 그 위에 설치하고, 상기 기재 필름을 보호 필름에 접합시킴으로써 형성할 수도 있다. 또한, 보호 필름 또는 기재 필름을 편광자에 접합하기 전에 상기 층을 형성할 수도 있고, 편광자에 접합한 후에 상기 층을 형성할 수도 있다.

<322> 반사 방지층은 통상, 저굴절률층을 포함하고, 또한 반사 방지 성능을 높이기 위해서, 저굴절률층과 고굴절률층의 적층 구조를 갖고 있을 수도 있고, 또한 추가로 내찰상성을 확보하기 위해서 하드 코팅층을 가질 수도 있다. 적층순은, 보호 필름에 가까운 측으로부터, 바람직하게는 하드 코팅층/고굴절률층/저굴절률층의 순서대로 적층된다. 또한 필요에 따라, 저굴절률층과 고굴절률층의 사이, 또는 하드 코팅층과 고굴절률층의 사이에 중굴절률층을 가질 수도 있다. 이들 층은, 스퍼터링이나 증착 등에 의해 형성할 수도 있는데, 바람직하게는 상술한 바와 같은 경화성 조성물의 도공에 의해 형성된다.

<323> 저굴절률층 및 고굴절률층을 형성하기 위한 조성물로서는, 공지된 경화성 조성물을 들 수 있다. 예를 들면, 결

합제 수지로서, 에폭시계 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 알키드계 수지, 시아네이트계 수지, 아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 실록산 수지 등을 1종 이상 함유하고, 또한 저굴절률층 형성용 조성물은 불소 함유 화합물을 함유하고, 고굴절률층 형성용 조성물은 고굴절률의 무기 입자, 예를 들면 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 세리아, 스칸디아, 불화 마그네슘 등 금속 산화물 입자를 함유한다.

<324> 저굴절률층 및 고굴절률층의 굴절률 및 두께는 공지된 범위에서 이용되는데, 반사 방지 효과를 높이기 위해서, 저굴절률층의 굴절률(25℃, 파장 589 nm에서의 평균 굴절률)은, 1.45 이하인 것이 바람직하고, 저굴절률층의 두께는 50 내지 300 nm인 것이 바람직하다. 또한, 고굴절률층의 굴절률(25℃, 파장 589 nm에서의 평균 굴절률)은, 저굴절률층의 굴절률보다 0.05 이상 큰 굴절률인 것이 바람직하고, 두께는 50 내지 10,000 nm인 것이 바람직하다.

<325> 하드 코팅층의 구성 재료에 관해서는 공지된 재료를 사용할 수 있다. 이러한 재료로서는, 실록산 수지, 아크릴 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지 등의 1종 이상을 들 수 있어, 금속 산화물 등의 무기 입자가 포함되어 있을 수도 있다. 또한, 하드 코팅층은, 후술하는 방현층으로서의 효과를 갖는 것일 수도 있다.

<326> 또한, 하드 코팅층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 2 내지 10 μm로 하는 것이 바람직하다.

<327> 방현층으로서, 통상 층 표면에 요철을 가짐으로써 방현성을 발현하는 층이 이용되고, 표면의 중심선 평균 조도가 0.1 내지 1.0 μm인 층이 바람직하다. 상기 방현층을 형성하기 위한 조성물로서는, 유기 입자 및/또는 무기 입자를 함유하는 경화성 조성물이 바람직하게 이용된다. 경화성 조성물에 이용되는 결합제 수지로서는, 상술한 반사 방지막의 형성에 이용되는 경화성 조성물의 결합제 수지를 사용할 수 있다. 바람직한 방현성으로서, 상기 층의 헤이즈(Haze)가 5 내지 65%이고, 전체 광선 투과율이 80 내지 98%이다.

<328> [액정 표시 장치]

<329> 본 발명의 액정 표시 장치는, 상기 본 발명의 편광판을 갖는 것이고, 바람직하게는 상기 본 발명의 편광판을 갖는다. 본 발명의 액정 표시 장치는, 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 콘트라스트비가 높고, 화면을 경사 방향으로부터 보았을 때의 컬러 시프트량이 작고, 또한 광학 불균일이 작은 적층 광학 필름 또는 편광판을 갖기 때문에, 균일한 표시가 가능함과 동시에 혹독한 환경 하에서의 장기간 사용에도 견딜 수 있는 내구성이 우수하고, 외광이 비침이 적다.

실시예

<330> 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 「부」 및 「%」는 특별한 언급이 없는 한, 「중량부」 및 「중량%」를 의미한다. 또한, 실온은 25℃이다.

<331> 이하의 실시예, 비교예에 있어서, 각종 측정 및 평가는 이하와 같이 하여 행하였다.

<332> [중합 반응물]

<333> 알루미늄 제조 용기 중에 칭량한 중합 반응 용액을 넣고, 300℃로 가열한 핫 플레이트로 항온이 될 때까지 가열하여, 잔류 단량체 및 용매를 제거한 후, 잔류한 중합체 중량을 측정하고, 이론 상의 중합체 생성량과의 비로부터 반응률을 구하였다.

<334> [수소 첨가율]

<335> 핵 자기 공명 분광계(NMR)는 브루커(Bruker)사 제조 AVANCE500을 이용하고, 측정 용매는 d-클로로포름으로 하여 ¹H-NMR을 측정하였다. 5.1 내지 5.8 ppm의 비닐렌기, 3.7 ppm의 메톡시기, 0.6 내지 2.8 ppm의 지방족 양성자의 적분치로부터 단량체의 조성을 산출한 후, 수소 첨가율을 산출하였다.

<336> [유리 전이 온도(Tg)]

<337> 시차 주사 열량계(세이코 인스트루먼츠사 제조, 상품명: DSC6200)을 이용하여, 일본 공업 규격 K7121에 따라 승온 속도 20℃/분의 조건으로 측정하였다.

<338> [중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)]

<339> 겔 투과 크로마토그래피(도소(주) 제조 HLC-8220GPC, 칼럼: 도소(주) 제조 가드 칼럼 H_{XL}-H, TSK gel G7000H_{XL},

TSK gel GMH_{XL} 2개, TSK gel G2000H_{XL}을 순차 연결, 용매: 테트라히드로푸란, 유속: 1 mL/분, 샘플 농도: 0.7 내지 0.8 중량%, 주입량: 70 μ L, 측정 온도: 40℃로 하고, 검출기: RI(40℃), 표준 물질: 도소(주) 제조 TSK 스텐다드 폴리스티렌을 이용하여, 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를 측정하였다. 또한, 상기 Mn은 수 평균 분자량이다.

<340> [대수 점도]

<341> 우벨로데형 점도계를 이용하여, 클로로벤젠 중, 시료 농도 0.5 g/dL, 온도 30℃로 하여 대수 점도를 측정하였다.

<342> [두께]

<343> 적층 광학 필름의 단면을 광학 현미경으로 관찰하여 측정하였다. 단면이 현미경 관찰에 적합하지 않은 경우, 단면 부분을 에폭시 수지에 포매(包埋)하고, 야마토 고무끼(주) 제조 마이크로톰 RV-240을 이용하여 슬라이스하고, 단면을 명확하게 한 뒤에 광학 현미경으로 관찰하여 측정하였다.

<344> [위상차]

<345> 자동 복굴절계(오지 게이소꾸 기키(주) 제조, KOBRA-21ADH)를 이용하여 측정하였다. 파장 478.8 nm, 546.0 nm, 629.3 nm, 747.3 nm에서의 실측치를 코시의 식으로 회귀 계산함으로써 파장 450 nm, 550 nm, 650 nm에서의 필름면내 위상차 R450, R550, R650을 구하였다. 필름면내 위상차와 지상축 경사로 극각 40도로부터의 경사 방향 위상차, 필름 두께 및 필름 평균 굴절률로부터 NZ 계수를 구하였다.

<346> [단체 투과율, 편광도]

<347> 닛본 분코우(주) 제조 V-7300을 이용하여, 편광관의 단체 투과율 및 편광도를 측정하였다.

<348> [액정 표시 장치의 콘트라스트비 등 측정]

<349> ELDIM(주) 제조의 「EZ Contrast-XL88」를 이용하여, 액정 패널의 휘도, 시야각, 콘트라스트비 및 컬러 시프트를 조도 1lx 이하의 암실에서 측정하였다.

<350> [적층 광학 필름층 간의 밀착성]

<351> 적층 광학 필름을 양면 테이프를 유리판에 접착하고, 각 층 사이에 커터날을 넣어 박리시키는 방법으로 밀착성을 확인하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

<352> A: 커터날이 층 사이에 들어가지 않고, 박리도 하지 않는다.

<353> B: 커터날이 층 사이에 들어가서, 박리 개소를 형성할 수 있지만, 연속적으로 박리하지 않는다.

<354> C: 커터날이 층 사이에 들어가고, 그의 박리 개소로부터 연속적으로 박리한다.

<355> [반사 방지층, 방현층의 밀착성]

<356> 셀로판 테이프(「CT24」, 니치반(주) 제조)를 이용하여, JIS-D0202에 기재된 방법으로 바둑판 눈금 박리 시험을 실시하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

<357> A: 잔존 매스수가 100 매스 중, 100 매스.

<358> B: 잔존 매스수가 100 매스 중, 90 매스 이상.

<359> C: 잔존 매스수가 100 매스 중, 90 매스 미만.

<360> [환경 시험(위상차 변화)]

<361> 제조한 적층 광학 필름에 관해서는, 건열 시험으로서 95℃에서 500시간, 습열 시험으로서 85℃, 상대 습도 85%에서 500 시간, 히트 쇼크 시험으로서 -40℃에서 30분과 85℃에서 30분의 왕래를 1 사이클로 하여 200 사이클의 3개의 조건 하에 수행되고, 전후에 면내 위상차의 변화량(%)을 측정하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

<362> A: 위상차의 변화량이 3 조건 모두 $\pm 2\%$ 이내, 또한 외관의 변화 없음.

<363> B: 위상차의 변화량이 3 조건 모두 $\pm 3\%$ 이내, 또한 외관의 변화 없음.

<364> C: 위상차의 변화량이 어느 하나의 조건으로 $\pm 3\%$ 를 넘는다. 또는 육안으로 변형, 백화, 균열이나 층 간의 박

리 등 외관의 변화가 보인다.

[환경 시험(도막의 변화)]

반사 방지층, 방현층을 설치한 보호 필름에 관해서는, 상기 3 조건 하에 두고, 시험 전후에 상기 층의 외관 변화나 층 간 박리의 유무를 조사하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

A: 3 조건 모두 외관의 변화 없음.

B: 백화, 황변 등, 약간 색의 변화가 보인다.

C: 육안으로 변형, 균열이나 층 간의 박리 등, 분명한 외관의 변화가 보인다.

[반사율]

반사 방지층을 설치한 보호 필름(편광자와 접합하기 전, 또는 편광판으로부터 박리한 상태)의 반사 방지층이 없는 면을 흑색 스프레이로 도장하고, 분광 반사율 측정 장치(대형 시료실 적분구 부속 장치 150-0909를 내장한 분광 광도계 U-3410, 히타치 세이사꾸쇼(주) 제조)에 의해, 파장 380 내지 780 nm의 범위에서 반사율을 반사 방지층측에서 측정하여 평가하였다. 구체적으로는, 알루미늄의 증착막에서의 반사율을 기준(100%)으로 하여, 반사 방지용 적층체(반사 방지막)의 반사율을 380 내지 780 nm의 범위에서 측정하였다.

[헤이즈(담가) 및 전체 광선 투과율]

편광자와 접합하기 전, 또는 편광판으로부터 박리한 상태의 보호 필름에 대해서, 헤이즈미터 HZ-2(스가 시켄키(주) 제조)를 이용하여, JIS K7105에 기재된 방법에 의해 헤이즈 및 전체 광선 투과율을 측정하였다.

[합성에 1] 환상 올레핀계 수지 (A1)의 합성

8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 215부와, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 35부와, 1-헥센(분자량 조절제) 18부와, 톨루엔(개환 중합 반응용 용매) 750부를, 질소 치환한 반응 용기에 투입하고, 이 용액을 60℃로 가열하였다. 이어서, 반응 용기 내의 용액에, 중합 촉매로서 트리메틸알루미늄(1.5 몰/l)의 톨루엔 용액 0.62부와, t-부탄올 및 메탄올로 변성한 옥텟화텅스텐(t-부탄올:메탄올:텅스텐=0.35 몰:0.3 몰:1 몰)의 톨루엔 용액(농도 0.05 몰/l) 3.7부를 첨가하고, 이 용액을 80℃에서 3시간 가열 교반함으로써 개환 중합 반응시켜 개환 중합체 용액을 얻었다. 이 중합 반응에서의 중합 전환율은 97%이고, 얻어진 개환 중합체에 관해서는, 30℃의 클로로포름 중에서 측정한 대수 점도는 0.75 dl/g이었다.

이와 같이 하여 얻어진 개환 중합체 용액 1,000부를 오토클레이브에 투입하고, 이 개환 중합체 용액에, RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃을 0.12부 첨가하고, 수소 가스압 100 kg/cm², 반응 온도 165℃의 조건 하에서, 3시간 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, 이것을 건조시켜서, 수소 첨가 중합체(이하, 환상 올레핀계 수지 (A1))를 얻었다.

이와 같이 하여 얻어진 수지 A1에 대해서, 수소 첨가율은 99.9%, 유리 전이 온도는 125℃, 수 평균 분자량(Mn)은 32,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 137,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 4.29, 대수 점도는 0.69 dl/g이었다.

[합성에 2] 환상 올레핀계 수지 (A2)의 합성

테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 53부와, 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 46부와, 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]-데크-3,7-디엔 66부를 사용하고, 1-헥센(분자량 조절제)의 첨가량을 22부로 하고, 개환 중합 반응용 용매로서 톨루엔 대신에 시클로헥산을 사용한 것 이외에는, 합성에 1과 동일하게 하여 수소 첨가 중합체(이하, 환상 올레핀계 수지 (A2))를 얻었다.

얻어진 수지 A2에 대해서, 수소 첨가율은 99.9%, 유리 전이 온도(Tg)는 125℃, Mn은 30,000, Mw는 122,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 4.07, 대수 점도는 0.63 dl/g이었다.

[합성에 3] 비닐 방향족계 수지 (B1)의 합성

교반기, 응축기, 온도계를 구비한 유리제 플라스크에 스티렌 127.87 g(1.23 mol), 무수 말레산 13.33 g(0.136 mol), 용매로서 톨루엔 75 g, 및 라디칼 개시제로서 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴) 0.67 g(2.7 mmol)을 첨가하고, 90℃로 가열하여, 15시간 반응시켰다. 이 중합액의 일부를 취출하여, 반응물을 측정된 바

85%였다. 또한, 분자량을 측정한 바 $M_w=129,900$, $M_w/M_n=2.00$ 이었다.

- <383> 얻어진 중합 반응 용액을 테트라히드로푸란으로 희석하고, 대량의 메탄올 중에 응고시킴으로써 중합체를 회수·정제하고, 80℃의 진공 건조기로 2일간 건조시켰다. 얻어진 중합체의 분자량, 대수 점도를 각각 측정한 바 $M_w=131,910$ ($M_w/M_n=1.88$), 대수 점도 $\eta=0.44$ dL/g, 수율은 80%였다. NMR에 의해 구한 공중합 조성비는 투입 치대로였다. 얻어진 중합체는 스티렌-무수 말레산의 공중합체이고, 유리 전이 온도는 122℃였다. 이후, 얻어진 비닐 방향족계 공중합체(수지)를 B1로 한다.
- <384> [합성에 4] 비닐 방향족계 수지 (B4)의 합성
- <385> 교반기, 응축기, 온도계를 구비한 유리제 플라스크에 스티렌 145.6 g(1.40 mol), 용매로서 톨루엔 75 g, 및 라디칼 개시제로서 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴) 0.67 g(2.7 mmol)을 첨가하고, 90℃로 가열하여, 15시간 반응시켰다. 이 중합액의 일부를 취출하여 반응물을 측정할 바 93%였다.
- <386> 얻어진 중합 반응 용액을 테트라히드로푸란으로 희석하고, 대량의 메탄올 중에 응고시킴으로써 중합체를 회수·정제하고, 80℃의 진공 건조기로 2일간 건조시켰다. 얻어진 중합체의 분자량, 대수 점도를 각각 측정한 바 $M_w=168,300$ ($M_w/M_n=1.68$), 대수 점도 $\eta=0.42$ dL/g, 수율은 87%였다. 얻어진 중합체는 폴리스티렌이고 유리 전이 온도는 102℃였다. 이후, 얻어진 비닐 방향족계 공중합체(수지)를 B4로 한다.
- <387> [제조예 1] 수계 접착제의 제조
- <388> 반응 용기에 증류수 250부를 투입하고, 상기 반응 용기에 아크릴산부틸 90부와, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 8부와, 디비닐벤젠 2부와, 올레산 칼륨 0.1부를 첨가하고, 이것을 테플론(등록상표)제의 교반 날개에 의해 교반하여 분산 처리하였다. 상기 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 이 계를 50℃까지 승온하고, 과황산 칼륨 0.2부를 첨가하고 중합을 개시하였다. 2시간 경과 후, 과황산 칼륨 0.1부를 추가로 첨가하고, 이 계를 80℃까지 승온하고, 1시간에 걸쳐서 중합 반응을 계속시켜 중합체 분산액을 얻었다.
- <389> 이어서, 증발기를 이용하여, 고형분 농도가 70%가 될 때까지 이 중합체 분산액을 농축함으로써, 아크릴산 에스테르계 중합체의 수계 분산체를 포함하는 수계 접착제(극성기를 갖는 접착제)를 얻었다.
- <390> 이와 같이 하여 얻어진 수계 접착제를 구성하는 아크릴산 에스테르계 중합체에 관해서, GPC법에 의한 M_n 은 69,000, M_w 는 135,000이고, 30℃의 클로로포름 중에서 측정한 대수 점도는 1.2 dL/g이었다.
- <391> [제조예 2] 하드 코팅층용 도공액의 제조
- <392> 자외선을 차폐한 용기 중에서, 표면을 불포화기로 수식한 평균 입경 20 nm의 실리카 입자의 메틸에틸케톤/이소프로필 알코올 분산액을 86부(고형분으로서 30부), 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 65부, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 5부, MIBK 44부를 50℃에서 2시간 교반함으로써 균일한 용액의 하드 코팅층용 도공액을 얻었다. 이 도공액을 알루미늄 접시에 2 g 칭량한 후, 120에서의 핫 플레이트 상에서 1시간 건조하고, 칭량하여 고형분 함량을 구한 바, 50 중량%였다.
- <393> [제조예 3] 저굴절률층용 도공액의 제조
- <394> 내용적 2리터의 전자 교반기 부착 스테인리스제 오토클레이브를 질소 가스로 충분히 치환한 후, 아세트산 에틸 400 g, 퍼플루오로(프로필비닐에테르) 53.2 g, 에틸비닐에테르 36.1 g, 히드록시에틸비닐에테르 44.0 g, 과산화라우로일 1.00g, 아조기 함유 폴리디메틸실록산(VPS1001(상품명), 와코 준야꾸 고교(주) 제조) 6.0 g 및 비이온성 반응성 유화제(NE-30(상품명), 아사히 덴카 고교(주) 제조) 20.0 g을 투입하고, 드라이 아이스-메탄올로 -50℃까지 냉각한 후, 재차 질소 가스로 계 내의 산소를 제거하였다.
- <395> 이어서 헥사플루오로프로필렌 120.0 g을 투입하고, 승온을 개시하였다. 오토클레이브 내의 온도가 60℃에 도달한 시점에서의 압력은 5.3×10^5 Pa를 나타내었다. 그 후, 70℃에서 20시간 교반 하에서 반응을 계속하고, 압력이 1.7×10^5 Pa로 저하한 시점에 오토클레이브를 수냉하여, 반응을 정지시켰다. 실온에 달한 후, 미반응 단량체를 방출하여 오토클레이브를 개방하고, 고형분 농도 26.4%의 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액을 메탄올에 투입하여 중합체를 석출시킨 후, 메탄올로 세정하고, 50℃에서 진공 건조를 행하여 220 g의 수산기 함유 불소 함유 중합체를 얻었다.
- <396> 계속해서, 전자 교반기, 유리제 냉각관 및 온도계를 구비한 용량 1리터의 분리가능 플라스크에, 상기 수산기 함유 불소 함유 중합체를 50.0 g, 중합 금지제로서 2,6-디-*t*-부틸메틸페놀 0.01 g 및 메틸이소부틸케톤(MIBK) 370

g을 투입하고, 20℃에서 수산기 함유 불소 함유 중합체가 MIBK에 용해되고, 용액이 투명, 균일하게 될 때까지 교반을 행하였다.

<397> 이어서, 이 계에, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 15.1 g을 첨가하고, 용액이 균일하게 될 때까지 교반한 후, 디부틸주석디라우레이트 0.1 g을 첨가하여 반응을 개시하고, 계의 온도를 55 내지 65℃로 유지하여 5시간 교반을 계속함으로써, 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체의 MIBK 용액을 얻었다. 이 용액의 고형분 함량을 구한 바, 15.0 중량%였다.

<398> 상기 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체의 MIBK 용액을 507 g(고형분으로서 76 g), 표면을 불포화기로 수식한 평균 입경 45 nm의 실리카 입자의 메틸에틸케톤 분산액을 65.6 g(고형분으로서 21 g), 광중합 개시제로서 1-히드록시시클로헥실페닐케톤(이르가큐어 184, 시바·스페셜티·케미컬즈 제조) 3 g, 및 MIBK 1424.4 g을, 교반기를 부착한 유리제 분리가능 플라스크에 투입하고, 실온에서 1시간 교반하여 균일한 저굴절률층용 도공액을 얻었다. 이 도공액의 고형분 농도를 구한 바 5.0 중량%였다.

<399> [제조예 4] 방현층겸 하드 코팅층용 도공액의 제조

<400> 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(도아 고세이(주) 제조, 상품명「아로닉스 M-305」(비중 1.179)) 90.0부, 평균 입경 1.5 μm의 실리카 입자(도소·실리카(주) 제조, 상품명「납실 E-200」(비중 2.150)) 10.0 질량부, 및 광중합 개시제 1-히드록시시클로헥실페닐케톤(시바·스페셜티·케미컬즈(주) 제조, 상품명「이르가큐어 184」) 5.0 부를, 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 추가로, 혼합하여 고형분 농도 30 중량%의 도공액을 제조하였다.

<401> [제조예 1] 편광자의 제조

<402> 막 두께 120 μm의, 롤 형상의 폴리비닐알코올(이하, 「PVA」라고도 함)제 필름을, 요오드 농도가 0.03 중량%이고, 요오드화칼륨 농도가 0.5 중량%인 30℃ 수용액의 염색욕으로, 연속적으로 연신 배율 3배로 길이 방향으로 일축 연신(전 연신)한 후, 봉산 농도가 5 중량%이고, 요오드화칼륨 농도가 8 중량%인 수용액의 55℃의 가교욕 속에서, 또한 연신 배율 2배로 길이 방향으로 일축 연신(후 연신)하고, 건조 처리하여 권취 롤 형상의 편광자를 얻었다.

<403> [제조예 2] 광학 필름(네가티브 C 플레이트) 및 편광판의 제조

<404> 합성예 1에서 얻은 환상 올레핀계 수지 (A1)의 필름 롤(150 μm)을, 연신 온도 133℃, 연신 배율 1.6배로 세로 연신하고, 이어서 연신 온도 135℃, 연신 배율 2.4배로 텐터 가로 연신하여, 두께 68 μm의 연신 필름을 얻었다. 얻어진 연신 필름의 면내 위상차 R550=0 내지 2 nm이고, 평균 Rth=190 nm였다. (Rth는 두께 방향 위상차를 나타내는 지표 중의 하나이고, $\{(n_x+n_y)/2-n_z\} \times d$ 로 표시되고, n_x 는 광학 필름 측정점에서의 면내의 최대 굴절률, n_y 는 면 내에서 n_x 에 직교하는 방향의 굴절률, n_z 는 n_x 및 n_y 에 대하여 직교하는 연신 필름 두께 방향의 굴절률을 나타내고, d는 측정점에서의 필름 두께(nm)임)

<405> 이 필름을 제조예 1에서 얻은 편광자의 한쪽 면에 롤 형상의 필름을 정렬하도록 하고, 제조예 1에서 얻은 수계 접착제를 이용하여 양자를 연속적으로 접착하고, 편광자의 다른 한쪽 면에 비누화 처리된 80 μm 두께의 트리아세틸셀룰로오스(이하, 「TAC」라고도 함)제 필름을 농도 5%의 PVA 수용액을 포함하는 접착제를 이용하여 접착하여, 편광판 (P0)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율은 42.1%, 편광도는 99.9%였다.

<406> [실시예 1]

<407> <적층 광학 필름 (F1)의 제조>

<408> 환상 올레핀계 수지 (A1) 펠릿과, 비닐 방향족계 수지 (B1) 펠릿을, 각각 건조 공기를 송풍하는 열풍 건조기를 이용하여 100℃에서 5시간 건조하였다. 이들 펠릿을, 65 mmφ 스크류 및 50 mmφ 스크류를 갖는 2계열의 용융 압출 성형기를 이용하여, 용융 수지 온도 260℃, T 다이립 개구폭 600 mm의 조건으로 공압출 성형함으로써, A1층(150 μm)/B1층(140 μm)의 구성의 미연신 적층 광학 필름 롤을 얻었다.

<409> 이 적층 광학 필름 롤을, 연신 온도 128℃, 연신 배율 2.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 148 μm의 적층 광학 필름 (F1)을 얻었다. 얻어진 적층 광학 필름의 면내 위상차 R450=79 nm, R550=90 nm, R650=96 nm이고, NZ=1.65였다. 이 적층 광학 필름의 밀착성을 확인한 바, 박리하지 않고 밀착성이 양호하였다. 또한 환경 시험의 결과, 3 조건 모두 위상차의 변화량은 ±2% 이내이고, 외관의 변화는 보이지 않았다.

<410> <편광판 (P1)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>

- <411> 얻어진 적층 광학 필름 (F1)을, 제조에 1에서 얻은 편광자의 한쪽 면에 물 형상의 필름을 정렬하도록 하고(편광자의 흡수축인 연신 방향과 적층 광학 필름의 연신 방향을 직교로 함), 비닐 방향족계 수지층이 편광자측에 면하도록 하고, 제조에 1에서 얻은 수계 접착제를 이용하여 양자를 연속적으로 접착하고, 편광자의 다른 한쪽 면에, 보호 필름으로서, 비누화 처리된 80 μm 두께의 TAC 필름을 농도 5%의 PVA 수용액을 포함하는 접착제를 이용하여 접착하여, 편광판 (P1)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 42.1% 및 99.9%였다.
- <412> 이 편광판의 특성을 평가하기 위해서, 삼성전자(주) 제조 액정 텔레비전(형번 LN40R81BD)의 액정 패널의 관찰자측의 전면 및 배면에 접착되어 있는 편광판 및 위상차 필름을 박리하고, 이 박리한 개소에, 제조에 2에서 얻은 네가티브 C 플레이트 편광판 (P0)을 배면에, 편광판 (P1)을 전면에, 각각 원래 접합되어 있던 편광판의 투과축과 동일하게 하여 아크릴계 투명 점착 필름을 이용하여 접합하였다. 이때 배면, 전면 모두 편광판의 위상차 필름(적층 광학 필름)이 액정 셀측이 되도록 접합하였다.
- <413> 이 편광판을 갖는 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5260, 최소치: 110으로 높은 수치이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.03$ 이었다.
- <414> [실시예 2]
- <415> <적층 광학 필름 (F2)의 제조>
- <416> 환상 올레핀계 수지 (A1)과 비닐 방향족계 수지 (B2)로서 노바 케미컬즈사 제조의 다이라크 D332(스티렌-무수 말레산 공중합체(무수 말레산 함유율 15%), Tg: 128 $^{\circ}\text{C}$)를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, A1층(150 μm)/B2층(120 μm)의 구성의 미연신 적층 광학 필름 롤을 얻었다. 이 적층 광학 필름 롤을, 연신 온도 130 $^{\circ}\text{C}$, 연신 배율 2.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 136 μm 의 적층 광학 필름 (F2)을 얻었다. 얻어진 적층 광학 필름의 면내 위상차 R450=82 nm, R550=92 nm, R650=98 nm이고, NZ=1.72였다. 이 적층 광학 필름의 밀착성을 확인한 바, 박리하지 않고 밀착성이 양호하였다. 또한 환경 시험의 결과, 3 조건 모두 위상차의 변화량은 $\pm 2\%$ 이내이고, 외관의 변화는 보이지 않았다.
- <417> <편광판 (P2)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>
- <418> 적층 광학 필름 (F1) 대신에 적층 광학 필름 (F2)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P2)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 42.0% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P2)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5110, 최소치: 100으로 높은 수치이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.04$ 였다.
- <419> <편광판 (P2')의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>
- <420> 편광자와 적층 광학 필름을 수계 접착제로 접합할 때, 환상 올레핀계 수지층이 편광자측에 면하도록 한 것 외에는 상기 편광판 (P2)와 동일하게 하여 편광판 (P2')를 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 42.0% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P2')를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5080, 최소치: 100으로 높은 수치이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.04$ 였다.
- <421> [실시예 3]
- <422> <적층 광학 필름 (F3)의 제조>
- <423> 환상 올레핀계 수지 (A1)와 비닐 방향족계 수지 (B3)로서 DIC(주) 제조 류렉스 A14(스티렌-메타크릴산 공중합체, Tg: 129 $^{\circ}\text{C}$)를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, A1층(150 μm)/B3층(110 μm)의 구성의 미연신 적층 광학 필름 롤을 얻었다. 이 적층 광학 필름 롤을, 연신 온도 130 $^{\circ}\text{C}$, 연신 배율 2.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 130 μm 의 적층 광학 필름 (F3)을 얻었다. 얻어진 적층 광학 필름의 면내 위상차 R450=81 nm, R550=91 nm, R650=96 nm이고, NZ=1.74였다. 이 적층 광학 필름의 밀착성을 확인한 바, 박리하지 않고 밀착성이 양호하였다. 또한 환경 시험의 결과, 3 조건 모두 위상차의 변화량은 $\pm 2\%$ 이내이고, 외관의 변화는 보이지

않았다.

<424> <편광판 (P3)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>

<425> 적층 광학 필름 (F1) 대신에 적층 광학 필름 (F3)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P3)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 42.0% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P3)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5050, 최소치: 100으로 높은 수치이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.04$ 였다.

<426> [실시예 4]

<427> <적층 광학 필름 (F4)의 제조>

<428> 적층 구성을 A1층(75 μm)/B3층(110 μm)/A1층(75 μm)의 3층 구성으로 한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 하여 미연신 적층 광학 필름 롤을 얻었다. 이 적층 광학 필름 롤을, 연신 온도 130℃, 연신 배율 2.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 130 μm 의 적층 광학 필름 (F4)를 얻었다. 얻어진 적층 광학 필름의 면내 위상차 R450=84 nm, R550=93 nm, R650=99 nm이고, NZ=1.82였다. 이 적층 광학 필름의 밀착성을 확인한 바, 박리하지 않고 밀착성이 양호하였다. 또한 환경 시험의 결과, 3 조건 모두 위상차의 변화량은 $\pm 2\%$ 이내이고, 외관의 변화는 보이지 않았다.

<429> <편광판 (P4)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>

<430> 적층 광학 필름 (F1) 대신에 적층 광학 필름 (F4)를 이용하여, 편광자에 면하는 측이(3층 적층을 위해 필연적으로) 환상 올레핀계 수지층이 되는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P4)를 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 41.9% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P4)를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 4890, 최소치: 90으로 높은 수치이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.05$ 였다.

<431> [실시예 5]

<432> <적층 광학 필름 (F5)의 제조>

<433> 환상 올레핀계 수지 (A2)와 비닐 방향족계 수지 (B2)로서 노바 케미컬즈 제조 다이라크 D332를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, A2층(150 μm)/B2층(130 μm)의 구성의 미연신 적층 광학 필름 롤을 얻었다. 이 적층 광학 필름 롤을, 연신 온도 130℃, 연신 배율 2.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 133 μm 의 적층 광학 필름 (F5)을 얻었다. 얻어진 적층 광학 필름의 면내 위상차 R450=82 nm, R550=91 nm, R650=96 nm이고, NZ=1.72였다. 이 적층 광학 필름의 밀착성을 확인한 바, 층 간에 일부 박리했는데 박리하는 도중에서 재료가 파괴되었다. 또 환경 시험의 결과, 3 조건 모두 위상차의 변화량은 $\pm 2\%$ 이내이고, 외관의 변화는 보이지 않았다.

<434> <편광판 (P5)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>

<435> 적층 광학 필름 (F1) 대신에 적층 광학 필름 (F5)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P5)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 42.0% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P5)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 4970, 최소치: 100으로 높은 수치이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.04$ 였다.

<436> [비교예 1]

<437> <광학 필름 (F6)의 제조>

<438> 환상 올레핀계 수지 (A1)을 단독으로 압출 성형함으로써, A1의 필름 롤(150 μm)을 얻었다. A1의 필름 롤을, 연신 온도 140℃, 연신 배율 3.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 55 μm 의 광학 필름 (F6)을 얻었다. 이 광학 필름의 면내 위상차 R450=121 nm, R550=120 nm, R650=119 nm이고, NZ=1.33이었다. 또한 환경 시험의 결과, 3 조건

모두 위상차의 변화량은 $\pm 2\%$ 이내이고, 외관의 변화는 보이지 않았다.

<439> <편광판 (P6)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>

<440> 적층 광학 필름 (F1) 대신에 광학 필름 (F6)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P6)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 41.8% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P6)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5160, 최소치: 85로 높은 수치이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.11$ 이었다. 광학 필름 F6이 역과장 분산성을 갖지 않기 때문에 $\Delta u'v'$ 값이 조금 커져, 컬러 시프트는 개량되지 않았다.

<441> [비교예 2]

<442> <적층 광학 필름 (F7)의 제조>

<443> 환상 올레핀계 수지 (A2)와 비닐 방향족계 수지 (B4)를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, A2층(130 μm)/B4층(130 μm)의 구성의 미연신 적층 광학 필름 롤을 얻었다. 이 적층 광학 필름 롤을, 연신 온도 130℃, 연신 배율 2.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 133 μm 의 적층 광학 필름 (F7)을 얻었다. 얻어진 적층 광학 필름의 면내 위상차 R450=258 nm, R550=255 nm, R650=252 nm이고, NZ=1.45였다. 이 적층 광학 필름의 밀착성을 확인한 바, 층 간에 용이하게 박리하였다. 또 환경 시험의 결과, 건열 시험에 있어서 위상차의 변화량이 5%를 초과하여, 습열 시험 및 히트 쇼크 시험에서 층 간에 박리하여 버렸다.

<444> <편광판 (P7)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>

<445> 적층 광학 필름 (F1) 대신에 적층 광학 필름 (F7)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P7)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 42.0% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P7)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5320, 최소치: 5로 되었다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.22$ 였다. 적층 광학 필름 (F7)에 이용한 비닐 방향족계 수지 (B4)의 유리 전이 온도가 낮아, 연실했을 때에 B4층이 소정의 위상차가 발현하지 않고, 적층 광학 필름이 바람직하지 않은 위상차를 갖고 있지 않기 때문에, 정면 콘트라스트비는 문제 없지만, 경사 방향의 콘트라스트비가 나쁘고, 컬러 시프트도 많다.

<446> [비교예 3]

<447> <적층 광학 필름 (F8)의 제조>

<448> 환상 올레핀계 수지 (A1)을 단독으로 압출 성형함으로써, A1의 필름 롤(150 μm)을 얻었다. A1의 필름 롤을, 연신 온도 130℃, 연신 배율 2.0배로 텐터 가로 연신하여, 두께 77 μm 의 광학 필름을 얻었다. 이 광학 필름의 면내 위상차 R450=263 nm, R550=260 nm, R650=257 nm이고, NZ=1.38이었다.

<449> 계속해서 PET 필름 상에 배향막용의 폴리이미드 용액을 와이어바로 도포하고, 80℃의 온풍으로 1분, 또한 100℃의 온풍으로 2분 건조한 후, 이 폴리이미드 배향막의 표면을 러빙 처리하였다. 이 배향막 상에 중합성 네마틱 액정 용액을 와이어바로 도포하고, 100℃에서 2분 건조시킨 후, 고압 수은등을 이용하여, 700 mJ/cm²로 UV 조사하여 중합성 네마틱 액정 화합물을 중합시켰다. PET 필름으로부터 이 액정 경화막을 박리하여 위상차를 측정한 바, R450=174 nm, R550=165 nm, R650=159 nm이고, NZ=1.02, 두께는 2 μm 였다.

<450> 얻어진 액정 경화막을 아크릴계 투명 점착 필름을 이용하여 상기 광학 필름 상에, 광축 방향(면내의 최대 굴절률 방향)이 서로 직교하도록 접합하여, 적층 광학 필름 (F8)을 얻었다. 얻어진 적층 광학 필름의 면내 위상차 R450=89 nm, R550=95 nm, R650=98 nm이고, NZ=3.80이었다. 또한 환경 시험의 결과, 3 조건에서의 위상차의 변화량은 최대 2.3%이고, 외관의 변화는 보이지 않았다.

<451> <편광판 (P8)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>

<452> 적층 광학 필름 (F1) 대신에 적층 광학 필름 (F8)을 이용하여, 액정 경화층이 편광자층에 면하도록 한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P8)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 41.9% 및 99.9%였다. 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P8)을 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 4900, 최소치: 15이고, 육

안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, $\Delta u'v'=0.15$ 였다. 액정 경화막을 적층한 F8은, 필름면내 위상차 R450, R550, R650은 역과장 분산성으로 되어 있어 문제 없지만, 경사 방향의 위상차 이상에 의해 NZ 계수가 바람직한 범위에 있지 않다. 따라서 정면 콘트라스트비는 문제 없지만, 경사 방향의 콘트라스트비가 나쁘고, 컬러 시프트도 많다.

[참고예]

액정 텔레비전에 미리 접합되어 있는 위상차 필름을 편광판으로부터 박리하고, 참조로서 상기 방법에 의해 환경 시험을 실시한 바, 3 조건에서의 위상차의 변화량은 최대 5%이고, 시험 샘플은 컬링하여 버렸다.

이상의 결과 중, 적층 광학 필름의 평가 결과를 하기 표 1에, 편광판 및 액정 표시 장치의 평가 결과 및 참조로서 상기 액정 텔레비전에서 편광판을 박리하기 전의 패널 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

		층 구성 ()는 연신 전 막 두께(μm)	No	R450 (nm)	R550 (nm)	R650 (nm)	R650/ R550	N Z 계수	밀착성	환경 시험 (위상차)
실 시 예	1	A1(150)/B1(140)	F1	79	90	96	1.07	1.65	A	A
	2	A1(150)/B2(120)	F2	82	92	98	1.06	1.72	A	A
	3	A1(150)/B3(110)	F3	81	91	96	1.06	1.74	A	A
	4	A1(75)/B3(110)/A1(75)	F4	84	93	99	1.06	1.82	A	A
	5	A2(150)/B2(130)	F5	82	91	96	1.06	1.72	B	A
비 교 예	1	A1(150)	F6	121	120	119	0.99	1.33	—	A
	2	A2(130)/B4(130)	F7	258	255	252	0.99	1.45	C	C
	3	A1(150)+액정 경화막	F8	89	95	98	1.03	3.80	—	B
참고예(액정 텔레비전)										C

B1: 스티렌-무수 말레인 공중합체, Tg=122°C
 B2: 스티렌-무수 말레인 공중합체, Tg=128°C
 B3: 스티렌-메타크릴산 공중합체, Tg=129°C
 B4: 폴리스티렌, Tg=102°C

표 2

		편광판					콘트라스트비 (전체 방향, 극각 0~80도)	컬러 시프트 (방위 45도, 극각 0~60도)
		No	적층 필름	보호 필름	투과율 (%)	편광 도(%)		
실 시 예	1	P1	F1	TAC	42.1	99.9	5260 ~ 110	0.03
	2	P2	F2	TAC	42.0	99.9	5110 ~ 100	0.04
		P2'	F2	TAC	42.0	99.9	5080 ~ 100	0.04
	3	P3	F3	TAC	42.0	99.9	5050 ~ 100	0.04
	4	P4	F4	TAC	41.9	99.9	4890 ~ 90	0.05
	5	P5	F5	TAC	42.0	99.9	4970 ~ 100	0.04
비 교 예	1	P6	F6	TAC	41.8	99.9	5160 ~ 85	0.11
	2	P7	F7	TAC	42.0	99.9	5320 ~ 5	0.22
	3	P8	F8	TAC	41.9	99.9	4900 ~ 15	0.15
참고예(박리 전)							4750 ~ 80	0.09

[실시예 6]

- <459> <반사 방지층부 편광판 (P1-1)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>
- <460> 실시예 1에서 이용한 보호 필름과 동일한 TAC 필름의 한쪽 면에, 제조예 2에서 제조한 하드 코팅층 도공액을 와이어바로 도포하고, 80℃에서 2분 건조시킨 후, 고압 수은등을 이용하여, 600 mJ/cm²로 UV 조사하여 중합시켜, 두께 4 μm의 경화막을 제조하였다. 하드 코팅층이 형성된 면에, 또한 제조예 3에서 제조한 저굴절률층용 도공액을 와이어바로 도포하고, 80℃에서 2분 건조시킨 후, 고압 수은등을 이용하여, 600 mJ/cm²로 UV 조사하여 중합시켜, 두께 100 nm의 경화막을 형성하여, 반사 방지층부 보호 필름을 얻었다. 얻어진 보호 필름의 반사율을 측정한 바 380 내지 780 nm에서 2.4% 이하로서, 반사 방지 효과가 있는 것을 확인하였다. 또한, 헤이즈는 0.5%, 전체 광선 투과율은 94.2%였다. 또한 반사 방지층의 밀착성은 우수하고, 환경 시험의 결과, 3 조건 모두, 반사 방지층에 기인하는 외관의 변화나 층의 박리는 보이지 않았다.
- <461> 실시예 1에 있어서, 보호 필름으로서 상기 반사 방지층부 보호 필름을 이용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 편광판 (P1-1)을 얻었다. 얻어진 편광판 (P1-1)을 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5210, 최소치: 105이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, Δu'v'=0.04였다. 또한, 흑 표시 시의 외광의 비침이 적어졌다.
- <462> [실시예 7]
- <463> <방현층 부착 편광판 (P1-2)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>
- <464> 실시예 1에서 이용한 보호 필름과 동일한 TAC 필름의 한쪽 면에, 제조예 4에서 제조한 방현층겸 하드 코팅층 도공액을 와이어바로 도포하고, 80℃에서 2분 건조시킨 후, 고압 수은등을 이용하여, 600 mJ/cm²로 UV 조사하여 중합시켜, 두께 4 μm의 경화막을 형성하여, 방현층 부착 보호 필름을 얻었다. 얻어진 보호 필름의 헤이즈는 25%, 전체 광선 투과율은 93.0%이고, 방현층을 형성한 면은 외광(형광등)의 번질거림이 억제되어 있었다. 또한 방현층의 밀착성은 우수하고, 환경 시험의 결과, 3 조건 모두, 방현층에 기인하는 외관의 변화나 층의 박리는 보이지 않았다.
- <465> 실시예 1에 있어서, 보호 필름으로서 상기 방현층 부착 보호 필름을 이용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 편광판 (P1-2)을 얻었다. 얻어진 편광판 (P1-2)을 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5200, 최소치: 105이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, Δu'v'=0.03이었다. 또한, 흑 표시 시의 외광의 비침, 번질거림이 적어졌다.
- <466> [실시예 8]
- <467> <방현층 부착 편광판 (P1-4)의 제조 및 액정 표시 장치의 평가>
- <468> 실시예 1에서 얻은 적층 광학 필름 (F1)을, 제조예 1에서 얻은 편광자의 한쪽 면에 물 형상의 필름을 정렬하도록 하여(편광자의 흡수축인 연신 방향과 적층 광학 필름의 연신 방향을 직교로 함), 비닐 방향족계 수지층이 편광자측에 면하도록 하여, 제조예 1에서 얻은 수계 접착제를 이용하여 양자를 연속적으로 접착하였다. 또한, 편광자의 다른 한쪽 면에는, 합성예 1에서 얻은 환상 올레핀계 수지 (A1)의 필름 롤(60 μm 두께)을 제조예 1에서 얻은 수계 접착제를 이용하여 양자를 연속적으로 접착하여, 편광판 (P1-3)을 얻었다. 얻어진 편광판의 단체 투과율 및 편광도를 조사한 바, 각각 42.3% 및 99.9%였다.
- <469> 이 편광판의 편광자 보호 필름인 환상 올레핀계 수지 필름면에, 제조예 4에서 제조한 방현층겸 하드 코팅층 도공액을 와이어바로 도포하고, 80℃에서 2분 건조시킨 후, 고압 수은등을 이용하여, 600 mJ/cm²로 UV 조사하여 중합시켜, 두께 5 μm의 경화막을 제조하여, 방현층 부착 편광판 (P1-4)를 얻었다. 방현층을 형성한 면은 외광(형광등)의 번질거림이 억제되어 있었다. 편광판으로부터 보호 필름을 박리하여, 방현층겸 하드 코팅층부 보호 필름으로서 평가를 행한 바, 헤이즈는 30%, 전체 광선 투과율은 93.3%였다. 또한 환경 시험의 결과, 3 조건 모두, 방현층에 기인하는 외관의 변화나 층의 박리는 보이지 않았다.
- <470> 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P1-4)를 이용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 텔레비전의 콘트라스트비를 측정한 바, 전체 방위, 극각 0 내지 80도의 범위에서 최대치: 5230, 최소치: 105이고, 육안으로 불균일은 관찰되지 않았다. 또한 흑 표시 상태로 방위각 45도에서, 극각 0 내지 60도에서의 컬러 시프트를 측정한 바, Δu'v'=0.03이었다. 또한, 흑 표시 시의 외광의 비침, 번질거림이 적어졌다.
- <471> 액정 텔레비전에 미리 접합되어 있는 편광판 표면의 방현층에 대해서, 기재인 보호 필름과 함께 박리하여 환경

시험을 실시한 바, 도막의 황변이 약간 보였다.

<472>

실시에 6 내지 8의 평가 결과 및 상기 액정 텔레비전에 미리 접합되어 있는 편광판의 평가 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

실시예	편광판	적층필름	보호 필름					콘트라스트 비 (전체 방향, 극각 0~80도)	컬러 시프트 (방위 45도, 극각 0~60도)
			기재 필름	레이즈 (%)	투과율 (%)	밀착성	환경 시험		
6	P1-1	F1	TAC	0.5	94.2	A	A	5210 ~ 105	0.04
7	P1-2	F1	TAC	25	93.0	A	A	5200 ~ 105	0.03
8	P1-4	F1	A1	30	93.3	A	A	5230 ~ 105	0.03
참고예(액정 텔레비전)							A B	4750 ~ 80	0.09

<473>

* 환경 시험: 환경 시험(도막의 변화)에 의해 평가했다.

산업이용 가능성

<474>

본 발명에 따른 적층 광학 필름 및 편광판은, 다양한 광학 부품에 사용할 수 있다. 예를 들면, 액정 텔레비전, 액정 모니터, 휴대 전화, 카 내비게이션, 휴대게임기, 디지털 정보 단말 등의 각종 액정 표시 장치, 액정 프로젝터, 전계 발광 표시 소자 또는 ITO 등의 투명 도전막을 설치하여 터치 패널 등에 사용할 수 있다. 또 광 디스크의 기록·재생 장치의 광학계에 사용되는 파장판, 카메라 등의 광학계에 사용되는 근적외 컷트 필름으로서도 유용하다.

专利名称(译)	用于制造层叠的光学膜，层叠的光学膜，偏振板的方法		
公开(公告)号	KR1020090056904A	公开(公告)日	2009-06-03
申请号	KR1020080119743	申请日	2008-11-28
[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	TANAKA KEI 다나까게이 ISOBE CHIKARA 이소베지까라		
发明人	다나까,게이 이소베,지까라		
IPC分类号	G02F1/13363 C08J5/18		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL LEE, SEOK JAE KIM, SEONG WAN		
优先权	2008057816 2008-03-07 JP 2008021666 2008-01-31 JP 2007311283 2007-11-30 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的还在于提供一种层叠光学膜，其中可以显示外部光的较少，并且其制造方法和使用该层叠光学膜的偏振片和液晶显示装置均匀显示色移量此外，当从倾斜方向观看液晶显示器时，从倾斜方向看屏幕的对比度很小。本发明的层叠光学薄膜的制造方法包括获得环状烯烃基树脂层和其中层压有乙烯基芳族树脂层的盘膜的方法，其通过共挤出方法揭示环烯烃树脂和乙烯基芳族树脂。通过层压和单轴拉伸的过程，所获得的盘膜沿膜长方向向直线方向延伸。环状烯烃树脂，乙烯基芳香族树脂，盘状膜，层叠光学膜，偏振片，液晶显示器。

